



**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS
GERAIS
DEPARTAMENTO DO CURSO DE QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA TECNOLÓGICA**

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DO EPICARPO DOS
FRUTOS DA MACAÚBA (*Acrocomia aculeata*) NA
REMOÇÃO DO METAL Pb (II) E DO CORANTE AZUL DE
METILENO PRESENTE EM SOLUÇÕES AQUOSAS**

Mayara Gimenes Garcia Suzuki

**Belo Horizonte (MG)
2020**



**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS
GERAIS
DEPARTAMENTO DO CURSO DE QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA TECNOLÓGICA**

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DO EPICARPO DOS FRUTOS DA
MACAÚBA (*Acrocomia aculeata*) NA REMOÇÃO DO METAL Pb
(II) E DO CORANTE AZUL DE METILENO PRESENTE EM
SOLUÇÕES AQUOSAS**

Mayara Gimenes Garcia Suzuki

Monografia apresentada ao Curso de Química
Tecnológica do CEFET-MG como parte das
exigências da disciplina Trabalho de Conclusão de
Curso II (TCC II)

Orientador: Prof^a. Dra. Adriana de Almeida Pinto
Bracarense

Coorientadora: Prof^a. Dra. Flávia Regina de
Amorim

Banca Examinadora

Prof^a. Dra. Adriana de Almeida Pinto Bracarense (Orientadora)

Prof^a. Dra. Renata Pereira Lopes

Prof^a. Dra. Flávia Augusta Guilherme Gonçalves Rezende

Monografia apresentada em 18 de Novembro de 2020

Belo Horizonte (MG)

2020

Deus e Meishu-Sama, portos seguros na minha vida e nesta caminhada.

Minha família, exemplo de amor e união.

AGRADECIMENTOS

A concretização desta jornada foi possível graças às pessoas que de forma direta ou indireta compartilharam deste sonho e contribuíram para minha formação. A Deus e ao Messias Meishu-Sama minha eterna gratidão pela vida, por toda proteção, por me guiarem e por serem minha âncora em todos os momentos durante esta caminhada. Aos meus pais, Laerte e Isabel, por acreditarem no meu potencial e fazerem do meu sonho o deles. Aos meus irmãos, Ivanete, Taynara, Thyago e Thales pelo apoio, cumplicidade e amizade. A minha família pela compreensão nos momentos em que estive ausente. A Professora Doutora Adriana Bracarense e a Professora Doutora Flávia Amorim por sempre me receberem com um sorriso no rosto, por me acalmarem nos momentos de angústia e principalmente por compartilharem seus ensinamentos e me instruírem da melhor forma. A Selma, por fazer da sua casa a minha. Aos amigos da vida, por tornarem esta caminhada mais leve. Aos amigos da Igreja Messiânica pelos estudos, conselhos e orações. Aos amigos do CEFET, em especial minha amiga Laíza pelos auxílios com os gráficos, e ao Grupo de Pesquisa Aplicada ao Desenvolvimento de Biossorvente pela companhia, motivação, confiança, ajuda nos laboratórios e nos estudos. Aos Professores do Departamento de Química pelos ensinamentos ministrados e aos técnicos de laboratório por não medirem esforços para a realização deste trabalho. Ao CEFET-MG por permitir que este sonho se tornasse realidade.

“Nós é que traçamos o nosso destino”
“A nobreza do homem está em sentir gratidão pelas
graças recebidas e gravá-las no seu coração”

Meishu-Sama

RESUMO

AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DO EPICARPO DOS FRUTOS DA MACAÚBA (*Acrocomia aculeata*) NA REMOÇÃO DO METAL Pb (II) E DO CORANTE AZUL DE METILENO PRESENTE EM SOLUÇÕES AQUOSAS

SUZUKI, M. G. G.; BRACARENSE, A. A. P.; AMORIM, F. R.

A biossorção é uma alternativa tecnológica que vem sendo estudada para remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos presentes em efluentes. Os poluentes orgânicos, como o corante azul de metileno e os inorgânicos, como os metais, são amplamente utilizados nas indústrias e quando não há o tratamento adequado dos efluentes produzidos por essas, a qualidade dos corpos receptores é comprometida. O objetivo deste trabalho foi avaliar o potencial das cascas (epicarpo) da macaúba (*Acrocomia aculeata*) como biossorvente na remoção do metal Pb (II) e do corante azul de metileno em soluções aquosas sintéticas. A biomassa obtida a partir das cascas deste fruto foi tratada para a obtenção de três biossorventes distintos, sendo um *in natura* e dois quimicamente modificados, com hidróxido de sódio e ácido cítrico. Estes biossorventes foram caracterizados por meio das análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Análise Termogravimétrica (TGA), Espectroscopia na região do Infravermelho (IR) e também determinou-se o potencial do Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}). Primeiramente, realizaram-se as análises exploratórias e constatou-se que as melhores condições foram desenvolvidas em pH 4,0 utilizando o biossorvente tratado com hidróxido de sódio (MOH) para remoção do corante azul de metileno e o biossorvente *in natura* (MIN) para a remoção do metal Pb (II). Em seguida, realizou-se o planejamento fatorial 2² em que determinou-se o melhor desempenho dos biossorventes em um tempo de reação de 120 min e na faixa granulométrica de 0,70-1,40 mm para o corante e 0,25-0,35 mm para o metal. Os estudos de equilíbrio e termoquímico foram realizados em diferentes temperaturas (15, 25 e 35 °C). Para o estudo de equilíbrio verificou-se comportamento favorável para o poluente azul de metileno e extremamente favorável para o íon Pb (II). O modelo de Freundlich ajustou-se aos dados do corante azul de metileno e o modelo de Langmuir aos dados do metal Pb (II), sugerindo para esse último uma biossorção em monocamada. Os estudos cinéticos conduzidos para o corante demonstraram ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem, porém quanto ao modelo difusional intrapartícula este ajuste não foi observado. Os parâmetros termodinâmicos demonstraram que ambos os processos de biossorção ocorrem de forma espontânea, prevalecendo a adsorção exotérmica e entropia positiva. Além disso, constatou-se que ambos os processos de biossorção estudados são regidos pela quimissorção, indicando alteração na natureza química dos biossorventes. Os resultados obtidos demonstraram que os biossorventes obtidos a partir de um resíduo agroindustrial, epicarpo dos frutos da macaúba, apresenta potencial na remoção do íon Pb (II) e do corante azul de metileno, uma vez que as taxas de remoção dos poluentes foram de 96% para o corante e de 100% para o metal nas concentrações de 100 ppm e 40 ppm, respectivamente.

Palavras-chave: Biossorção. Macaúba. Poluentes Orgânicos e Inorgânicos.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fórmula estrutural do corante Laranja de acridina (A) e fucsina ácida (B)	8
Figura 2 - Análise espectrofotométrica de uma amostra de um efluente têxtil frente à de um padrão	9
Figura 3 - Estrutura química do corante azul de metileno na forma catiônica	10
Figura 4. Características de corantes catiônicos	10
Figura 5 - Processos empregados para remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos em efluentes aquosos contaminados	13
Figura 6. Demonstração esquemática do processo de adsorção	14
Figura 7 - Gráfico de q_e versus C_e e suas respectivas isotermas	19
Figura 8 - Principais grupos funcionais presente na lignina	24
Figura 9 - Estrutura química da celulose	25
Figura 10 - Estrutura química da hemicelulose	25
Figura 11 - A) Palmeira da macaúba. B) Fruto da macaúba	27
Figura 12 - Fruto da Macaúba e suas respectivas partições	27
Figura 13 - Características das partes dos frutos da Macaúba	27
Figura 14 - MEV da superfície da casca de coco in natura (A), pré-tratado com HNO_3 (B) e pré-tratado com NaOH ampliada 1000 vezes	29
Figura 15 - Análise Termogravimétrica do bagaço de maçã	29
Figura 16 - Espectro de IR biossorventes Pistia stratiotes in natura (PN) quimicamente modificada com ácido cítrico (PM)	30
Figura 17 - Gráfico do pH_{PCZ} obtido utilizando o açaí in natura (A) e após tratamento básico (B)	32
Figura 18 - Representação esquemática do Espectrofotômetro na região do UV-vis	34
Figura 19 - Cascas do fruto da macaúba	36
Figura 20 - A) Biossorvente in natura, 0,70-1,40 mm e B) Biossorvente in natura, 0,25-0,35 mm	36
Figura 21 - Metodologia empregada para o preparo do biossorvente in natura	36
Figura 22 - Preparo do biossorvente tratado com NaOH 0,1 mol L^{-1}	37
Figura 23 - Preparo do biossorvente quimicamente modificado com ácido cítrico 1,2 mol L^{-1}	37
Figura 24 - A) Metalizador utilizado para inserir a amostra B) Equipamento utilizado para análise de MEV	38
Figura 25 - Determinação dos potenciais do ponto de carga zero dos biossorventes in natura, tratado com NaOH e quimicamente modificado com ácido cítrico	39
Figura 26 - Planejamento experimental para determinação do corante azul de metileno em pH 4,0	41
Figura 27 - Planejamento experimental para determinação do íon Pb (II) em pH 4,0	41
Figura 28 - Representação esquemática para a execução dos procedimentos: planejamento fatorial, isoterma e cinética de adsorção	42
Figura 29 - Micrografias da biomassa MIN na faixa granulométrica de 0,70-1,40 mm (A) e 0,25-0,35 mm (B) com aumento de 3500X obtida por meio da análise de Microscopia Eletrônica de Varredura	44

Figura 30. Micrografias da biomassa MAC na faixa granulométrica de 0,70-1,40 mm (C) e 0,25-0,35 mm (D) com aumento de 3500X obtida por meio da análise de Microscopia Eletrônica de Varredura _____	44
Figura 31. Micrografias da biomassa MOH na faixa granulométrica de 0,70-1,40 mm (E) e 0,25-0,35 mm (F) com aumento de 3500X obtida por meio da análise de Microscopia Eletrônica de Varredura _____	44
Figura 32 - Gráfico de TGA e DTA das biomassas MIN (A), MAC (B) e MOH (C) _____	45
Figura 33 - Espectro de IR para as biomassas MIN, MAC e MOH _____	47
Figura 34 - Determinação do ponto de carga zero para a biomassa MIN, MOH e MAC _____	48
Figura 35 - Representação esquemática do pré-tratamento básico a partir da biomassa lignocelulósica (epicarpo da macaúba) _____	50
Figura 36 - Representação esquemática da modificação química com ácido cítrico a partir do pré-tratamento básico na superfície da celulose presente no epicarpo da macaúba _____	50
Figura 37 - Influência do pH e do tratamento químico na % de remoção do corante AM (concentração de 100 ppm) (A) e do Pb (II) (concentração de 40 ppm) (B) utilizando MIN, MAC e MOH. Condições experimentais: tempo de contato - 120 min, superfície de contato – 0,25–0,35 mm e temperatura de 25 °C _____	51
Figura 38 - Gráfico de Pareto considerando as variáveis tempo e superfície de contato em função da % de remoção do poluente azul de metileno. Nível de 95% de confiança _____	54
Figura 39 - Gráfico de Pareto considerando as variáveis tempo e superfície de contato em função da % de remoção do poluente Pb (II). Nível de 95% de confiança _____	54
Figura 40 - Isotermas de adsorção para o corante azul de metileno (A, B e C) e íon Pb (II) (D, E e F) nas temperaturas de 15, 25 e 35 °C, respectivamente _____	56
Figura 41 - Ajuste aos modelos de Langmuir e Freundlich utilizando a regressão linear para adsorção do corante azul de metileno (A e B) e do íon Pb (II) (C e D) _____	59
Figura 42 - Cinética de adsorção para o corante AM utilizando o biossorvente MOH _____	59
Figura 43 - Ajuste ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem _____	60
Figura 44 - Ajuste ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem _____	60
Figura 45 - Ajuste ao modelo de difusão intrapartícula _____	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Planejamento experimental 2^2 - Condições pré-estabelecidas _____	42
Tabela 2 - Planejamento fatorial 2^2 empregando as condições experimentais pré-estabelecidas e % remoção do corante azul de metileno (concentração de 100 ppm) obtida utilizando a biomassa MOH _____	53
Tabela 3 - Planejamento fatorial 2^2 empregando as condições experimentais pré-estabelecidas e % remoção do íon Pb (II) (concentração de 40 ppm) obtida utilizando a biomassa MIN _____	53
Tabela 4 - Parâmetros para o ajuste das isotermas de adsorção aos modelos de Langmuir e Freundlich para o corante azul de metileno _____	57
Tabela 5 - Parâmetro para o ajuste das isotermas de adsorção aos modelos de Langmuir e Freundlich para o íon Pb (II) _____	57
Tabela 6 - Dados dos ajustes aos modelos cinéticos para bioissorção do corante azul de metileno utilizando o bioissorvente MOH _____	61
Tabela 7 - Parâmetros Termodinâmicos de bioissorção para o corante AM _____	63
Tabela 8 - Parâmetros Termodinâmicos de bioissorção para o íon Pb (II) _____	63

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Quadro 1 - Característica da bioissorção empregada para o tratamento de efluentes _____	15
Quadro 2 - Diferenças entre a fisissorção e a quimissorção _____	17
Quadro 3 - Parâmetros de análise para determinação de íons Pb (II) empregando a técnica de Absorção Atômica com Chama _____	40

LISTA DE SÍMBOLOS, ABREVIATURAS E SIGLAS

ΔG°	Varição da energia livre de Gibbs
ΔH°	Varição de entalpia
ΔS°	Varição da entropia
ABIT	Associação Brasileira da Indústria Têxtil
AM	Azul de Metileno
AMB	Anuário Mineral Brasileiro
ATR	modo de refractância difusa
C	Constante relacionada com a resistência à difusão ($\text{mg}^{-1} \text{g}^{-1}$)
C_e	Concentração do adsorbato no equilíbrio (mg L^{-1})
CEFET – MG	Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais
<i>CERCLA</i>	<i>Priority List of Hazardous Substances</i>
CETESB	COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO
C_o	Concentração inicial do adsorbato
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DTA	<i>Differential Thermal Analysis</i> (Análise térmica diferencial)
FAAS	<i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i> (Espectrometria de Absorção Atômica por Chama)
h	horas
<i>IARC</i>	<i>International Agency for Research on Cancer</i>
Inmetro	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
IR	<i>Infrared Spectroscopy</i> (Espectrometria no Infravermelho)
IUPAC	International Union Of Pure And Applied Chemistry
K_1	Constante cinética de pseudoprimeira ordem (min^{-1})
K_2	Constante cinética de pseudossegunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)
K_{ads}	Constante de equilíbrio
K_{di}	Coefficiente de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$)

K_F	Constante de Freundlich ($\text{mg}^{1-(1/n)} \text{g}^{-1} \text{L}^{1/n}$)
K_L	Constante de Langmuir (L mg^{-1})
m	Massa de adsorvente
MAC	Casca da macaúba modificada com ácido cítrico
MEV	Microscopia Eletrônica de varredura
MIN	Casca da macaúba <i>in natura</i>
min	Minutos
MOH	Casca da macaúba modificada com hidróxido de sódio
n	Variável do processo de adsorção
P.A.	Alta Pureza
pH	Potencial hidrogeniônico
pH_{PCZ}	Ponto de carga zero
POA	Processos Oxidativos Avançados
PVC	Policloreto de Vinila
q	Quantidade do soluto adsorvido por grama de biossorvente no equilíbrio (mg g^{-1})
Q_e	Capacidade de adsorção do adsorvente
q_e	Quantidade adsorvida por grama de biossorvente no equilíbrio (mg g^{-1})
$q_{\text{máx}}$	Capacidade máxima de adsorção do biossorvente por quantidade de adsorbato no equilíbrio (mg g^{-1})
q_t	Quantidade adsorvida por grama de biossorvente no tempo (mg g^{-1})
R	Constante dos gases
R^2	Coeficiente de determinação
R_L	Fator de separação
rpm	Rotações por minutos
s	Segundos

SE	Solução estoque
sp ²	Hidribização do carbono
t	Tempo
T	Temperatura em Kelvin
TACO	Tabela Brasileira de Composição de Alimentos
TGA	Thermogravimetry Analysis (Análise Termogravimétrica)
u	Unidade de massa atômica
UV-vis	Espectroscopia na região do Ultravioleta-visível
V	Volume da solução
ν	Estiramento

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	3
2 OBJETIVOS	5
2.1 OBJETIVO GERAL	5
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	5
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
3.1 METAIS TÓXICOS EM EFLUENTES AQUOSOS	6
3.1.1 Chumbo (Pb)	6
3.2 CORANTES E A INFLUÊNCIA DOS CORANTES TÊXTEIS EM EFLUENTES AQUOSOS	7
3.2.1 Azul de metileno	10
3.3 RESOLUÇÃO AMBIENTAL E O DESCARTE INADEQUADO DE EFLUENTES CONTAMINADOS COM PB (II) E CORANTE AZUL DE METILENO	11
3.3.1 Tratamento dos efluentes industriais aquosos	13
3.4 BIOSSORÇÃO	14
3.4.1 Biossorventes	16
3.4.2 Quimissorção e fisissorção	16
3.4.3 Fatores que influenciam a adsorção	18
3.4.4 Isotermas de adsorção	18
3.4.4.1 <i>Isoterma de Langmuir</i>	19
3.4.4.2 <i>Isoterma de Freudlich</i>	20
3.4.5 Cinética de adsorção	21
3.4.6 Estudos Termodinâmicos	23
3.4.7 Resíduos agroindustriais como biossorventes	24
3.4.8 Macaúba (<i>Acrocomia aculeata</i>)	26
3.4.9 Técnicas para caracterização da superfície do biossorvente	28
3.4.10 Potencial do ponto de carga zero	31
3.5 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM CHAMA	32
3.6 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA VISÍVEL	33
4 MATERIAIS E MÉTODOS	34
4.1 MATERIAIS E REAGENTES	34
4.1.1 Reagentes	34
4.1.2 Equipamentos	35
4.2 METODOLOGIA	35

4.2.1 Preparo do bioissorvente _____	35
4.2.2 Preparo do bioissorvente tratado com NaOH e quimicamente modificado _____	36
4.2.3 Caracterização físico-química dos bioissorventes _____	38
4.2.4 Experimentos de bioissorção _____	39
4.2.4.1 <i>Determinação de íons Pb (II) nos testes de bioissorção por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama</i> _____	39
4.2.4.3 <i>Análises exploratórias</i> _____	40
4.2.4.4 <i>Planejamento experimental 2²</i> _____	41
4.2.4.5 <i>Isoterma de adsorção</i> _____	42
4.2.4.6 <i>Cinética de adsorção</i> _____	43
4.2.4.7 <i>Estudo termodinâmico</i> _____	43
4.2.5 Análise dos resultados _____	43
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO _____	43
5.1 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA _____	43
5.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura _____	43
5.1.2 Análise Termogravimétrica _____	45
5.1.3 Espectrometria na região do infravermelho _____	47
5.1.4 Determinação do potencial de carga zero _____	48
5.2 EXPERIMENTOS DE BIOISSORÇÃO _____	49
5.2.1 Análises exploratórias _____	50
5.2.2 Planejamento experimental _____	53
5.2.3 Isoterma de adsorção _____	55
5.2.4 Ajuste dos modelos de adsorção _____	57
5.2.5 Estudo cinético _____	59
5.2.6 Estudo termodinâmico _____	62
6 CONCLUSÃO _____	64
7 PERSPECTIVAS FUTURAS _____	65
8 REFERÊNCIAS _____	66

1 INTRODUÇÃO

O chumbo é um metal amplamente utilizado nas indústrias de automóveis, mineração e química, devido à algumas propriedades, como a ductibilidade, baixa condutividade elétrica, facilidade de ligar-se a outros metais, resistência a corrosão, entre outras (ATKINS, 2012). Tais propriedades tornam atrativo o seu uso na fabricação de baterias automobilísticas, pigmentos, soldas, além de ser um dos componentes presentes na gasolina para aviação (CETESB, 2012).

No entanto, o descarte inadequado desses materiais e dos respectivos efluentes são fatores que corroboram para a propagação do chumbo no meio ambiente, podendo vir a contaminar o solo e a água (SANTOS, 2019). A absorção do chumbo pelo organismo humano é proveniente de uma reação de complexação com as macromoléculas e esse metal, por apresentar afinidade pelo sistema ósseo e, em conjunto, com seu potencial bioacumulador, ocasionam doenças aos seres humanos, além de comprometer a fauna, flora e a biota aquática ao atingir os cursos das águas (BATISTA 2017; LIMA, 2018; MESQUITA, 2014; MOREIRA; MOREIRA, 2004; REZENDE; AMARAL; SANTOS, 2009).

Outro setor industrial que merece destaque são os têxteis, uma vez que possuem uma representatividade de corantes disponíveis no mercado, conforme descrito por Guaratini e Zanoni (2000), existem aproximadamente 2.000 variações de corantes para esse fim. O Brasil, de acordo com a Associação Brasileira da Indústria Têxtil (ABIT), é o 4º maior produtor mundial e insigne devido ao seu alto poder poluidor (ABIT, 2017; FERREIRA, 2019).

O azul de metileno é um corante orgânico que apresenta efeito tóxico e quando as águas residuárias desse contaminante são descartadas diretamente nos cursos d' água comprometem a qualidade dos corpos receptores e a vida aquática, uma vez que a cor dos corantes dificulta a fotossíntese, reduzindo o oxigênio disponível no meio (BONETTO, 2016; LALNUNHLIMI; KRISHNASWAMY, 2016).

No Brasil, o órgão responsável por emitir os padrões de lançamento de efluentes é o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) e a legislação em vigor é a nº 430, de 13 de maio de 2011, que complementa e altera a Resolução CONAMA 357/2005 (BRASIL, 2005; BRASIL, 2011).

A precipitação química, troca iônica, adsorção empregando o carvão ativado, nanofiltração e osmose reversa são alguns dos processos disponíveis para remoção destes poluentes. Entretanto a aplicação de tais processos deve ser avaliada, visto que nem sempre são viáveis economicamente, e, além disso, a remoção dos poluentes pode não atingir os níveis estabelecidos pela legislação (LALNUNHLIMI; KRISHNASWAMY, 2016).

O desenvolvimento de estudos que objetivem melhores resultados quando comparado com os processos existentes e que incluam metodologias acessíveis financeiramente vêm se destacando (PIZATO et al., 2017). Neste âmbito, a biossorção, na qual faz o uso de produtos de origem naturais, é uma das alternativas que vem sendo estudadas para remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos (SILVA, 2014).

A biossorção empregando como matéria prima resíduos agroindustriais para retenção de poluentes em ambiente aquoso trata-se de um processo vantajoso, uma vez que apresenta custo acessível, natureza não invasiva, elevada eficiência, capacidade de regeneração do biossorvente e fácil acesso à biomassa (FOMINA, 2014; TAVARES, 2015).

A proposta deste trabalho foi utilizar o resíduo agroindustrial de origem natural, casca do fruto da macaúba (*Acrocomia aculeata*), para remoção do poluente metálico Pb (II) e do corante orgânico azul de metileno presente em efluentes aquosos. Para o preparo deste biossorvente foram empregados reagentes de baixo custo e metodologias relativamente simples. O objetivo foi avaliar o potencial deste biossorvente na remoção dos poluentes propostos (Pb (II) e o corante azul de metileno) e verificar se tal metodologia pode ser aplicável para os níveis preconizados pelas legislações, e assim promover seu uso para escalas que vão além das bancadas, ou seja, nas indústrias que fazem os descartes destes poluentes.

A justificativa desta proposta é a implementação de um processo sustentável, uma vez que, o biossorvente a ser desenvolvido é um resíduo agroindustrial proveniente da extração do óleo da macaúba e a aplicação industrial desse não propiciará custos onerosos para as empresas sendo empregado como uma das etapas do tratamento convencional dos efluentes.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O principal objetivo deste estudo foi avaliar o potencial da casca da macaúba (*Acrocomia aculeata*), como alternativa para o desenvolvimento de um bioissorvente a ser empregado na remoção de poluentes de origem orgânica (azul de metileno) e inorgânica (Pb (II)) em soluções aquosas sintéticas.

2.2 Objetivos específicos

- Preparar o material bioissorvente (*in natura*) a partir da casca da macaúba.
- Preparar outros materiais bioissorventes a partir da casca da macaúba pré-tratando a biomassa com hidróxido de sódio e modificando-a com ácido cítrico.
- Caracterizar os bioissorventes obtidos empregando-se as seguintes análises: microscopia eletrônica de varredura (MEV), termogravimetria (TGA), espectrometria no infravermelho (IR) e determinação do potencial do ponto de carga zero (PCZ).
- Avaliar os efeitos dos parâmetros de pH, temperatura, tratamento químico com hidróxido de sódio e ácido cítrico, concentração e granulometria no uso dos bioissorventes produzidos.
- Realizar o planejamento fatorial a fim de verificar a melhor condição de trabalho.
- Realizar os estudos de equilíbrio, cinético e termoquímico para a remoção dos poluentes estudados.
- Verificar as capacidades de bioissorção dos bioissorventes produzidos na remoção dos poluentes orgânicos e inorgânicos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Metais tóxicos em efluentes aquosos

Os metais tóxicos recebem essa designação devido a toxicidade e aos efeitos adversos ocasionados ao homem e ao meio ambiente (LIMA; MERÇON, 2011). São subdivididos em micronutrientes e sem função biológica. Os micronutrientes englobam os metais As, B, Co, Cu, Cr, Mo, Mn, Se e Zn e entre os sem função biológica os mais relevantes são: Cd, Hg, Pb, Sb, Bi. O primeiro grupo contempla os metais essenciais ao organismo, já no segundo encontram-se os bioacumulativos e não essenciais que quando em elevadas concentrações no organismo desencadeiam efeitos tóxicos (MILIARIUM, 2004 *apud* PINO, 2005).

Os metais tóxicos estão presentes naturalmente no ecossistema e compõem menos de 0,1% da crosta terrestre. No entanto, o processo de industrialização contribuiu para que houvesse exploração e contaminação do meio ambiente com tais compostos, visto que as atividades antropogênicas liberam os metais tóxicos presentes na crosta, permitindo que esses sejam carregados, atingindo os cursos das águas (PINO, 2005).

A indústria de mineração é responsável pela exploração de vários metais, entre eles o Cu, As, Cr, Mn, Zn, Hg e Pb (PINO, 2005). De acordo com o Anuário Mineral Brasileiro (AMB) em 2017, o estado de Minas Gerais ocupou o primeiro lugar no *ranking* da comercialização da produção mineral de substâncias metálicas (AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO, 2018). Embora saibamos da importância da mineração para o dia a dia (utensílios de metal, transporte, construção civil, etc), o descarte inadequado dos resíduos líquidos provenientes do processamento industrial traz malefícios a saúde humana e de outras formas de vida, visto que alguns dos metais presentes nesse rejeito, como por exemplo o Pb (II), são capazes de ligar-se à grupos funcionais das proteínas inativando-as e provocando alterações no organismo dos seres vivos, além disso são bioacumulativos, ou seja, acumulam-se nos tecidos (TAVARES; CARVALHO, 1992; MOREIRA; MOREIRA, 2004; VULLO, 2003 *apud* PINO, 2005).

3.1.1 Chumbo (Pb)

Metal de pigmento e lasca de chumbo são sinônimos utilizados para identificar o metal Pb, que apresenta coloração cinza, número atômico 82 e massa atômica 207,2 u, podendo ser encontrando no meio ambiente na sua forma elementar ou a partir da combinação com os outros elementos (CETESB, 2012; MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2019).

Na sua forma metálica apresenta algumas características como resistência à corrosão, maleabilidade, facilidade em ligar-se com outros metais e por esses motivos apresenta

aplicações para o desenvolvimento de alguns materiais como por exemplo de soldas, fabricação de PVC e baterias de automóveis (CETESB, 2012; MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2019). Além disso, os sais de chumbo são utilizados para produção de pigmentos e por isto podem ser encontrados em tintas capilares e em batons (IN METRO, 2006; LOPES et al., 2013; CETESB, 2012). Silva (2017) avaliou a concentração do metal Pb em batons de cores vermelha e nude e quantificou a presença desse metal em todas as amostras analisadas, constatando que as concentrações estavam abaixo do valor estabelecido pela legislação (SILVA, 2017).

As atividades antropogênicas, principalmente do segmento siderúrgico, são as responsáveis por sua liberação no meio ambiente e estes resíduos quando contaminados com Pb apresentam, conforme a *Internacional Agency for Research on Cancer (IARC)* e a *Priority List of Hazardous Substances (CERCLA)* risco a saúde humana e potencial cancerígeno, necessitando de tratamento antes do descarte (CETESB, 2012; SAVAZZI, 2008).

O Pb é tóxico, sem nenhuma função fisiológica e trata-se de um metal biocumulativo (SAVAZZI, 2008). Seu efeito cumulativo é proveniente da capacidade de absorção do Pb pelo organismo humano, uma vez que esse metal não pode ser metabolizado age por meio da reação de complexação com as macromoléculas presentes no organismo e por possuir afinidade pelo sistema ósseo ocasiona sintomas e doenças aos seres humanos, tais como fraqueza, irritabilidade, astenia, náusea, dor abdominal com constipação e anemia (CETESB, 2012; MOREIRA; MOREIRA, 2004; REZENDE; AMARAL; SANTOS, 2009). Moreira e Moreira (2004) relataram em seu artigo que os efeitos adversos à saúde ocasionado pela contaminação com Pb relaciona-se com o conteúdo corpóreo total desse (MOREIRA; MOREIRA, 2004).

3.2 Corantes e a influência dos corantes têxteis em efluentes aquosos

Corantes são substâncias orgânicas, de coloração intensa, capazes de absorverem luz e de fixarem uniformemente sobre as fibras (GOLDANI, 2005). Seu uso data desde a pré-história quando os pigmentos eram extraídos de plantas e de outras fontes naturais, como animais e vegetais. No entanto, devido a indisponibilidade e dificuldade de extração de alguns pigmentos, surgiram os corantes de origem sintética, que hoje compõem aproximadamente 90% dos corantes utilizados pelo homem (GOLDANI, 2005; ISENMANN, 2014; PONTES, 2015). No Brasil, as indústrias de corantes propagaram-se nos anos 1960-1961, porém o surgimento ocorreu entre 1939-1945 (GOLDANI, 2005; ISENMANN, 2014).

Conforme descrito por Pontes (2015), estima-se que 26.500 toneladas/ano de corantes e pigmentos são consumidos no Brasil e devido a complexibilidade desses compostos,

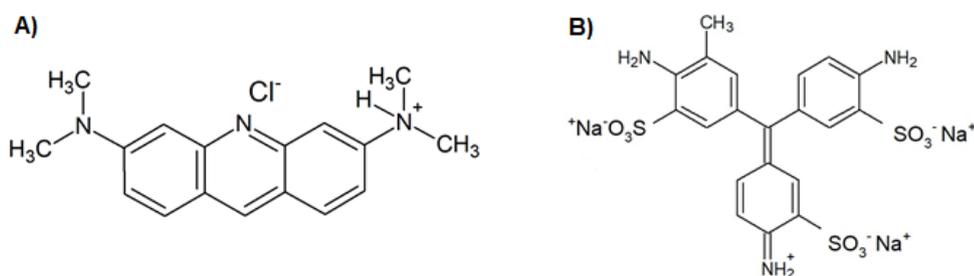
normalmente esses corantes são identificados e conhecidos pelos nomes comerciais e não por meio da nomenclatura química usual.

As indústrias do segmento têxtil são as que mais fazem o uso de corantes, visto que utilizam esses no processo de tingimento das fibras que compõem os tecidos e, dessa maneira, são uma das empresas que mais contribuem com a produção de efluentes contaminados por esse tipo de poluente (LALNUNHLIMI; KRISHNASWAMY, 2016; PONTES, 2015). E segundo a Associação Brasileira da Indústria Têxtil (ABIT), o Brasil em 2017 ocupou o 4º lugar como maior produtor mundial no segmento (ABIT, 2017).

Os corantes têxteis são moléculas orgânicas que podem apresentar colorações intensas, como por exemplo, o corante *Direct Green 26* (ANTUNES et al., 2010) e o azul de metileno (HONORATO et al., 2015), tais características são provenientes da estrutura química molecular desses compostos (LADCHUMANANANDASIVAM, 2008). Suas moléculas são compostas por um cromóforo, estrutura aromática responsável por absorver a luz visível, garantindo a coloração da fibra, pelos grupamentos funcionais e/ou grupos auxocromos, que garantem a intensidade da cor (LADCHUMANANANDASIVAM, 2008).

Os corantes são divididos em classes conforme suas propriedades químicas, entre as classes pode-se citar: básicos (catiônicos), diretos, ácidos (azoicos), mordentes, de enxofre, a tina, dispersos e reativos (LADCHUMANANANDASIVAM, 2008; ISENMANN, 2014). Os corantes catiônicos, como o Laranja de acridina (SILVA, 2010), estrutura química na Figura 1A, apresentam propriedades como brilho, intensidade de cor, são parcialmente solúveis em água. Quando em contato com álcali decompõem-se tornando incolor e são aplicados para tingir seda, lã e fibras acrílicas (LADCHUMANANANDASIVAM, 2008; ISENMANN, 2014). Já os corantes ácidos, como o fucsina ácida (Figura 1B), são insolúveis em água e apresentam alta estabilidade à lavagem podendo ser empregados em lã, fibras proteicas e poliamidas (LADCHUMANANANDASIVAM, 2008; ISENMANN, 2014).

Figura 1 - Fórmula estrutural do corante Laranja de acridina (A) e fucsina ácida (B)



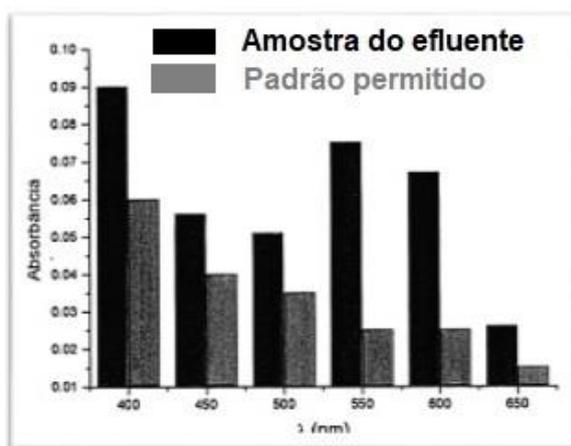
Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

Os corantes têxteis além de serem de origem orgânica apresentam colorações intensas e ambas características influenciam o processo de fotossíntese nos corpos receptores, pois a

cor dificulta a penetração dos raios solares, aumentando a quantidade de matéria orgânica e diminuindo o teor de oxigênio dissolvido no meio, conseqüentemente as bactérias responsáveis pela decomposição da matéria orgânica não conseguem realizar tal reação, e assim, todas as formas de vida que ali habitam ficam comprometidas (CETEBS, 2017; CETEBS, 2019; LALNUNHLIMI; KRISHNASWAMY, 2016; PONTES, 2015).

Guaratini e Zanoni (2000) realizaram a análise espectrofotométrica da amostra de um efluente de indústria têxtil e compararam-na com a de um padrão espectrofotometricamente permitido, com o objetivo de avaliar a efetividade na remoção da cor do efluente. Os resultados dessa análise estão apresentados na Figura 2.

Figura 2 - Análise espectrofotométrica de uma amostra de um efluente têxtil frente à de um padrão



Fonte: GUARATINI; ZANONI, 2000, adaptado.

Na Figura 2 é possível observar que a amostra do efluente em estudo apresenta contaminação significativamente maior para todas as absorvâncias analisadas quando comparadas ao padrão permitido e dessa forma este efluente necessita de tratamento adequado para posterior descarte (GUARATINI; ZANONI, 2000). Outro estudo mais recente realizado por Pizato e colaboradores (2017) demonstrou que o efluente industrial têxtil estudado apresentou, para alguns parâmetros, valores acima do limite preconizado pela legislação para lançamento em corpos receptores e além disso intensa coloração e ecotoxicidade.

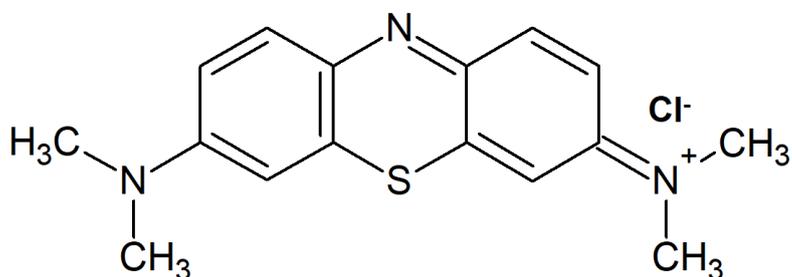
Além dos efeitos adversos dos corantes têxteis frente à biota aquática, o tempo de exposição e a sensibilização da pele compromete a saúde humana (CLARKE; STEINLE, 1995 *apud* GUARATINI; ZANONI, 2000). Suteu et al., (2009) e Zaharia et al., (2009) relatam que tanto os corantes quanto os produtos oriundos da sua decomposição são tóxicos, carcinogênicos ou mutagênicos (ZAHARIA et al., 2009 *apud* LALNUNHLIMI; KRISHNASWAMY, 2016). Por estes motivos, o descarte inadequado de tais poluentes, como

o azul de metileno, é de grande preocupação, visto que se trata de um corante orgânico, tóxico e de difícil degradação.

3.2.1 Azul de metileno

3,7-bis (dimetilamino) cloreto de fenazatiônico é o nome IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada) para o azul de metileno (AM), que apresenta fórmula molecular $C_{16}H_{18}N_3SCl$, massa molar $319,86 \text{ g mol}^{-1}$ e pK_a 3,46. É um composto sólido, de coloração verde escuro, solúvel em água e apresenta-se nocivo por ingestão (MERCK, 2019). Na Figura 3 é possível observar a estrutura química desse corante orgânico em sua forma catiônica, aromático, heterocíclico e catiônico (PONTES, 2015; VALDÉS, TARDÓN; ZAROR, 2009).

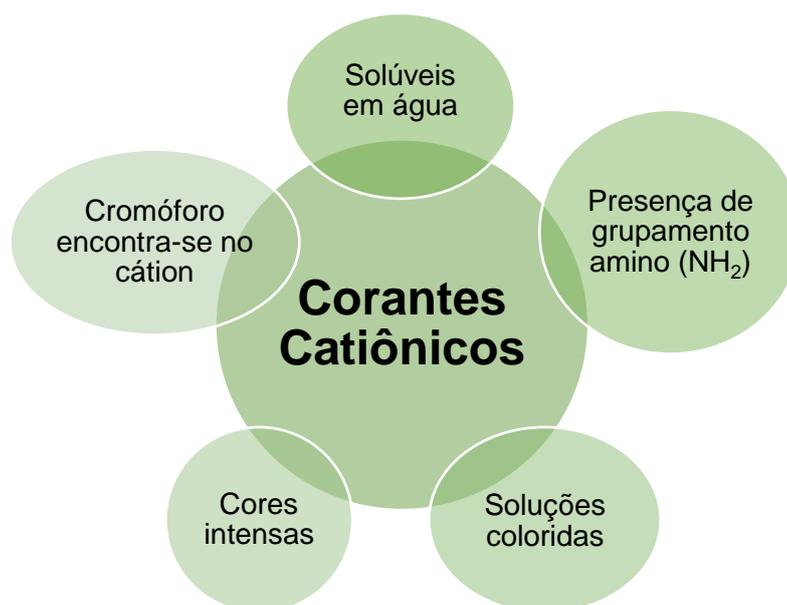
Figura 3 - Estrutura química do corante azul de metileno na forma catiônica



Fonte: Elaborado pela autora, extraído de CARDOSO, 2010.

Por ser catiônico apresenta algumas características provenientes de compostos de tal classe, as características encontram-se dispostas na representação esquemática que pode ser visualizada na Figura 4.

Figura 4. Características de corantes catiônicos



Fonte: LADCHUMANANANDASIVAM, 2008, adaptado.

O corante AM é bastante utilizado em indústrias têxteis com a finalidade de tingir tecidos, como os de algodão e de lã, na medicina é utilizado no tratamento contra a metahemoglobinemia e, além disso, algumas pessoas utiliza-o para tingir os fios de cabelo temporariamente (CETESB, 2012; OLIVEIRA; SILVA; VIANA, 2015; RUTLEDGE et al., 2015). Por apresentar ação bactericida, sua degradação mediante processos biológicos torna-se resistente, o que dificulta o tratamento do efluente contaminado por esse composto via biorremediação, visto que esta metodologia de tratamento faz o uso de bactérias e micro-organismos (PORTAL TRATAMENTO DE ÁGUAS, 2010; VALDÉS, TARDÓN; ZAROR, 2009).

Apesar da sua ampla aplicação e utilização, o AM é tóxico e sua toxicidade foi comprovada em estudos realizados em animais (ratos, camundongos, ovelhas e cães) e seres humanos (MICLESCU; WIKLUND, 2010 *apud* BONETTO, 2016). Os estudos demonstraram que os efeitos adversos à saúde estão relacionados com a concentração da dose do contaminante. No entanto, nos seres humanos foi verificada manifestações como: náuseas, dores abdominais, febre, hipotensão e em doses mais elevadas (80 mg kg^{-1}), cianose (MICLESCU; WIKLUND, 2010 *apud* BONETTO, 2016).

3.3 Resolução ambiental e o descarte inadequado de efluentes contaminados com Pb (II) e corante azul de metileno

Os processos industriais de pigmentos, cosméticos, couro, impressão, têxteis, de papel, borracha, plástico empregam o uso de alguns metais tóxicos e corantes para o desenvolvimento de tais produtos (MOROSANU et al., 2019; WENG; LIN; TZENG, 2009). Este intenso processo de industrialização e o uso exacerbado dos metais e corantes corroborou para o aumento da poluição industrial e do descarte incorreto de efluentes oriundo de tais processamentos (DERISIO, 2017).

Em consonância surgiram as legislações que objetivam limitar e fiscalizar o descarte de tais efluentes, uma vez que esses ao entrarem em contato com os cursos hídricos podem vir a contaminá-los, ocasionando o aumento da poluição, comprometendo a qualidade de vida da biota aquática, pois promove alterações nas condições em que a fauna e a flora vivem e também, da população já que a água contaminada pode vir a ser utilizada para recreação entrando em contato com a pele. Conforme descrito por Derisio (2017) as principais indústrias poluidoras são as de segmento têxtil, de papel e metalúrgicas, ou seja, as que utilizam em seu processo o Pb (II) e o corante azul de metileno (DERISIO, 2017).

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) é o órgão responsável por dispor dos parâmetros e dos padrões para o lançamento de efluentes em corpos receptores. Segundo o Artigo de número 16 da Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011, do

CONAMA, “os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente no corpo receptor desde que obedecem às condições e padrões” (BRASIL, 2011, p.4), e estabelece que o limite máximo de chumbo total presente em um efluente para o enquadramento no corpo receptor é de 0,5 mg L⁻¹.

Em contrapartida, no Brasil não há uma legislação que preconize um limite para o descarte de efluentes contaminados especificamente por corantes. Sendo assim, não há um limite de concentração para o descarte do AM (PONTES, 2015). A Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do CONAMA, que complementa a 430/2011, preconiza um limite para a remoção de cor nos corpos da água receptores de despejos, mas não do lançamento de efluente, desta forma a cor verdadeira do corpo receptor deverá ser de até 75 mg-Pt L⁻¹ (BRASIL, 2005; TUNUSSI; SOBRINHO, 2003 *apud* OLIVEIRA, 2010).

Embora a legislação não preconize um limite de concentração para o descarte de efluentes com cor, outros parâmetros como a temperatura, oxigênio dissolvido e turbidez do efluente a ser descartado no corpo receptor, que apresentam limites pré-definidos pela legislação, podem ser utilizadas como parâmetros para avaliar o grau de contaminação do efluente, visto que, conforme descrito pela CETEBS (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, 2019), a temperatura influencia na concentração de oxigênio no meio; a turbidez corrobora aumentando a matéria orgânica no meio e diminui o teor de oxigênio dissolvido, elemento essencial para a sobrevivência dos organismos aquáticos (ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2009).

Apesar das legislações vigentes, há inúmeros desastres ambientais ocasionados pelo homem. Além disso, há brechas nas legislações, como no caso do corante azul de metileno, que preconiza apenas a remoção de cor, não havendo um limite de descarte referente à concentração de tal poluente (AMÂNCIO, 2019; BRASIL, 2005; REBELLO, 2019).

Dessa forma, a contaminação dos corpos receptores por micropoluentes oriundos dos processamentos industriais e do descarte incorreto desses é um fato que fora e é estudado até os dias atuais (MOROSANU et al., 2018). Lima (2013) estudou a contaminação por metais tóxicos na água e em diferentes espécies de peixes na Bacia do Rio Cassiporé, na Amazônia, e constatou que os peixes oriundos desta região estavam contaminados com metais tóxicos (Cd, Cr, Cu, Pb, Zn e Hg). Portanto, a população também estaria sujeita à tais contaminações visto que alimentam-se destes peixes e consomem dessa água.

É digno de nota que estudos relacionados a tratamento de efluentes aquosos contaminados por esses poluentes vem sendo realizados por vários pesquisadores, um exemplo trata-se do pesquisador Leon (2019), que utilizou em seu estudo o bagaço da cana

de açúcar para remover a cor de um efluente têxtil real e os resultados mostraram que foi possível remover 86% do contaminante empregando 0,6 g do material adsorvente.

3.3.1 Tratamento dos efluentes industriais aquosos

Devido à preocupação com o meio ambiente e o aumento da conscientização por parte da população devido aos prejuízos à saúde humana, à fauna e flora que a poluição industrial acarreta, estudos visando a remoção de poluentes presentes em efluentes aquosos contaminados têm sido foco nos estudos e no desenvolvimento de pesquisas perante a complexibilidade de tais resíduos (DERISIO, 2017; DOMINGUINI *et al.*, 2014; ZHAO *et al.*, 2018).

Na atualidade, existe uma grande e diferenciada gama de métodos e técnicas que podem ser utilizados para a remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos presentes em efluentes aquosos. Entre eles pode-se citar os processos oxidativos avançados, degradação fotocatalítica, eletrólise, precipitação química, nanofiltração, osmose reversa, adsorção com carvão ativado, entre outras (ALVEZ, 2008; MARCELINO *et al.*, 2013; ZHAO *et al.*, 2018). Na Figura 5, há uma representação esquemática de alguns processos que têm sido empregados para remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos.

Figura 5 - Processos empregados para remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos em efluentes aquosos contaminados



Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

Os processos citados na Figura 5 são processos físicos e químicos de tratamento (RESENDE, 2013). Alvez e colaboradores (2008) estudaram a degradação eletroquímica em efluente têxtil real e verificaram que tal processo depende do pH do meio, sendo assim possivelmente seria necessário o uso de soluções para alterar o pH do efluente a ser descartado, visto que a resolução do CONAMA 430/2011 preconiza pH entre 5-9 (BRASIL, 2011). Alberoni e colaboradores (2017) avaliaram a fotodegradação do corante azul de

metileno empregando nanoestruturas de cério-titânio. Oliveira (2019) estudou a aplicação de uma membrana líquida emulsionada e Yurekli (2016) fez o uso de processos de filtração com adsorção acoplados em uma membrana de polissulfona contendo nanopartícula de zeólita para remoção de íons metálicos (Pb e Ni) de soluções sintéticas.

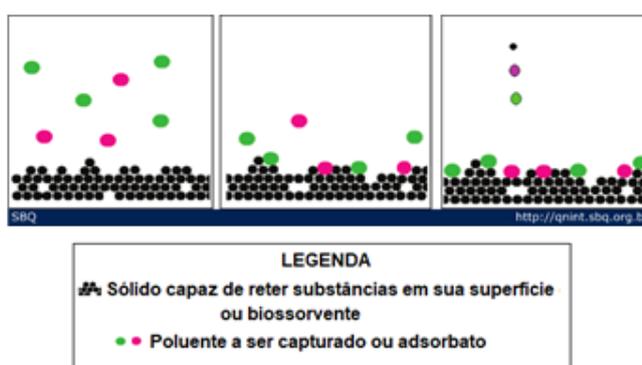
Alguns dos processos citados na Figura 5 (p.13) surgiram como uma alternativa ao já existentes devido à resistência que alguns compostos apresentam à biodegradabilidade ou até mesmo devido ao grau mutagênico de alguns produtos gerados (GAYLARDE et al., 2005 *apud* PIZATO, 2017; MARCELINO et al., 2013). A adsorção tende a ser mais viável economicamente, pois consegue remover uma porcentagem maior dos poluentes mesmo em baixas concentrações, pode ser aplicada para grandes volumes de efluentes não havendo a geração de lodos (LALNUNHLIMI; KRISHNASWAMY, 2016; PINO, 2005; WANGA; CHEN, 2006).

Consoante a importância de pesquisas que objetivem a remoção dos poluentes, como o Pb (II) e o corante azul de metileno, uma alternativa que tem sido utilizada na última década é a biossorção (LOIACONO et al., 2018).

3.4 Biossorção

Alguns sólidos apresentam a capacidade de reter substâncias em sua superfície externa, possibilitando, por exemplo, a remoção de substâncias poluentes presentes em efluentes aquosos (PAZ; GARNICA; CURBELO, 2018). A esta operação dar-se o nome de adsorção (PAZ; GARNICA; CURBELO, 2018). Na Figura 6 é possível observar uma representação esquemática do processo de adsorção.

Figura 6. Demonstração esquemática do processo de adsorção



Fonte: MINURA; SALES; PINHEIRO, 2010.

Na Figura 6 as bolas de cor preta representam o sólido capaz de reter substâncias em sua superfície enquanto que as coloridas representam a substância de interesse a ser retida (MINURA; SALES; PINHEIRO, 2010). Nota-se que as bolas coloridas ficam retidas sobre a

superfície daquelas de cor preta, portanto, pode-se dizer que o processo de adsorção é um fenômeno de superfície (BONETTO, 2016).

Se o sólido empregado no método de adsorção for de origem natural, como a macaúba, o processo pode ser chamado de bioadsorção (VIEIRA E VOLESKY, 2000 *apud* BORBA, 2010). Dessa forma, pode-se inferir que o termo bio refere-se as biomassas empregadas, as quais são de origem biológica, e adsorção remete à técnica usada, adsorção (VIEIRA E VOLESKY, 2000 *apud* BORBA, 2010).

Na bioadsorção, os materiais de origem natural (biomassa) devem ser sólidos e a substância de interesse deve estar contida em uma fase líquida (NASCIMENTO et al., 2014). Ao poluente ou espécie química de interesse a ser “capturada” da solução aquosa dar-se o nome de adsorbato. Enquanto que o sólido, o qual retém a substância de interesse em sua superfície, é chamado de bioadsorvente (CAVALCANTE, 2019).

A bioadsorção é uma tecnologia que vem sendo estudada, principalmente na última década, como uma alternativa ambiental para o tratamento de efluentes aquosos contaminados e apresenta potencial para ser empregado como uma etapa no processamento industrial (DOMINGUINI et al., 2014; HADI; NAAS, 2019). No Quadro 1 é possível observar algumas características do referido processo.

Quadro 1 - Característica da bioadsorção empregada para o tratamento de efluentes

Características	
Bioadsorção	Baixo custo operacional
	Redução do volume de lodos químicos e/ou biológicos
	Elevada eficiência
	Pode ser empregado no tratamento de efluentes diluídos ou não
	Não faz-se necessário a adição de nutrientes para que o processo ocorra
	Pode atuar complementando os processos já existentes nos quais não conseguem remover de forma eficiente os poluentes
	Para reutilizar o bioadsorvente é necessário realizar a dessorção
	Os efluentes industriais são complexos e apresentam mais de um poluente em sua composição. Dessa forma, tais poluentes podem vir a competir pelos mesmos locais de ligação no bioadsorvente, diminuindo a eficiência

Fonte: FONTANA et al., 2016, adaptado; TEIXEIRA, 2017.

Conforme observado no Quadro 1 (p.15) e citado por Fontana e colaboradores (2016), o processo de bioissorção apresenta diversas características que corroboram para que esse possa vir a ser empregado no tratamento de efluentes.

Como mencionado, a bioissorção trata-se de um processo de adsorção, o qual baseia-se na interação do bioissorvente que retém sobre a superfície externa o adsorbato (CAVALCANTE, 2019). No entanto, para que esta transferência de massa seja possível, as espécies químicas existentes entre esses dois materiais devem interagir (SIVASHANKAR, 2014).

3.4.1 Bioissorventes

Para que um material possa ser empregado como bioissorvente deverá ter origem biológica, ou seja, natural, como por exemplo vegetal (casca de frutos, folhas, caules) ou de microrganismo (fungos e bactérias) (VANGHETTI, 2009). Algumas propriedades como elevada área superficial e a presença de grupos funcionais na superfície do bioissorvente pode vir a favorecer o processo de adsorção (NASCIMENTO et al., 2014).

A biomassa utilizada como bioissorvente pode ser viva, como no caso dos microrganismos, ou morta, como no caso dos vegetais, e dessa forma apresentar ou não atividade metabólica. A atividade metabólica influencia na forma com que o poluente será removido (VANGHETTI, 2009). Os bioissorventes de origem vegetal não apresentam atividade metabólica e por este motivo os processos físicos e químicos que decorrem entre o bioissorvente e o adsorbato serão os responsáveis por reter os poluentes (VANGHETTI, 2009).

3.4.2 Quimissorção e fisissorção

O tipo de ligação predominante entre as moléculas irá influenciar no tipo de adsorção que pode vir a prevalecer entre o adsorbato e o bioissorvente (PAZ; GARNICA; CURBELO, 2018). Há, desta forma, dois tipos de adsorção possíveis: física e química (ATKINS, 1995).

A adsorção física é também conhecida como fisissorção. Nela prevalecem as ligações semelhantes às do tipo Van der Waals (CAVALCANTE, 2019). Embora neste tipo de ligação as forças existentes entre as moléculas sejam mais fracas, uma vez que não há a quebra e nem a formação de novas ligações, a intensidade na qual essas ocorrem, permite que o bioissorvente adsorva o poluente (CAVALCANTE, 2019). Já na adsorção química ou quimissorção, a intensidade com a qual o bioissorvente e o adsorbato ligam-se é maior se comparada com a fisissorção, pois neste tipo de adsorção ocorre a troca de elétrons entre as moléculas, desencadeando uma reação química que têm como resposta a formação de uma nova e mais forte ligação, que pode ser de natureza covalente ou iônica (CARDOSO, 2019).

Além da intensidade da ligação química existente entre as moléculas, as adsorções química e física apresentam algumas características que as tornam diferentes entre si. Conforme descrito no Quadro 2, observa-se que a fisissorção e a quimissorção regem o tipo de adsorção predominante no processo e que essas comportam-se, em geral, de forma divergente. Também é notório que as características do bioissorvente, adsorbato e do meio em que a reação predomina, influenciam no tipo de adsorção a ser seguido e, por este motivo, são fatores a serem avaliados (NASCIMENTO et al., 2014).

Quadro 2 - Diferenças entre a fisissorção e a quimissorção

	Fisissorção	Quimissorção
Características	Inespecífica	Altamente específica
	A adsorção ocorre em toda a superfície do bioissorvente	Para que as moléculas sejam adsorvidas faz-se necessário que o bioissorvente apresente em sua superfície sítios ativos capazes de ligar-se quimicamente com o adsorbato
	O calor envolvido, em geral, é abaixo de 10 kcal/mol. Ordem de uma condensação/vaporização	O calor envolvido é superior a 20 kcal/mol. Ordem de uma reação
	Reversível	Pode ou não ser reversível
	O adsorbato não têm sua natureza química alterada	O adsorbato têm sua natureza química alterada
	Processo exotérmico	Processo pode ser exotérmico ou endotérmico
	As moléculas adsorvidas podem estar em mono ou multi camadas	As moléculas adsorvidas estão em mono camada
	Baixas temperaturas	Elevadas temperaturas
	Não é necessário ativação	Precisa de ativação

Fonte: NASCIMENTO et al., 2014; RUTHVEN, 1984, adaptado.

3.4.3 Fatores que influenciam a adsorção

A área superficial, presença de poros, tamanho do adsorbato, polaridade, grupos funcionais, pH e temperatura são alguns dos fatores que podem influenciar o processo de adsorção (CARDOSO, 2019).

Considerando que o processo de adsorção é um fenômeno de superfície, a presença de poros e a maior área superficial do bioissorvente são fatores que favorecem a migração do adsorbato para a sua superfície (BONETTO, 2016; NASCIMENTO et al., 2014). A afinidade dos metais por grupos polares como hidroxilas, aminas e carboxílicos também corrobora para que a presença desses grupos funcionais sob a superfície do bioissorvente possa vir a facilitar o processo de remoção do adsorbato (DOMINGUES, 2005).

Sabendo que o bioissorvente é constituído por poros e que na adsorção, o adsorbato deverá penetrar por entre esses poros, o tamanho do adsorbato também poderá influenciar na taxa de adsorção (FERNANDES, 2019). Outra propriedade de influência é a polaridade do adsorbato, pois essa deve ser semelhante à do bioissorvente, para que a substância poluente possa migrar do solvente para o bioissorvente (DOMINGUES, 2005).

A velocidade com a qual a adsorção procede é influenciada pela temperatura. Dessa forma, o aumento da temperatura ocasiona aumento da energia cinética, diminuindo a viscosidade da solução e aumentando a difusão intrapartícula do adsorbato (CARDOSO, 2019; FERNANDES, 2019).

O pH é um fator de influência, pois determina a quantidade de íons hidrônios presentes na solução e, portanto, a carga superficial resultante presente na superfície do bioissorvente. Quando a solução poluente entra em contato com o bioissorvente ocorre interações eletrostáticas entre as substâncias, podendo haver a modificação na quantidade de íons hidrônios (CARDOSO, 2019; FERNANDES, 2019; SKOOG et al., 2006).

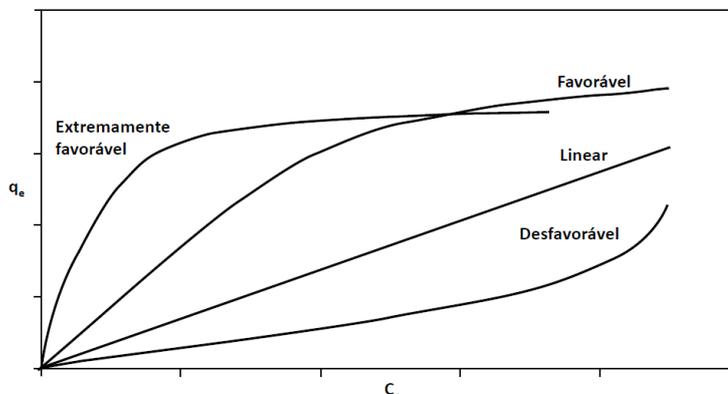
3.4.4 Isotermas de adsorção

As reações químicas tendem a estabelecer o equilíbrio, o que também é observado no processo de adsorção. Sendo avaliado, neste último, por intermédio de gráficos conhecidos como isotermas de adsorção (PRETTI, 2017). Há, basicamente, quatro curvas características de isoterma: extremamente favorável, favorável, linear e desfavorável (PRETTI, 2017). Na Figura 7 (p.19) é possível observar o comportamento das respectivas isotermas.

A concentração final de adsorbato na solução em equilíbrio é chamada de C_e , enquanto que a capacidade de adsorção do bioissorvente é conhecida por Q_e (YAMAGUCHI; RUBIO; BERGAMASCO, 2019). O Q_e e o C_e são obtidos experimentalmente, C_e é determinada a partir da análise das soluções filtradas, resultantes dos testes de bioissorção, através de técnicas analíticas, como por exemplo, a espectrometria no ultravioleta visível, para

análises de corantes como o azul de metileno e pela espectrometria de absorção atômica por chama para análises de metais como Pb (II) (NASCIMENTO et al., 2014).

Figura 7 - Gráfico de q_e versus C_e e suas respectivas isotermas



Fonte: NASCIMENTO et al., 2014.

Para que o Q_e possa ser determinado faz-se necessário a aplicação da fórmula matemática presente na Equação 1 (YAMAGUCHI; RUBIO; BERGAMASCO, 2019):

$$Q_e = \frac{(C_o - C_e) V}{m} \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde:

Q_e : capacidade de adsorção do adsorvente (massa ou mol de adsorbato por massa de biossorvente)

C_o : concentração inicial do adsorbato (mg L^{-1})

C_e : concentração final do adsorbato no equilíbrio (mg L^{-1})

V : volume da solução (L)

m : massa de adsorvente (mg)

Dessa forma, quando a quantidade de adsorbato retido no biossorvente é alta para uma baixa concentração do poluente em equilíbrio na solução, a uma dada temperatura, tem-se uma isoterma favorável (BARROS; CARVALHO; RIBEIRO, 2017). Buscando o ajuste dos dados experimentais, a fim de compreender o mecanismo de adsorção e, conseqüentemente, torná-la favorável, alguns modelos de isotermas, como as equações de Langmuir e Freundlich, foram desenvolvidas (BARROS; CARVALHO; RIBEIRO, 2017; CONICELLI, 2017).

3.4.4.1 Isoterma de Langmuir

Algumas hipóteses sobre a interação biossorvente *versus* adsorbato são consideradas para a aplicação do modelo de Langmuir (BARROS; CARVALHO; RIBEIRO, 2017). Para esta isoterma considera-se que a adsorção é em monocamada, as moléculas adsorvem sobre

sítios específicos do bioissorvente, e esses sítios apresentam mesma energia. Quando determinada molécula ocupa um sítio, essa não será capaz de interagir com sítios vizinhos. Além disso a superfície do bioissorvente é homogênea (CONICELLI, 2017). A Equação 2 descreve o modelo de Langmuir.

$$q = \frac{q_{máx} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{Eq. 2})$$

Onde:

q: quantidade do soluto adsorvido por grama de bioissorvente no equilíbrio (mg g⁻¹)

q_{máx}: capacidade máxima de adsorção do bioissorvente por quantidade de adsorbato no equilíbrio (mg g⁻¹)

K_L: Constante de Langmuir (L mg⁻¹), interação adsorbato/bioissorvente

C_e: concentração final do adsorbato no equilíbrio (mg L⁻¹)

A Equação 2 é a forma não linearizada da isoterma de Langmuir, rearranjando e linearizando-a, têm-se a Equação 3:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{máx}} C_e + \frac{1}{q_{máx} K_L} \quad (\text{Eq. 3})$$

A partir da Equação 3 é possível plotar o gráfico $\frac{C_e}{q_e}$ versus C_e e determinar os valores de K_L e q_{máx}, a partir de gráficos plotados com os dados experimentais, em que o q_{máx} corresponde ao parâmetro 1/inclinação e K_L inclinação/coeficiente linear. Outro parâmetro que pode ser determinado para auxiliar na avaliação do modelo é o coeficiente de determinação (R²). O R² é obtido por meio do gráfico da isoterma e quanto mais próximo de 1, melhor é a qualidade do modelo (NASCIMENTO et al., 2014).

3.4.4.2 Isoterma de Freudlich

Ao contrário da isoterma de Langmuir, a de Freundlich é empírica e diz que o bioissorvente é um sólido heterogêneo. O processo de adsorção ocorre em multicamada, é reversível e, a isoterma faz o uso de uma distribuição logarítmica, pois para esse modelo a superfície do bioissorvente apresenta diversos sítios de adsorção com energias distintas (CONICELLI, 2017). As Equações 4 (equação não linearizada) e 5 (linearizada) descrevem o modelo de Freundlich.

$$Q_e = K_L C_e^{1/n} \quad (\text{Eq. 4})$$

$$\log Q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{Eq. 5})$$

Onde:

Q_e : quantidade de adsorbato removido no equilíbrio (mg g^{-1})

C_e : concentração final do adsorbato presente na solução em equilíbrio (mg L^{-1})

$\frac{1}{n}$: constante relacionada à intensidade de adsorção

K_F : Constante de Freundlich (mg g^{-1}) (L mg^{-1})^{1/n}, capacidade de adsorção

Os parâmetros a serem avaliados na equação de Freundlich são R^2 , n e K_F . O R^2 , assim como na equação de Langmuir, determina a qualidade do modelo e quanto mais próximo de 1, melhor (NASCIMENTO et al., 2014). A variável n infere sobre o processo de adsorção, ou seja, a interação entre bioissorvente e adsorbato. Dessa forma quando n assume valores no intervalo de 1 a 10, o processo de adsorção é favorável. Se n assume valor igual a 1, as energias envolvidas no sistema são iguais para todos os sítios e, quando n assume valor maior que 1, o processo de adsorção é o mais favorável possível, indicando forte interação entre o solvente e o adsorvente (NASCIMENTO et al., 2014). Com o K_F é possível observar a capacidade que o sólido tem em adsorver a substância de interesse (BARROS; CARVALHO; RIBEIRO, 2014).

A isoterma de Freundlich não pode ser aplicada para concentrações altas de adsorbato, uma vez que devido ao fator exponencial da equação, ela pode sugerir que a adsorção ocorre infinitamente, ou seja, não é possível observar a saturação do bioissorvente (CLARK, 2010; NASCIMENTO et al., 2014).

3.4.5 Cinética de adsorção

Os estudos cinéticos demonstram a velocidade que ocorre a remoção do adsorbato na fase líquida em função de determinado tempo e, permite compreender o mecanismo de adsorção, ou seja, a interação entre o bioissorvente e o adsorbato (BARROS, CARVALHO, RIBEIRO, 2017; COSTA et al., 2018).

Neste trabalho, dois modelos foram utilizados para descrever a cinética de adsorção, modelo reacional (pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem) e modelo difusional (difusão intrapartícula) (BONETTO, 2016).

Os modelos reacionais, como o pseudoprimeira (Langergren) e segunda (Ho e Mckay) ordem, são simples e utilizam a velocidade das reações químicas para prever o tempo necessário para que o bioissorvente atinja sua capacidade máxima (BONETTO, 2016; COSTA et al., 2018). A Equação 6 retrata o modelo cinético de pseudoprimeira ordem (BONETTO, 2016).

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (\text{Eq. 6})$$

Onde:

K_1 : constante cinética de pseudoprimeira ordem (min^{-1})

q_e e q_t : quantidades adsorvidas por grama de bioissorvente no equilíbrio e no tempo, respectivamente (mg g^{-1})

A Equação 6 encontra-se na forma diferencial, para resolvê-la considera-se $t=0$ e $q_t = 0$, integra, aplica as condições de contorno e lineariza a equação, resultando na Equação 7 (BONETTO, 2016; YAMAGUCHI; RUBIO; BERGAMASCO, 2019).

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (\text{Eq. 7})$$

Construindo o gráfico de $\ln(q_e - q_t)$ versus t obtêm-se uma reta onde o coeficiente angular refere-se a constante de velocidade (K_1) (NASCIMENTO et al., 2014).

O modelo de pseudosegunda ordem, assim como o de primeira, apresenta a equação na forma diferencial (Equação 8), que pode ser solucionada aplicando as mesmas condições ($t=0$, $q_t = 0$, integral, condições de contorno e linearização), obtendo-se a Equação 9 na forma linear (BONETTO, 2016; NASCIMENTO et al., 2014; YAMAGUCHI; RUBIO; BERGAMASCO, 2019).

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{Eq. 8})$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{Eq. 9})$$

Onde:

K_2 : constante cinética de pseudosegunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)

Construindo o gráfico de $\frac{t}{q_t}$ versus t obtêm-se uma reta em que o coeficiente angular é a constante de velocidade (K_2). Caso a relação linear da curva obtida por intermédio do modelo de pseudosegunda ordem obtenha valor próximo a 1, diz-se que tal modelo é favorável para explicar a cinética de adsorção predominante (COSTA et al., 2018).

Os poros do bioissorvente podem apresentar diferentes tamanhos e dessa forma, influenciar na difusão do adsorbato na sua superfície, por esse motivo Weber e Morris propuseram o modelo de difusão intrapartícula, onde é possível prever a espessura da camada que recobre a partícula sólida do bioissorvente, camada essa que dificulta o processo de difusão (BONETTO, 2016; COSTA et al., 2018). A Equação 10 refere-se ao modelo de difusão intrapartícula (COSTA et al., 2018).

$$q_t = K_{di}t^{1/2} + C \quad (\text{Eq. 10})$$

Onde:

q_t : quantidade de adsorbato adsorvida na fase sólida (mg g^{-1}) em um tempo t (min);

K_{di} : coeficiente de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1/2}$);

C : constante relacionada com a resistência à difusão (mg g^{-1}).

A partir do gráfico de q_t versus $t^{1/2}$ têm-se uma reta em que a inclinação refere-se ao K_{di} e a intersecção a C (COSTA et al., 2018). Determinar o valor de C é importante, visto que tal parâmetro infere sobre a espessura da camada limitante e, quanto maior a espessura desta camada mais dificultado é o processo de difusão (BONETTO, 2016).

3.4.6 Estudos Termodinâmicos

Os estudos termodinâmicos são importantes para demonstrar como a mudança de temperatura interfere no processo de adsorção, bem como determinar se o processo é espontâneo ou não (YAMAGUCHI; RUBIO; BERGAMASCO, 2019). A espontaneidade do processo e a energia da ligação adsorbato-biossorvente é determinada a partir dos cálculos dos parâmetros da variação da energia livre de Gibbs (ΔG^0), variação de entalpia (ΔH^0) e variação da entropia (ΔS^0), utilizando-se as Equações 11, 12 e 13 (COSTA et al., 2018; PAZ; GARNICA; CURBELO, 2018).

$$\Delta G^0 = - RT \ln K_{ads} \quad (\text{Eq. 11})$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (\text{Eq. 12})$$

$$\ln K_{ads} = - \frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (\text{Eq. 13})$$

Onde:

ΔG^0 : energia livre de Gibbs (kJ mol^{-1})

R : constante dos gases, $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

T : temperatura em Kelvin (K)

K_{ads} : constante de equilíbrio (L mg^{-1}) determinada por meio da equação das isotermas de Langmuir (K_L)

ΔH^0 : variações da entalpia (kJ mol^{-1})

ΔS^0 : variações da entropia ($\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

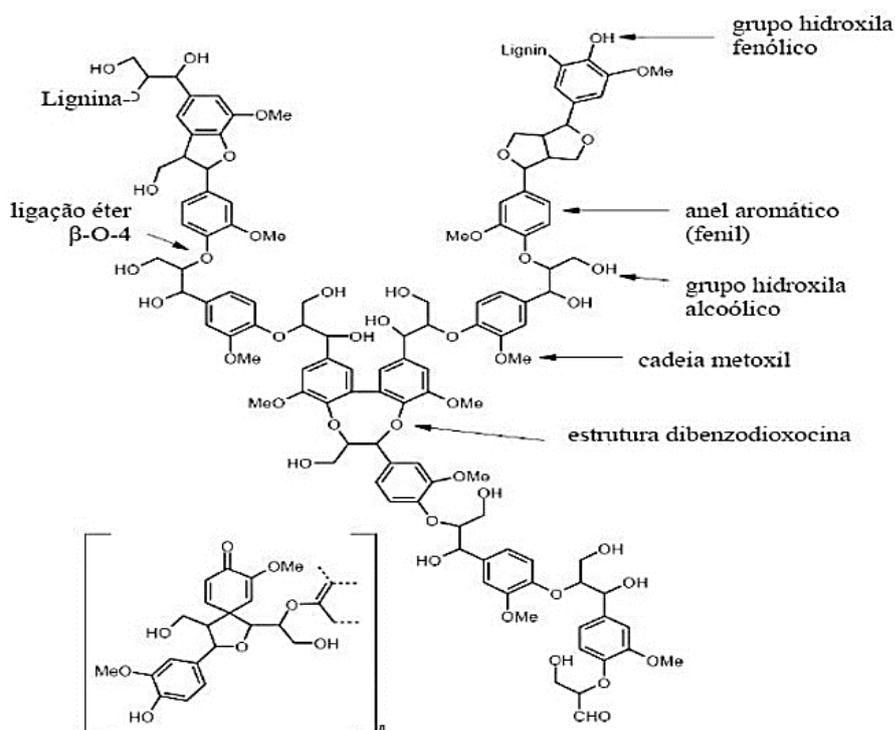
Ao plotar o gráfico de $\ln K$ versus T^{-1} , obtêm-se os valores de ΔH^0 e ΔS^0 dado pelo coeficiente angular da reta e pelo coeficiente linear, respectivamente (PAZ; GARNICA; CURBELO, 2018).

Para valores negativos de ΔG° diz-se que o processo é espontâneo, ou seja, termodinamicamente favorável e quando se obtêm valores positivos o processo não é espontâneo (YAMAGUCHI; RUBIO; BERGAMASCO, 2019). Quando ΔH° assume valor positivo o processo absorve energia e, portanto, é endotérmico (COSTA et al., 2018). Caso assumo valor negativo, o processo é exotérmico (COSTA et al., 2018). O ΔS° refere-se sobre a aleatoriedade na interface sólido-líquido, logo quando a entropia é positiva há um aumento na aleatoriedade do processo de adsorção do adsorbato (COSTA et al., 2018; YAMAGUCHI; RUBIO; BERGAMASCO, 2019).

3.4.7 Resíduos agroindustriais como biossorventes

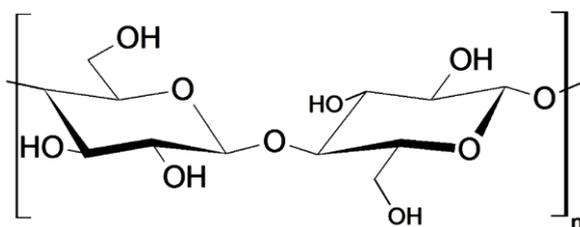
Os resíduos agroindustriais são classificados como de origem vegetal, e a parede celular de tais compostos é constituída pelos chamados materiais lignocelulósicos, que apresentam em sua composição fibras como a lignina, celulose e hemicelulose (CRESPÃO, 2017; LADEIRA, 2013). Essa composição ímpar dos materiais lignocelulósicos é responsável pela facilidade com que esses apresentam em adsorver substâncias poluentes e tal fato justifica-se pela estrutura química, a qual apresenta grupos hidroxilas que são sítios ativos na adsorção (CRESPÃO, 2017; LADEIRA, 2013; ESPASANDIN, et al., 2019). Nas Figuras 8, 9 e 10 (p.25) é possível observar os principais grupos funcionais presente na estrutura química da lignina e as estruturas químicas da celulose e da hemicelulose, respectivamente (LADEIRA, 2013; NASCIMENTO et al., 2014).

Figura 8 - Principais grupos funcionais presente na lignina



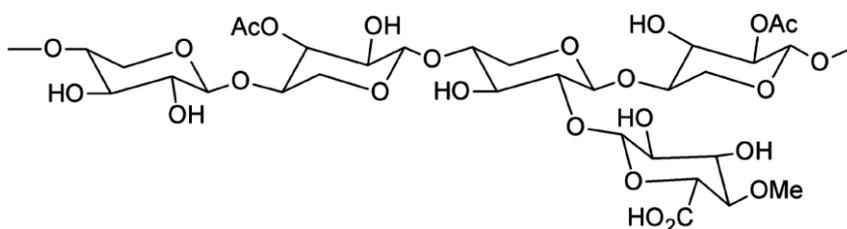
Fonte: MENEZES, 2007 *apud* LADEIRA, 2013.

Figura 9 - Estrutura química da celulose



Fonte: SOUSA NETO et al., 2012 *apud* NASCIMENTO et al., 2014.

Figura 10 - Estrutura química da hemicelulose



Fonte: SOUSA NETO et al., 2012 *apud* NASCIMENTO et al., 2014.

Observa-se na Figura 8 (p.24) que a estrutura química da lignina é complexa e heterogênea. No entanto, seus principais grupamentos são hidroxilas (O-H), éter (-O-), metóxi (CH₃O-) e ligações do tipo sp² (C=C). Sua função biológica é conferir rigidez e dureza as plantas. A celulose está presente na parede celular das plantas e é encontrada, em sua maioria, afiliada a lignina e a hemicelulose. Sua estrutura química é composta basicamente por extensos grupamentos hidroxilas, prevalecendo as ligações de hidrogênio inter e intramolecular (LADEIRA, 2013).

De forma distinta, a estrutura da hemicelulose apresenta cadeias menores e ramificadas e é classificada como um composto formado de polímeros presente em fibras vegetais e em sua estrutura química é possível observar grupamentos hidroxila, carbonila (C=O) e acetil (-COCH₃) (NASCIMENTO et al., 2014; SILVERSTEIN et al., 2007).

A utilização de resíduos agroindustriais como biossorventes de poluentes presentes em ambiente líquido tem sido alvo de interesse nos estudos, pois apresentam elevada capacidade de adsorção, baixo custo, fonte renovável, de grande disponibilidade, contribuindo de forma a reaproveitar materiais que se tornariam descartáveis (ANTUNES et al., 2010; FONTANA et al., 2016; FU; WANG, 2011 *apud* ROCKER, 2019; SILVA et al., 2014).

Catelan e Mendes (2019) avaliaram a remoção do corante azul de metileno presente em um resíduo dos laboratórios da graduação do curso de Engenharia Química da Universidade Federal do Espírito Santo empregando a palha de milho como carvão ativado e constataram que houve remoção de aproximadamente 48% do corante. Fontana e

colaboradores (2016) utilizaram a casca de urucum como bioissorvente para remoção de Pb (II) em soluções aquosas e concluíram que este bioissorvente *in natura* apresenta grande potencial para remoção do poluente, além de baixo custo.

Vários outros estudos empregando os mais variados tipos de resíduos agroindustriais já tiveram sua capacidade de retenção de poluentes avaliados, entre eles pode-se citar o uso de semente de mamão formosa (PRESTES et al., 2017), casca de trigo (BULUT; AYDIN, 2006), casca de avelã (DOGAN; ABAK; ALKAN, 2009), erva-mate (VEIT et al., 2014), talo de algodão (DENG et al., 2011), resíduos da palha de milho e da bainha do palmito pupunha (HONORATO, 2015), casca de banana e maçã (FRANCO, 2015), casca de coco verde (ESPASANDIN, 2019) e endocarpo da macaúba (GUILHEN, 2018).

Além do uso do bioissorvente *in natura*, pode-se realizar tratamentos químicos ácidos ou alcalinos com intuito de disponibilizar os grupamentos O-H presentes na celulose para reagir com as substâncias poluentes, removendo-as. Assim como aumentar a área superficial e o número de poros presentes no adsorvente, por intermédio da remoção dos compostos como lignina e hemicelulose (WANG; CHEN, 2009 *apud* ROCKER, 2019; NASCIMENTO et al., 2014). Paz, Garnica e Curbelo (2018) concluíram em seu estudo que empregando o bagaço de cana-de-açúcar tratado com ácido sulfúrico é possível adsorver íons chumbo de soluções aquosas.

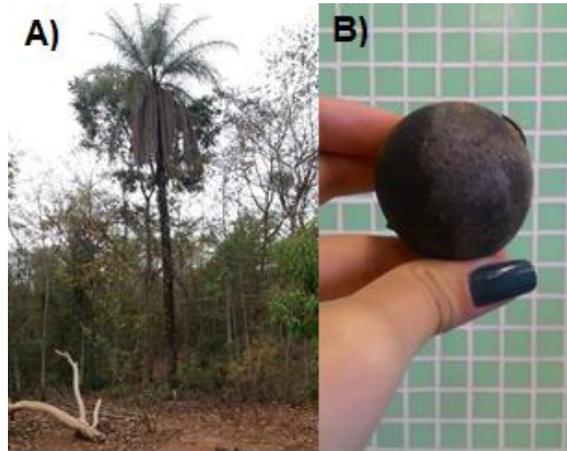
3.4.8 Macaúba (*Acrocomia aculeata*)

A macaúba é conhecida em cada região do Brasil por uma denominação diferente. Nas regiões Centro-Oeste chama-se de macaúba, enquanto no Norte mucajá ou coco-babão, além disso outras designações populares para a *Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd., nome científico, são utilizadas: bocaiúva, macacauba, macaibeira, macajuba, macaúba, macaúva, mucajá e mucajaba (MUSEU NACIONAL, 2019; VIANNA; COSTA, 2020).

É uma palmeira do gênero *Acrocomia*, amplamente encontrada no Brasil oriunda de florestas tropicais, principalmente nas regiões do cerrado em Minas Gerais, Goiás, Mato Grosso e Mato Grosso do Sul (AZEVEDO; COLOMBO; BERTON, 2012). A palmeira pode atingir alturas de até 20 metros, seus frutos são esféricos e apresentam diâmetro entre 2,5 – 5,0 centímetros (MUSEU NACIONAL, 2019). Na Figura 11 A (p.27) é possível observar a palmeira da macaúba e na B (p.27) o fruto desta palmeira.

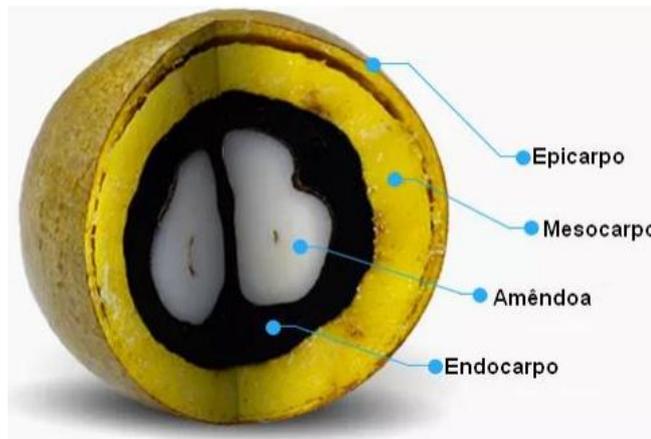
Os frutos da macaúba são compostos por três partes: epicarpo, mesocarpo e endocarpo, cada uma dessas partes apresentam características distintas (VALIM, 2015). Na Figura 12 (p.27) pode-se observar as partes referentes ao fruto e na Figura 13 (p.27) as características das mesmas.

Figura 11 - A) Palmeira da macaúba. B) Fruto da macaúba



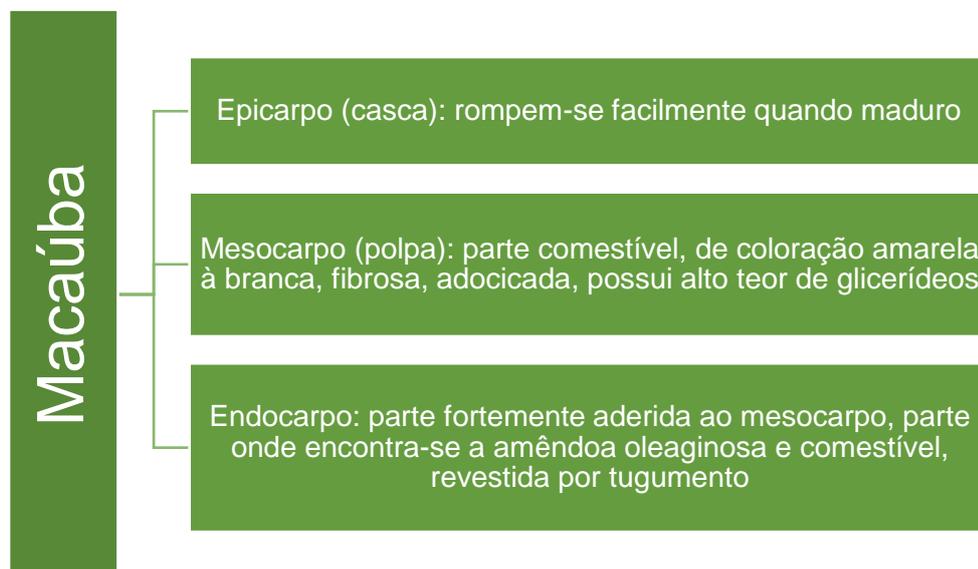
Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

Figura 12 - Fruto da Macaúba e suas respectivas partições



Fonte: VALIM, 2015.

Figura 13 - Características das partes dos frutos da Macaúba



Fonte: VALIM, 2015, adaptado.

Antigamente, no Estado de São Paulo e de Minas Gerais, o coco da macaúba era amplamente comercializado para a produção de óleo de macaúba e seu óleo para produção de sabão (AZEVEDO; COLOMBO; BERTON, 2012; VALIM, 2015). Além disso, as folhas eram utilizadas para alimentação de animais e para o desenvolvimento de artesanatos e o endocarpo para produção de carvão (BRASIL, 1995 *apud* VALIM, 2015). Conforme descrito por Ciconini et al., (2013) e citado por Valim (2015), da polpa da macaúba é possível obter uma farinha que pode ser empregada como ingrediente para confecção de bolos e sorvetes. De acordo com a Tabela Brasileira de Composição de Alimentos (TACO, 2006), a parte comestível da macaúba apresenta 40,7% de lipídeos e por este motivo, segundo Azevedo et al., (2012), atualmente a macaúba é utilizada em vários setores, como na indústria alimentícia, de produto de limpeza, cosmético e na produção de biodiesel, como fonte de combustível alternativo (AZEVEDO et al., 2012; GUILHEN, 2018).

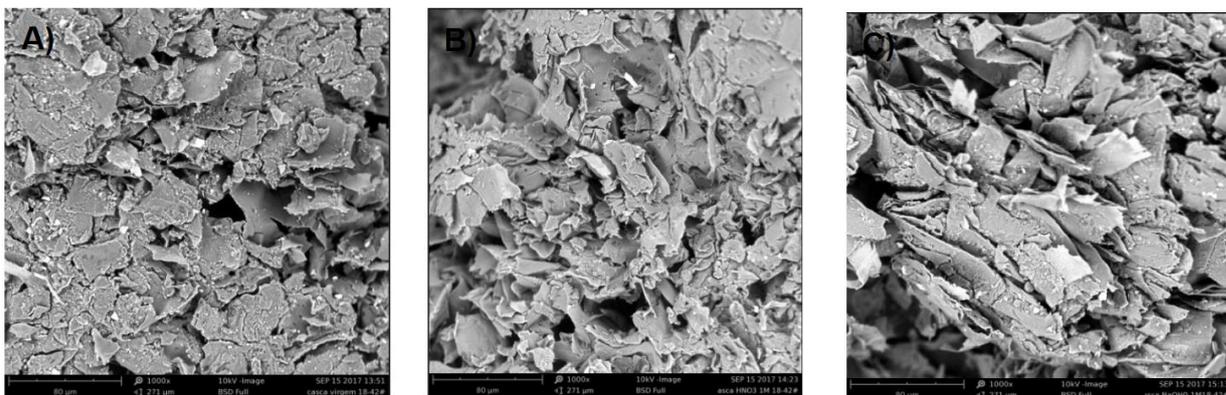
Nota-se que o fruto da macaúba é uma matéria-prima de interesse para o desenvolvimento de diversos produtos. No entanto, para maioria deles as cascas tornam-se resíduos. Dessa forma, utilizar esse resíduo agroindustrial, que apresenta baixo custo, disponibilidade e fácil acesso como bioissorvente para a remoção de poluentes presente em efluente aquosos é uma alternativa promissora (GUILHEN, 2018). Guilhen (2018) estudou o potencial de um biocarvão obtido do endocarpo da macaúba na remoção de U (VI) e constatou remoções acima de 99% do metal. Em outro estudo, Altino (2016) fez o uso do endocarpo da macaúba como material adsorvente para remoção de Ni (II) e verificou que a biomassa empregada pode ser utilizada para o tratamento de efluentes contendo esse poluente.

3.4.9 Técnicas para caracterização da superfície do bioissorvente

O uso de técnicas para caracterizar física e quimicamente a superfície do bioissorvente faz-se necessário, visto que a adsorção é um fenômeno de superfície (NASCIMENTO et al., 2014).

O MEV é uma análise que permite verificar a superfície, a morfologia e a porosidade do material adsorvente por intermédio de imagens com aumento microscópico (ESPASANDIN et al., 2019; ROCKER et al., 2019). Para obter tais imagens emprega-se o equipamento microscópio eletrônico de varredura, no qual promove, sob vácuo, uma propagação de feixe de elétrons que incidem na amostra (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007). Caso a amostra não seja condutora de corrente elétrica, realiza-se a metalização com material condutor de ouro ou carbono (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007). As Figuras 14 A e B (p.29) referem-se à uma imagem obtida através do MEV da superfície da casca de coco *in natura* (A), pré-tratado com HNO₃ (B) e pré-tratado com NaOH ampliada 1000 vezes (ESPASANDIN et al., 2019).

Figura 14 - MEV da superfície da casca de coco *in natura* (A), pré-tratado com HNO₃ (B) e pré-tratado com NaOH ampliada 1000 vezes

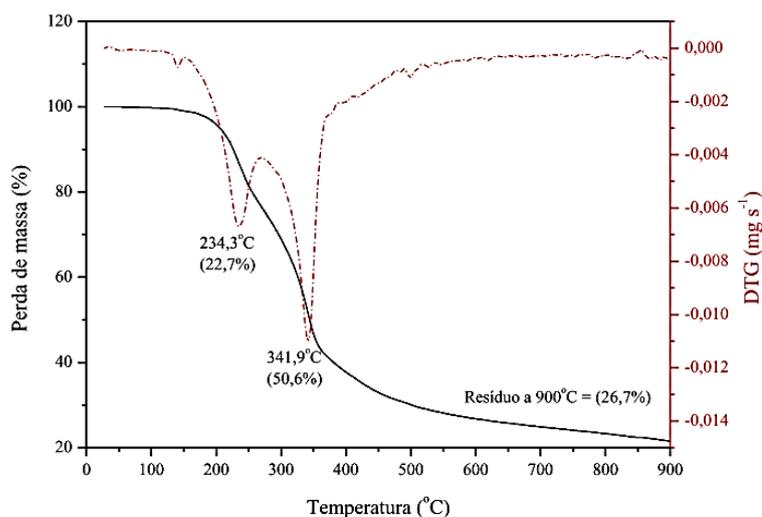


Fonte: ESPASANDIN et al., 2019.

Observa-se na Figura 14 A que a superfície do bioadsorvente *in natura* é achatada e com poucos poros, após o tratamento ácido (Figura 14 B) a superfície do material têm os poros reduzidos, no entanto após o tratamento básico (Figura 14 C) os poros tornam-se maiores, contribuindo para o aumento no processo de bioadsorção (ESPASANDIN et al., 2019).

A TGA é uma técnica termoanalítica em que é possível observar a variação de massa do adsorvente em função da temperatura (BONETTO, 2016; DENARI; CAVALHEIRO, 2012). Essa técnica permite observar a degradação do bioadsorvente oriundo da decomposição dos componentes presentes neste material (ROCKER et al., 2019). Na Figura 15 é possível observar a curva de TGA do bagaço de maçã empregado como bioadsorvente na remoção do corante azul de metileno (BONETTO, 2016).

Figura 15 - Análise Termogravimétrica do bagaço de maçã

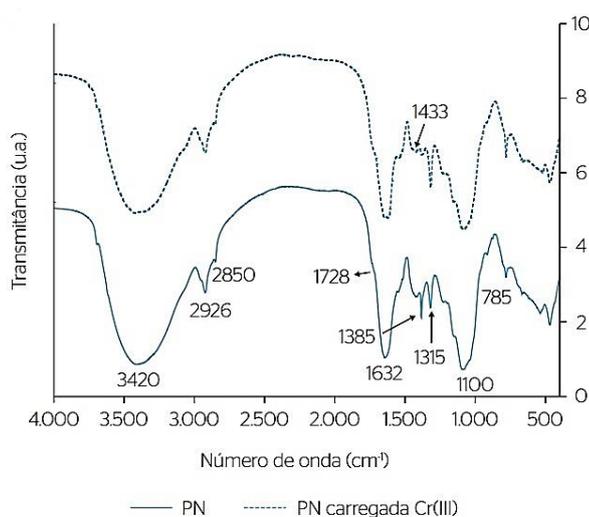


Fonte: BONETTO, 2016.

Conforme relatado por Bonetto (2016) observa-se que a curva de TGA permanece quase que intacta até a temperatura de 200 °C, ou seja, não há perda de massa significativa. No entanto, após tal temperatura a variação brusca da curva indica a degradação do material até 400 °C aproximadamente (BONETTO, 2016).

O IR é uma técnica que se baseia na capacidade das moléculas em absorver luz (SILVERSTEIN et al., 2007). Desta forma, o equipamento espectrofotômetro emite uma luz, situada na faixa de comprimento de onda do visível e do micro-ondas, que será absorvida pelas moléculas presentes na amostra e em resposta bandas características a determinados grupamentos químicos são formadas, e o conjunto destas bandas é conhecido como espectro (NASCIMENTO et al., 2014; PAIVA; LAPMAN; KRIZ, 2015; SILVERSTEIN et al., 2007). Na Figura 16 é possível observar o espectro de IR dos bio sorventes *Pistia stratiotes in natura* (PN), quimicamente modificada com ácido cítrico (PM), antes da bio sorção do íon metálico Cr (III) (ROCKER et al., 2019).

Figura 16 - Espectro de IR bio sorventes *Pistia stratiotes in natura* (PN) quimicamente modificada com ácido cítrico (PM)



Fonte: ROCKER et al., 2019.

Rocker e colaboradores (2019) puderam comprovar através do espectro de IR a presença de uma banda larga de absorção característica do grupo hidroxila próxima à 3400 cm^{-1} (ν O-H), banda de absorção característica de estiramento simétrico e assimétrico de C-H próximo à 2800 e 2900 cm^{-1} (ν C-H), bandas de absorção próxima à 1700 cm^{-1} de carbonila, bandas de absorção próxima à 1600 correspondente ao estiramento C-N e C=O, bandas de absorção próxima à 1300 cm^{-1} que correspondem ao estiramento da ligação C-O. Nota-se também um aumento na largura da banda próxima à 3400 cm^{-1} após a modificação química, que segundo Rocker e colaboradores (2019) é um indicativo do aumento dos grupos hidroxilas.

3.4.10 Potencial do ponto de carga zero

O ponto de carga zero (pH_{PCZ}) trata-se de um parâmetro que pode ser empregado a fim de analisar a carga presente na superfície do biossorvente quando esse é submetido a determinada mudança de pH (MAZETTO et al., 2016).

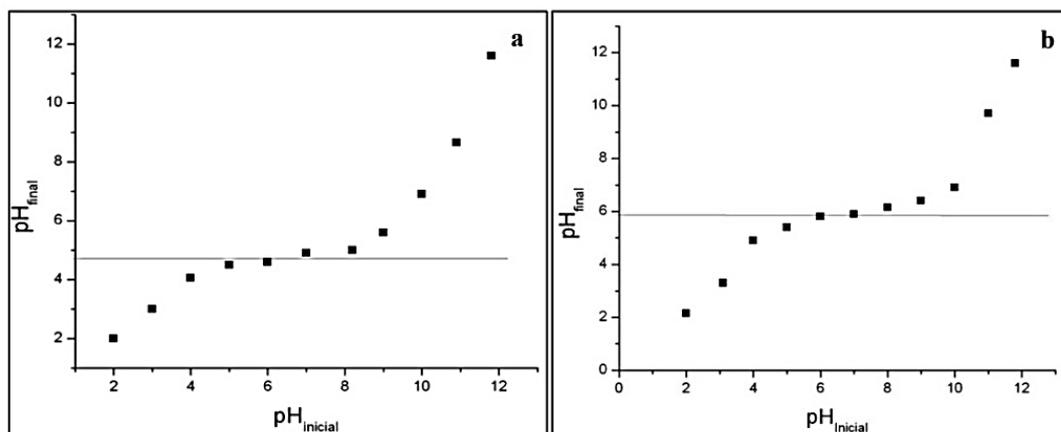
Quando o biossorvente é submetido às soluções com cargas positivas (H^+) ou cargas negativas (OH^-), os sítios ativos presentes na superfície de tal material é capaz de ligar-se com tais as cargas, tornando-se positivo ou negativo. Desta forma, o pH da solução desempenha uma função crucial uma vez que interfere nas cargas presentes na superfície do biossorvente, o que pode facilitar sua interação com o adsorbato durante o processo de biossorção, influenciando no tipo de interação e conseqüentemente no favorecimento eletrostático do processo (RAMOS et al., 2017).

No pH_{PCZ} , a superfície do biossorvente estará com carga líquida nula, ou seja, a quantidade de cargas positivas é equivalente às negativas, sendo assim quando o pH da solução estiver menor do que o ponto de carga zero, significa que a carga superficial do adsorbente é positiva. Em contrapartida, se o pH da solução estiver maior que o ponto de carga zero, o adsorbente estará predominante com carga negativa (COSTA; MELO, 2018).

Modificar quimicamente o biossorvente pode ser interessante para favorecer o processo de biossorção, visto que tal mudança pode vir a alterar o ponto de carga zero da biomassa. O pH governa as interações eletrostáticas que ocorrem entre o adsorbente e o adsorbato, deslocando o pH do ponto de carga zero de determinado biossorvente, esse poderá ser empregado na remoção específica de poluentes catiônicos ou aniônicos (RAMOS et al., 2017; ROCKER et al., 2019).

Berni e colaboradores (2019) determinaram o ponto de carga zero do epicarpo do açaí, natural e quimicamente modificado com NaOH empregando a técnica dos 11 pontos. A Figura 17 A (p.32) apresenta o gráfico do pH_{PCZ} obtido utilizando o açaí *in natura* e a B o açaí após tratamento básico. Observa-se que açaí *in natura* apresentou pH_{PCZ} 4,75 e o quimicamente modificado 5,9. Demonstrando que a modificação química influenciou no pH_{PCZ} , de forma a conferir um aumento nesse valor após o tratamento alcalino do material (BERNI et al., 2019).

Figura 17 - Gráfico do pH_{PCZ} obtido utilizando o açaí in natura (A) e após tratamento básico (B)



Fonte: BERNI et al., 2019

3.5 Espectrometria de Absorção Atômica com Chama

A espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) é uma técnica espectroanalítica que apresenta como princípio o fato de que os elétrons, presentes na amostra, ao receberem uma fonte de calor ou energia (chama) são decompostos em átomos livres gasosos, os quais saem do estado fundamental para o excitado e ao retornarem para o estado inicial emitem energia na forma de luz (KRUG; NÓBREGA; OLIVEIRA, 2004). Essa energia emitida na forma de luz é dada em valor de absorbância medido em comprimento de onda específico e desta forma obtêm-se a concentração atômica do elemento analisado (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2007; SKOOG et al., 2006).

O equipamento é composto por uma fonte de radiação, atomizador, conjunto monocromador e o detector (KRUG; NÓBREGA; OLIVEIRA, 2004). A fonte é responsável pela emissão dos elétrons, em geral, é a lâmpada de cátodo oco fabricado com o metal que se deseja analisar. No atomizador ocorre a transformação dos elétrons em átomos gasosos. O conjunto monocromador permite selecionar o comprimento de onda a ser empregado na análise mediante ao elemento a ser analisado (SILVA, 2018). O detector absorve o comprimento de onda oriundo do monocromador (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2007; SKOOG et al., 2006).

Essa técnica é amplamente utilizada na química, pois é uma técnica simples, de baixo custo, além de ser empregada para quantificação de elementos, como os metais, presentes em soluções aquosas, e neste estudo será empregada para quantificar a concentração resultante do analito (Pb II) após o contato com o biossorvente (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2007; SKOOG et al., 2006).

3.6 Espectroscopia na região do Ultravioleta Visível

A espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-vis) é uma análise que baseia-se na capacidade que determinados compostos apresentam em absorver luz. Dessa forma, mantendo-se constante o comprimento de onda, pode-se dizer que a concentração do composto que absorve luz é proporcional à concentração molecular do soluto (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2007; LUCAS, 2019; SANTOS, 2019; SKOOG et al., 2006).

Os compostos capazes de absorver luz são os que possuem em sua estrutura química grupos cromóforos (SOUZA, 2013). Os cromóforos são grupos que apresentam instauração e realizam ligação do tipo covalente, como por exemplo carboxila, aldeído, amino, éster, éter, entre outros (LUCAS, 2019; SOUZA, 2013). Cada um desses grupos absorve luz na região do ultravioleta ou do visível em comprimentos de onda característicos, pois apresentam diferentes grupos funcionais e conseqüentemente realizam transições eletrônicas distintas (SOUSA, 2013).

Para o calcular a concentração do composto, em absorbância, utilizam-se duas equações (Equações 13 e 14), conhecidas como Lei de Lambert Beer (SILVA et al., 2017).

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (\text{Eq.13})$$

$$A = -\log_{10}T \quad (\text{Eq.14})$$

Onde:

T = transmitância

I = intensidade transmitida

I₀ = intensidade incidente

A = absorbância (nm)

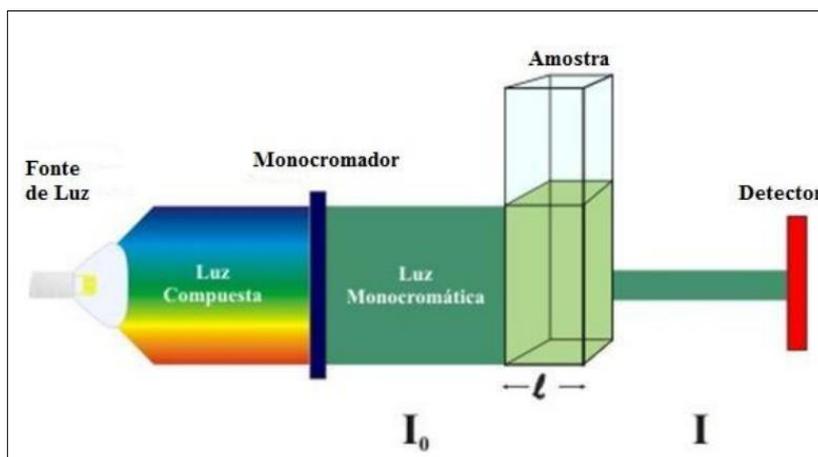
No equipamento, um feixe de luz passa sobre determinado meio (cubeta) contendo a amostra (composto) a ser analisada. A luz que passa pela cubeta é chamada de intensidade transmitida e correlaciona-se com a concentração do composto. Já a luz que é absorvida pelo composto é chama de intensidade absorvida (SKOOG et al., 2006).

Nesta análise, a amostra apenas absorverá radiação no comprimento de onda correspondente ao ultravioleta (400 nm – 100 nm) e ao visível (780 nm – 400 nm) e o analito será analisado no comprimento de onda referente a sua máxima absorção, no caso do corante azul de metileno, a máxima absorção ocorre no comprimento de onda de 665 nm (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2007; LUCAS, 2019; WENG; LIN; TZENG, 2009).

O equipamento é composto por uma fonte de luz, conjunto monocromador, cubeta e o detector. A fonte é responsável por emitir a radiação, o monocromador permite selecionar

mecanicamente o comprimento de onda desejado, conforme o composto a ser determinado e é responsável por transformar a luz emitida em vários comprimentos de onda, em apenas um comprimento, a cubeta é onde insere-se a amostra e o detector é responsável por medir, em absorbância, a intensidade da luz transmitida (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2007; LUCAS, 2019; WENG; LIN; TZENG, 2009). Na Figura 18 é possível observar uma representação esquemática do espectrofotômetro empregado na análise.

Figura 18 - Representação esquemática do Espectrofotômetro na região do UV-vis



Fonte: UNESP, 2020.

Essa técnica pode ser utilizada nas análises química, pois permite a identificação e quantificação de espécies orgânicas, como o corante azul de metileno, além disso apresenta vantagens como boa sensibilidade, baixo custo de análise, fácil operação e equipamentos robustos (SANTOS, 2019; HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2007; SKOOG et al., 2006).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais e Reagentes

4.1.1 Reagentes

Os reagentes empregados foram de grau analítico, P.A., e para a execução dos procedimentos utilizaram-se a água destilada obtida do destilador Quimis. As soluções aquosas de cloreto de sódio cristal P.A. – NaCl (Qhemis), ácido clorídrico P.A. - HCl (Neon, 37% m m⁻¹), hidróxido de sódio P.A. – NaOH (Cromoline) e ácido cítrico P.A. - C₆H₈O₇ (Alphatec) utilizadas para determinação do ponto de carga zero foram preparadas em uma concentração 0,1 mol L⁻¹ para a solução de NaOH e NaCl e na concentração de 1,2 mol L⁻¹ a solução de C₆H₈O₇. As mesmas soluções de NaOH e de C₆H₈O₇ foram empregadas para os respectivos tratamentos químico dos biossorventes. A solução de chumbo – Pb (II), que simulou os efluentes, foi preparada a partir da solução de nitrato de chumbo II – Pb(NO₃)₂ (aq)

(Proquímico) na concentração de 1000 mg L⁻¹, solução estoque (SE). A solução de azul de metileno, que simulou os efluentes, foi preparada a partir do azul de metileno hidratado P.A. (Neon) em uma concentração de 1000 mg L⁻¹, solução estoque (SE).

4.1.2 Equipamentos

Para o preparo da biomassa utilizou-se liquidificador comercial Skymesen (Modelo LB-15MG) e as amostras foram secas em estufa Solab (Modelo SL – 100). As granulometrias foram separadas empregando-se a série de peneiras Tyler, da marca Bertel Indústria Metalúrgica LTDA. As massas foram medidas na balança Adventurer™ Ohaus (Modelo AR2140). As caracterizações químicas da biomassa, bem como a avaliação da eficiência de remoção dos poluentes em estudo, foram realizadas por meio do espectrofotômetro de infravermelho Shimadzu (Modelo Iraffinity-1), microscópio eletrônico de varredura SHIMADZU (Modelo SUPERSCAN SSX – 550), espectrofotômetro ultravioleta visível Mapada (Modelo V-11000) e espectrômetro de absorção atômica Varian (Modelo Spectraa 55-B). Para a determinação do ponto de carga zero mediu-se o pH das soluções utilizando o pHmetro Digimed (DM-20) e tais soluções foram agitadas no agitador Icell (Modelo 113). Para o tratamento dos bio sorventes utilizou-se bomba à vácuo Primatec (Modelo 121). Nos testes de cinética de adsorção empregou-se a incubadora refrigerada da marca Marconi (Modelo MA 830).

4.2 Metodologia

4.2.1 Preparo do bio sorvente

Os frutos da macaúba utilizados para estes experimentos foram coletados em uma propriedade privada, Recanto do Jacarandá, localizada no município de Jaboticatubas.

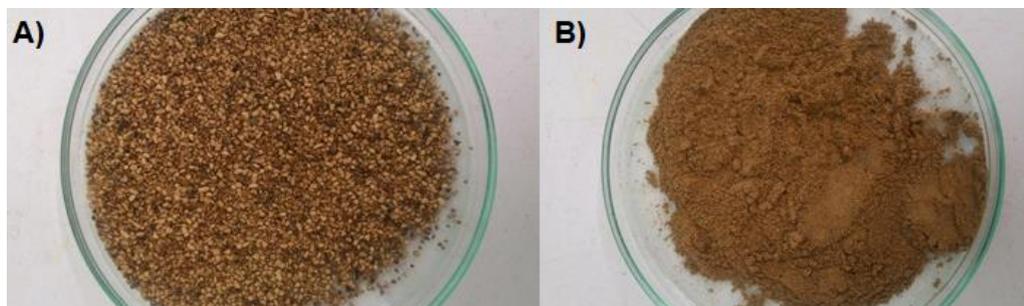
As cascas da macaúba foram separadas da polpa utilizando-se um martelo. Uma vez que os experimentos foram conduzidos empregando as cascas do fruto, essas foram lavadas e deixadas por uma hora na água destilada. Em seguida, toda a biomassa obtida foi levada para estufa à 55 °C até a completa secagem. A biomassa seca foi processada em liquidificador industrial e o pó obtido foi separado através de uma análise granulométrica, com auxílio da série de peneiras Tyler. As frações granulométricas empregadas nos ensaios de bio sorção do corante azul de metileno e do metal Pb (II) correspondem as faixas de 0,70-1,40 mm e 0,25-0,35 mm e estas foram chamadas de bio sorvente *in natura*. Na Figura 19 (p.36) pode-se observar as cascas da macaúba após serem secas em estufa e nas Figuras 20 A e B (p.36) o bio sorvente *in natura* obtido após a peneiração, nas faixas granulométricas de 0,70-1,40 mm e 0,25-0,35 mm, respectivamente.

Figura 19 - Cascas do fruto da macaúba



Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

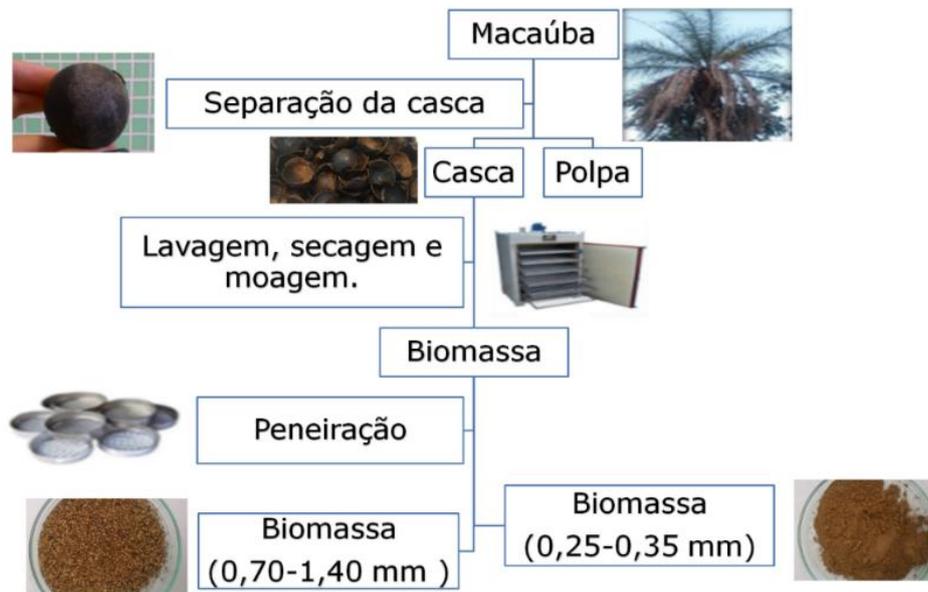
Figura 20 - A) Biossorvente *in natura*, 0,70-1,40 mm e B) Biossorvente *in natura*, 0,25-0,35 mm



Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

A Figura 21 é uma representação esquemática da metodologia empregada para o preparo do biossorvente *in natura*.

Figura 21 - Metodologia empregada para o preparo do biossorvente *in natura*



Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

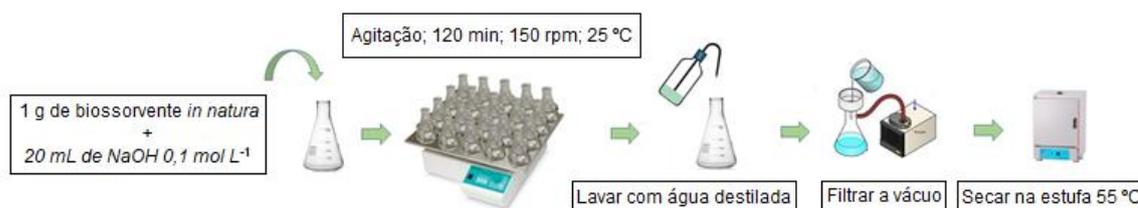
4.2.2 Preparo do biossorvente tratado com NaOH e quimicamente modificado

Os biossorventes tratados com NaOH e quimicamente modificado com ácido cítrico foram preparados a partir da metodologia proposta por Souza e colaboradores (2012). Desta

forma, as frações granulométricas obtidas a partir do bioissorvente *in natura* foram divididas em três partes. As duas primeiras foram, inicialmente, tratadas empregando a solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ (MOH), e em seguida uma das partes tratada com NaOH foi modificada quimicamente através da adição de ácido cítrico 1,2 mol L⁻¹ (MAC). A terceira parte, sem tratamento químico, corresponde ao bioissorvente *in natura* (MIN).

Para tratar a superfície do material com NaOH utilizou-se a seguinte proporção: a cada um grama de bioissorvente *in natura* adicionaram-se 20 mL da solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ em um erlenmeyer de 250 mL. A mistura foi agitada por 120 min, utilizando 150 rpm e temperatura de 25 °C. Em seguida, lavou-se o bioissorvente com água destilada, filtrou-se à vácuo e levou-o para a estufa à 55 °C. Na Figura 22 é possível observar uma representação esquemática para o preparo do bioissorvente tratado com NaOH 0,1 mol L⁻¹.

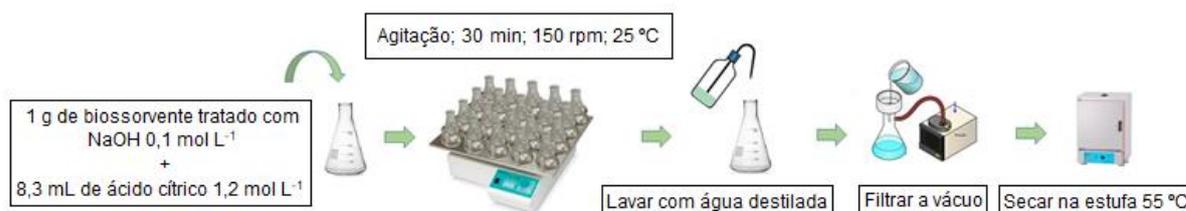
Figura 22 - Preparo do bioissorvente tratado com NaOH 0,1 mol L⁻¹



Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

Para tratar a superfície do material com ácido cítrico, empregou-se a segunda fração tratada com NaOH. Para cada um grama de bioissorvente tratado com NaOH adicionaram-se 8,3 mL da solução de ácido cítrico 1,2 mol L⁻¹. Transferiu-se o bioissorvente e a solução para um erlenmeyer de 250 mL. A mistura foi agitada por 30 min, a uma velocidade de 150 rpm e em temperatura de 25 °C. Em seguida, lavou-se o bioissorvente com água destilada, filtrou-se à vácuo e levou-o para a estufa à 55 °C. Na Figura 23 é possível observar a representação esquemática para o preparo do bioissorvente quimicamente modificado com ácido cítrico 1,2 mol L⁻¹.

Figura 23 - Preparo do bioissorvente quimicamente modificado com ácido cítrico 1,2 mol L⁻¹



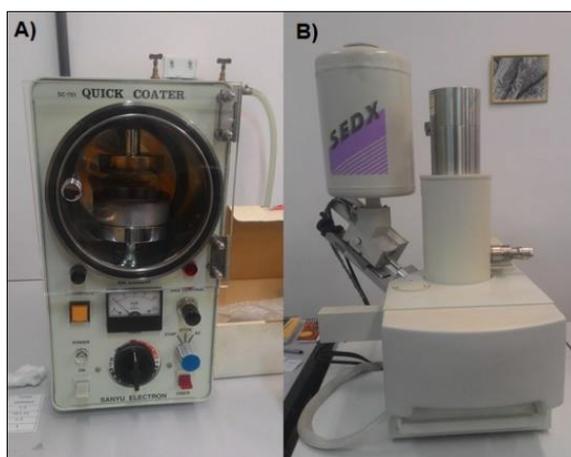
Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

4.2.3 Caracterização físico-química dos bioissorventes

As caracterizações físico-química dos bioissorventes (MIN, MOH e MAC) foram realizadas quanto a estabilidade, composição química e morfologia por meio das análises de MEV, TGA, IR e pH_{PCZ} . As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais do Departamento de Engenharia de Materiais e no Laboratório de Caracterização de Materiais do Departamento de Química, ambos no CEFET-MG.

As amostras submetidas as análises de MEV foram introduzidas em uma placa metálica e em seguida, inseridas no metalizador (QUICK COATER SC 701 SANYU ELECTRON). Sobre a superfície do bioissorvente depositou-se uma camada de platina (corrente de 1,5 mA por 60 s) e após esse procedimento a amostra foi analisada no microscópico eletrônico de varredura (SUPERSCAN SSX – 550, SHIMADZU). Analisaram-se os bioissorventes MIN, MOH e MAC nas duas faixas granulométricas (0,25-0,35 mm e 0,70-1,40 mm). Nas Figuras 24 A é possível observar o metalizador e na B o equipamento empregado para a realização desta análise.

Figura 24 - A) Metalizador utilizado para inserir a amostra B) Equipamento utilizado para análise de MEV



Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

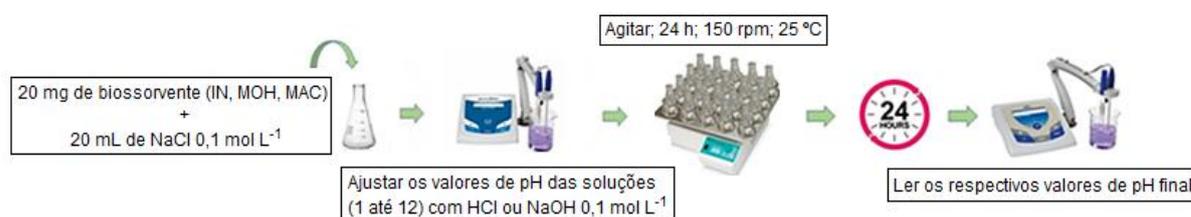
As análises de TGA das amostras MIN, MOH e MAC foram realizadas utilizando o equipamento da marca Shimadzu (Modelo DTG-60H) e as condições empregadas foram: temperatura ambiente até 900 °C e taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} , sob atmosfera de ar com fluxo de 50 mL min^{-1} .

Para as análises do IR das amostras (MIN, MOH, MAC) utilizou-se o espectrofotômetro da Shimadzu (Modelo Irapidity¹), os espectros foram coletados na faixa de trabalho de 4000 a 400 cm^{-1} , no modo de refractância difusa (ATR).

Determinou-se o pH_{PCZ} para os três bioissorventes em estudo (MIN, MOH, MAC). Os experimentos foram realizados em triplicata. Com auxílio de uma balança pesou-se 20 mg de cada uma das amostras e transferiu-as para os respectivos erlenmeyers de 250 mL. Aos

erlenmeyers adicionaram-se 20 mL da solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ sob 12 diferentes condições de pH inicial (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12). Os valores de pH das soluções foram ajustados, com auxílio do pHmetro, utilizando as soluções de HCl e de NaOH nas concentrações de 0,1 mol L⁻¹. Em seguida, as amostras foram submetidas à agitação por 24 h, com rotação de aproximadamente 150 rpm e temperatura de 25 °C. Após esse período realizaram-se a leitura dos respectivos valores de pH final, com auxílio do pHmetro (DEOLIN et al., 2013; SMICIKLAS et al., 2000 *apud* ALFREDO et al., 2015). Na Figura 25 é possível observar a representação esquemática para determinação do pH_{PCZ} dos biossorventes.

Figura 25 - Determinação dos potenciais do ponto de carga zero dos biossorventes *in natura*, tratado com NaOH e quimicamente modificado com ácido cítrico



Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

4.2.4 Experimentos de biossorção

Os experimentos de biossorção foram realizados em etapas, com o objetivo de determinar as melhores condições experimentais para realização dos ensaios. Inicialmente, realizaram-se as análises exploratórias, onde verificou-se a influência do pH e do tratamento químico na porcentagem de remoção dos poluentes AM e Pb (II). Em seguida realizou-se o planejamento experimental 2² onde verificou-se a influência da granulometria e do tempo de contato.

Os experimentos para o íon Pb (II) e para o corante AM foram realizados em batelada, empregando 200 mg dos biossorventes MIN, MOH e MAC, 50,00 mL da solução poluentes e rotação de 150 rpm. Trabalhou-se com diversas concentrações das soluções poluentes, temperatura e pH. Todos os experimentos foram realizados em triplicata. A eficiência dos experimentos de biossorção foi avaliada com o auxílio das técnicas de FAAS, para o íon Pb (II) e UV-vis, para o corante AM.

4.2.4.1 Determinação de íons Pb (II) nos testes de biossorção por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama

Os ensaios para determinação de Pb (II) nos efluentes sintéticos foram conduzidos em batelada e as porcentagens de remoção foram avaliadas mediante análise no FAAS. O preparo da curva de calibração foi realizado empregando a solução padrão de Pb (II) na concentração de 1000 mg L⁻¹ e os parâmetros de trabalho adotado encontram-se dispostos Quadro 3 (p.40).

Quadro 3 - Parâmetros de análise para determinação de íons Pb (II) empregando a técnica de Absorção Atômica com Chama

Comprimento de onda (nm)	217
Fenda (nm)	1
Gases da chama	Ar/acetileno
Faixa ótima de trabalho (mg L ⁻¹)	0,1 – 30
Corrente da lâmpada (mA)	5

Fonte: Elaborado pela autora, extraído do livro *Analytical Methods*.

4.2.4.2 Determinação do corante azul de metileno nos testes de biossorção por Espectroscopia na região do Ultravioleta Visível

O corante azul de metileno foi determinado empregando a técnica de UV-vis, o comprimento de onda utilizado para a leitura dos padrões e das amostras foi de 665 nm. O preparo da curva de calibração foi realizado utilizando a solução estoque de azul de metileno na concentração de 1000 mg L⁻¹.

4.2.4.3 Análises exploratórias

Inicialmente foram realizadas análises exploratórias para verificar a influência do pH e do tratamento químico na biossorção dos poluentes. Os experimentos para determinação do corante AM foram conduzidos utilizando aproximadamente 200 mg dos biossoventes MIN, MAC e MOH na faixa granulométrica de 0,25-0,35 mm e 50,00 mL da solução que simulou o efluente na concentração de 100 mg L⁻¹ da solução estoque de AM hidratado P.A. (1000 mg L⁻¹), em pH de 4,0, 8,0 e 10. O pH 4,0 era o pH da solução que simulou o efluente AM, para atingir o pH 8,0 utilizou-se solução tampão de fosfato de potássio monobásico (KH₂PO₄)/bibásico (K₂HPO₄) e para o pH 10 solução tampão de hidróxido de amônio (NH₄OH)/cloreto de amônio (NH₄Cl).

Os erlenmeyers contendo as soluções foram submetidos à agitação na incubadora refrigeradora utilizando 150 rpm, temperatura de 25 °C, por 120 min. Após 120 min recolheu-se uma alíquota das respectivas amostras, filtrou-as com algodão e realizaram-se as leituras utilizando o UV-vis, no comprimento de onda de 665 nm.

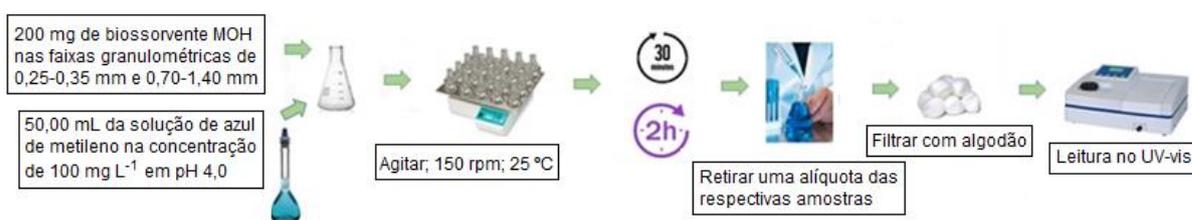
Os experimentos para determinação do metal Pb (II) foram conduzidos de forma semelhante a do corante, entretanto a solução que simulou o efluente era na concentração de 40 mg L⁻¹ da solução estoque de Pb(NO₃)₂ (1000 mg L⁻¹) e no pH de 4,0 e 7,0. O pH 4,0 era o pH da solução que simulou o efluente contaminado por Pb (II) e o pH 7,0 uma solução tampão de dihidrogenofosfato de potássio (KH₂PO₄)/hidrogenofosfato de sódio (Na₂HPO₄). As leituras das soluções filtradas foram realizadas utilizando o FAAS.

4.2.4.4 Planejamento experimental 2²

Realizou-se as análises para determinação dos níveis granulométricos (0,25-0,35 mm e 0,70-1,40 mm) e tempo de agitação (30 e 120 min) que correspondem a melhor eficiência na remoção dos poluentes estudados. Dessa forma foi aplicado um planejamento fatorial do tipo 2². Os modelos matemáticos obtidos foram avaliados com nível de confiança igual a 95% quanto a significância dos seus parâmetros, eficiência, aleatoriedade dos resíduos ao longo dos experimentos, distribuição dos resíduos e quanto ao coeficiente de correlação R².

Para determinação do corante AM pesou-se 200 mg do bioissorvente MOH nas faixas granulométricas de 0,25-0,35 mm e 0,70-1,40 mm. Ao erlenmeyer contendo o bioissorvente adicionou-se 50,00 mL da solução que simulou o efluente na concentração de 100 mg L⁻¹ da solução estoque de AM (1000 mg L⁻¹), em pH de aproximadamente 4,0. Os erlenmeyers foram submetidos à agitação na incubadora refrigeradora, com 150 rpm, temperatura de 25 °C, por 30 e 120 min. Após 30 min de agitação recolheu-se uma alíquota das respectivas amostras, filtrou-as com algodão e realizaram-se as leituras utilizando o UV-vis, no comprimento de onda de 665 nm. Após 120 min de agitação, prosseguiram-se as leituras dos restantes das triplicatas empregando-se as mesmas condições. Para determinação dos íons Pb (II), as mesmas condições foram empregadas, entretanto utilizando-se 200 mg do bioissorvente MIN e 50,00 mL da solução que simulou o efluente na concentração de 40 mg L⁻¹ da solução estoque de Pb(NO₃)₂ (1000 mg L⁻¹), em pH de aproximadamente 4,0. As leituras das amostras foram realizadas utilizando o FAAS. Nas Figuras 26 e 27 (p.42) é possível observar a representação esquemática do planejamento experimental para determinação do corante AM e do íon Pb (II), respectivamente.

Figura 26 - Planejamento experimental para determinação do corante azul de metileno em pH 4,0



Fonte: Elaborada pela autora, 2020.

Figura 27 - Planejamento experimental para determinação do íon Pb (II) em pH 4,0



Fonte: Elaborada pela autora, 2020.

Na Tabela 1 é possível observar o planejamento fatorial 2^2 e as condições experimentais pré-estabelecidas.

Tabela 1 - Planejamento experimental 2^2 - Condições pré-estabelecidas

Experimento	Tempo de contato (min)	Superfície de contato (mm)
1	30 (-1)	0,70-1,40 (+1)
2	120 (+1)	0,70-1,40 (+1)
3	30 (-1)	0,25-0,35 (-1)
4	120 (+1)	0,25-0,35 (-1)

4.2.4.5 Isoterma de adsorção

Os experimentos de equilíbrio foram conduzidos variando a concentração dos poluentes, utilizando aproximadamente 200 mg do bioissorvente MOH na granulometria de 0,70-1,40 mm para o AM e 200 mg de bioissorvente IN na granulometria de 0,25-0,35 mm para o Pb (II), tempo de 120 min e rotação de 150 rpm. Os ensaios de bioissorção foram realizados em três temperaturas distintas, 15, 25 e 35 °C, no qual foi possível obter três isotermas para cada um dos poluentes estudados. As concentrações para o Pb (II) foram de 20, 80, 120, 160 e 200 mg L⁻¹, enquanto as concentrações do AM foram de 50, 200, 300, 400, 500 mg L⁻¹. As soluções sintéticas que simularam os efluentes continham 50,00 mL das respectivas soluções estoques de 1000 mg L⁻¹. O pH para ambos os experimentos foi de 4,0.

Após o tempo de 120 min de contato entre as soluções poluentes e o bioissorvente, alíquotas das amostras foram retiradas, filtradas com algodão e a concentração de cada poluente foi determinada. A Figura 28 é uma representação esquemática utilizada para a execução dos procedimentos de adsorção.

Figura 28 - Representação esquemática para a execução dos procedimentos: planejamento fatorial, isoterma e cinética de adsorção



Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

4.2.4.6 Cinética de adsorção

Para tal experimento pesou-se 200 mg do biossorvente MOH (granulometria de 0,70-1,40 mm para o corante AM), temperatura de 25 °C e rotação de 150 rpm. A solução sintética que simulou o efluente continha 50,00 mL da solução estoque de 1000 mg L⁻¹ do corante na concentração de 200 mg L⁻¹. O pH foi mantido em 4,0. As alíquotas das amostras foram retiradas de 15 em 15 minutos até completar 120 minutos, e, em seguida, filtradas com algodão para posterior análise da concentração remanescente do poluente.

4.2.4.7 Estudo termodinâmico

Os estudos termodinâmicos da biossorção do AM e do Pb (II) pelos biossorbentes preparados foram realizados a partir dos dados obtidos pelas isotermas de adsorção nas três temperaturas (15, 25 e 35 °C).

4.2.5 Análise dos resultados

Os gráficos de TGA, pH_{PCZ}, as curvas de calibração obtidas para determinar a quantidade de contaminante removido, bem como os espectros de IR foram adquiridos utilizando o *software* Origin® (2007) e *SciDAVis*® (2019). Os procedimentos descritos para o planejamento fatorial 2² foram realizados no *software* Statistica® (2011) e *Microsoft Excel*® (2016). Os modelos cinéticos e os parâmetros termodinâmicos foram ajustados com o auxílio do *software* Microsoft Excel® (2016).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

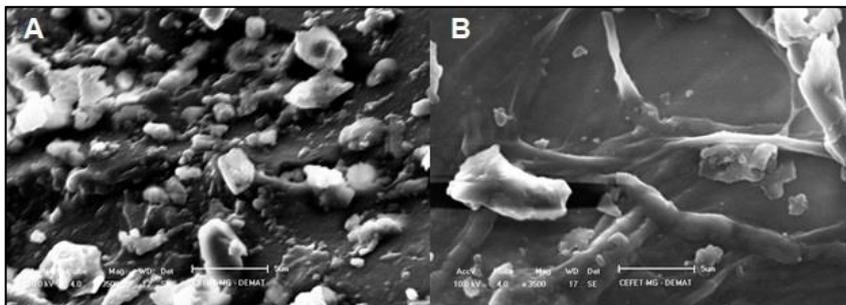
5.1 Caracterização da biomassa

Para tal caracterização utilizou-se de técnicas como o MEV, TG, IR e determinou-se o parâmetro pH_{PCZ}.

5.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

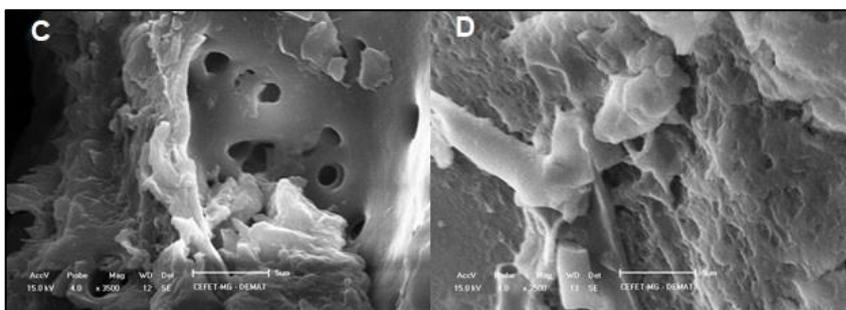
As Figuras 29 A e B, Figuras 30 C e D e Figuras 31 E e F (p.44) foram obtidas através da análise do MEV da biomassa *in natura* e quimicamente modificada com C₆H₈O₇ (1,2 mol L⁻¹) e NaOH (0,1 mol L⁻¹), respectivamente, nas faixas granulométricas de 0,70-1,40 mm e 0,25-0,35 mm com aumento de 3500X.

Figura 29 - Micrografias da biomassa MIN na faixa granulométrica de 0,70-1,40 mm (A) e 0,25-0,35 mm (B) com aumento de 3500X obtida por meio da análise de Microscopia Eletrônica de Varredura



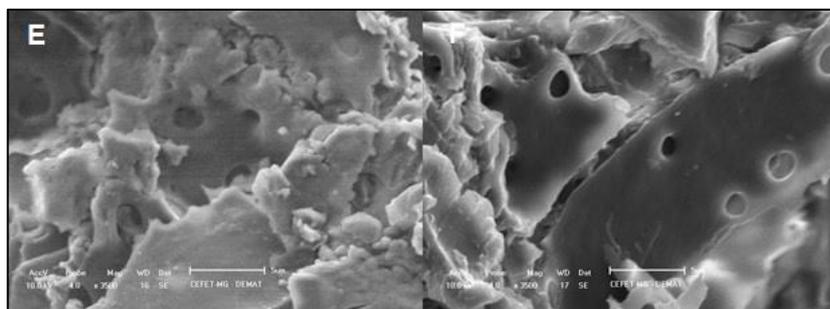
Fonte: Departamento de Engenharia de Materiais do CEFET-MG, 2020.

Figura 30. Micrografias da biomassa MAC na faixa granulométrica de 0,70-1,40 mm (C) e 0,25-0,35 mm (D) com aumento de 3500X obtida por meio da análise de Microscopia Eletrônica de Varredura



Fonte: Departamento de Engenharia de Materiais do CEFET-MG, 2020.

Figura 31. Micrografias da biomassa MOH na faixa granulométrica de 0,70-1,40 mm (E) e 0,25-0,35 mm (F) com aumento de 3500X obtida por meio da análise de Microscopia Eletrônica de Varredura



Fonte: Departamento de Engenharia de Materiais do CEFET-MG, 2020.

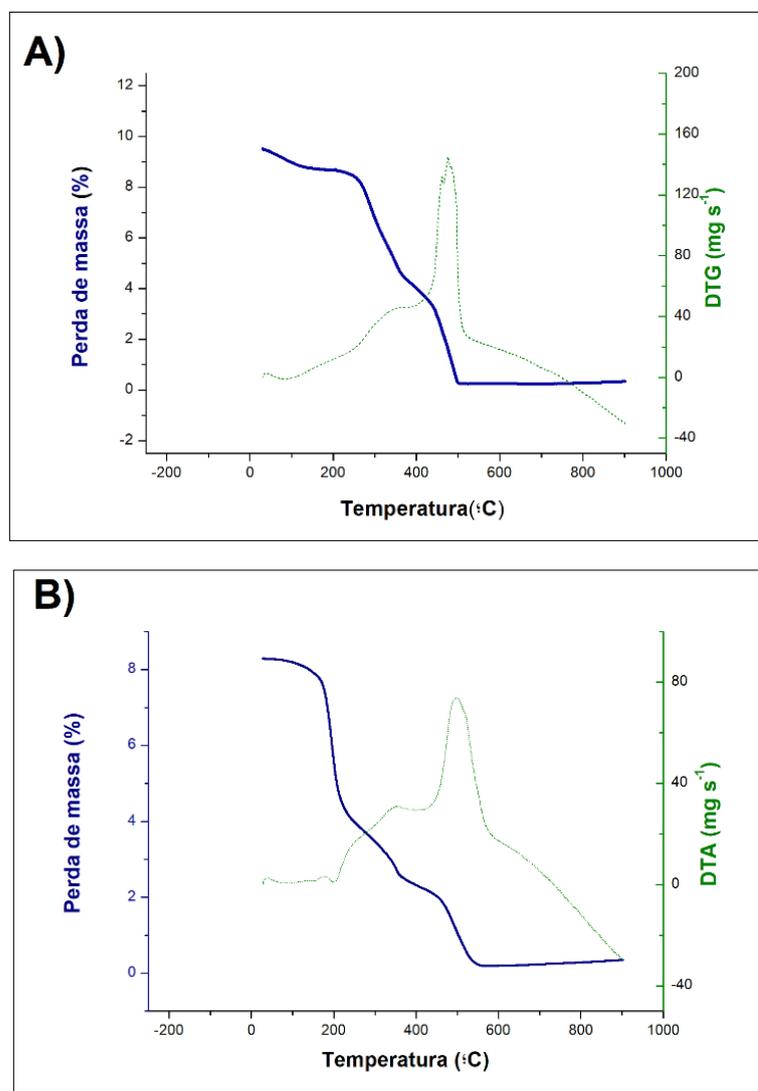
Ao observar as Figuras 29 A e B nota-se que essas superfícies são as que apresentam menores quantidades de orifícios e maior semelhança mesmo empregando-se faixas granulométricas distintas. Nas Figuras 30 (C e D) e 31 (E e F) nota-se um aumento na rugosidade e porosidade das superfícies, além de maior imperfeição ao compará-las com a *in natura*. Observações semelhantes foram constatadas por Boas e colaboradores (2012), nos quais avaliaram a morfologia da superfície da casca de macadâmia *in natura* e quimicamente tratada com NaOH e $C_6H_8O_7$.

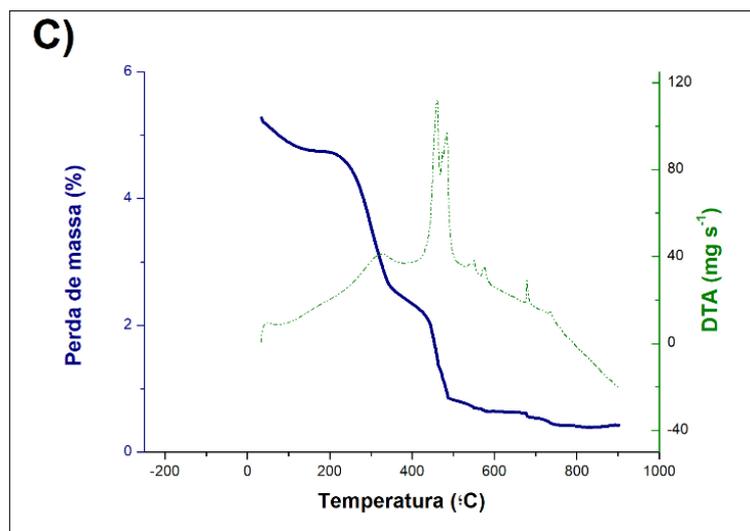
Segundo Nascimento et al., (2014) as biomassas submetidas ao pré-tratamento básico, tendem a favorecer o processo de biossorção, pois disponibilizam os grupos hidroxilas da celulose a partir da remoção dos demais compostos (lignina e hemicelulose) que compõem a biomassa. O tratamento básico remove a lignina e a hemicelulose, expõe a fibra da biomassa tornando mais acessível os grupamentos O-H da celulose, permitindo o aumento da rugosidade do material (NASCIMENTO et al., 2014).

5.1.2 Análise Termogravimétrica

A partir da análise TGA é possível determinar a temperatura com a qual a biomassa sofrerá degradação e desta forma compreender a faixa de temperatura que se pode realizar os ensaios. As Figuras 32 A, B e C (p.46) referem-se aos gráficos de TGA e DTA obtidos a partir das análises termogravimétricas das biomassas MIN, MAC e MOH, respectivamente.

Figura 32 - Gráfico de TGA e DTA das biomassas MIN (A), MAC (B) e MOH (C)





Fonte: Laboratório de Caracterização de Materiais, Departamento de Química do CEFET-MG. Elaborado pela autora empregando o *software Origin 8*[®], 2020.

De acordo com os gráficos A, B e C (Figura 32, p.45 e 46) observa-se que a primeira perda de massa das biomassas inicia-se em temperaturas próximas a 100 °C, perda essa, possivelmente, referente a água contida no material (umidade) (ROCKER, 2019).

Nota-se, também, que até 200 °C a perda de massa que ocorre no material é quase que insignificante, visto que a evolução da curva de TGA para as biomassas ocorrem em faixa de temperatura superiores a esta.

Para a biomassa MIN observa-se uma completa degradação entre a faixa de temperatura de 250-500 °C, para a biomassa MAC a degradação compreende a faixa entre 200-550 °C e para a MOH faixa entre 250-500 °C. Diante do exposto, nota-se que as biomassas quimicamente modificadas apresentaram respostas distintas mediante a temperatura de degradação, porém a faixa de temperatura de degradação da biomassa *in natura* e modificada com NaOH foram iguais (BONETTO, 2016). Bonetto (2016) estudou a degradação do bagaço de maçã e constatou resultado semelhante ao observado neste estudo, onde a degradação de tal material compreendeu a faixa de temperatura entre 200-400 °C.

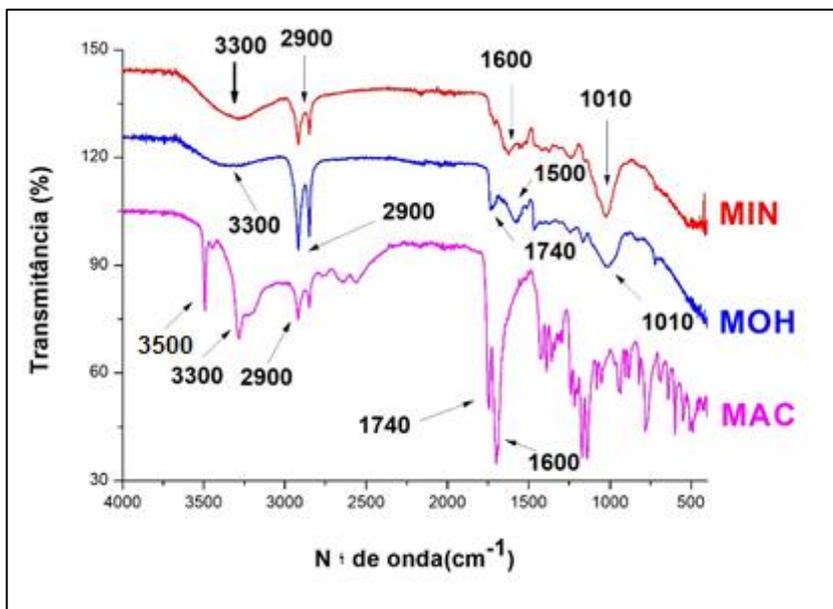
Segundo Bonetto (2016) as perdas de massa observadas nos gráficos de TGA e DTA referem-se à decomposição dos materiais lignocelulósicos, os quais compõem a biomassa em estudo, sendo que a celulose se decompõem em temperatura de 342 °C e a lignina inicia sua decomposição próximo a 375 °C. Este mesmo autor afirma também que quando o material analisado sofre perdas de massa em temperaturas acima de 400 °C, tal degradação pode estar relacionada às estruturas nitrogenadas presentes.

A partir dessa análise foi possível compreender que os experimentos de biossorção podem ser conduzidos até 100 °C, onde não haverá degradação da biomassa.

5.1.3 Espectrometria na região do infravermelho

As principais bandas observadas nos espectros de IR referente as biomassas MIN, MAC e MOH encontram-se na Figura 33.

Figura 33 - Espectro de IR para as biomassas MIN, MAC e MOH



Fonte: Departamento de Química do CEFET-MG. Elaborado pela autora empregando o *software Origin 8*®, 2020.

Os espectros de infravermelho para o epicarpo da macaúba MIN, MAC e MOH apresentaram os picos de 3500, 3300, 2900, 1600, 1500, 1740 e 1010 cm^{-1} semelhantes para todos os materiais.

Segundo a literatura, a banda atribuída ao número de onda de 3300 cm^{-1} observado nas curvas dos espectros refere-se ao ν O-H com ligação de hidrogênio enquanto que a absorção em 3500 cm^{-1} se refere ao ν O-H sem ligação de hidrogênio, a aparição de tais bandas é um indicativo da presença de materiais lignocelulósicos na composição da biomassa, visto que infere sobre a existência de grupos como álcoois, fenóis e ácidos carboxílicos (FELTRIN; CECHINEL, 2018; PAIVA; LAPMAN; KRIZ, 2015).

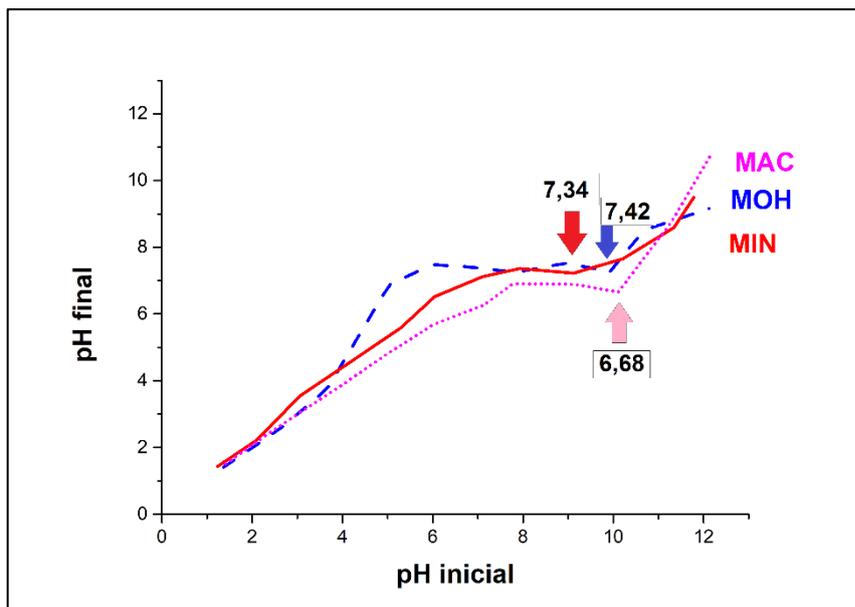
Também foram observados estiramento C-H atribuído às cadeias alifáticas que compõem a estrutura química da lignina e C=C característico de grupamentos aromáticos também observados nas estruturas químicas dos materiais lignocelulósicos, mediante as bandas de absorção em 2900 cm^{-1} e 1600-1500 cm^{-1} , repectivamente (FELTRIN; CECHINEL, 2018; PAIVA; LAPMAN; KRIZ, 2015). As bandas de absorção em 1010 cm^{-1} observado nas curvas dos espectros MIN e MOH corresponde ao estiramento da ligação C-O presente na celulose, hemicelulose e lignina ou estiramento C-O-C em celulose e hemicelulose. (ESPANSANDIN et al., 2019; NASCIMENTO et al., 2014; PAIVA; LAPMAN; KRIZ, 2001).

Corroborando com o observado no estudo de Rodrigues e colaboradores (2006), observou-se a presença de grupos carbonilas nos materiais que receberam tratamento químico, banda essa evidenciada principalmente após a incorporação do ácido cítrico na biomassa, e tal banda (próxima a 1740 cm^{-1}) corresponde ao grupo carbonila (C=O) que apresentam grupamentos éster ou carboxila. A presença dessas bandas, inferindo os grupos funcionais característicos presentes na biomassa, também foram observados em outros resíduos de origem agroindustrial, como no bagaço da maçã (BONETTO, 2016), no mesocarpo e endocarpo da macadâmia (BOAS, 2012) e casca de laranja liofilizada (FELTRIN; CECHINEL, 2018).

5.1.4 Determinação do potencial de carga zero

Este parâmetro pode ser utilizado para auxiliar na compreensão do processo de remoção do adsorbato, uma vez que a biossorção é um fenômeno de superfície e a carga predominante em tal influenciará no processo de remoção do poluente. As curvas obtidas na determinação do pH_{PCZ} para as biomassas MIN, MOH e MAC encontram-se na Figura 34 (p.48).

Figura 34 - Determinação do ponto de carga zero para a biomassa MIN, MOH e MAC



Fonte: Elaborado pela autora empregando o *software Origin Pro 9*®, 2020.

Observa-se na Figura 34 que as curvas se estabilizam em determinado ponto, influenciando que o pH final é bem próximo e desta forma consegue-se determinar pH_{PCZ} por intermédio da média entre estes pontos (COSTA; MELO, 2018). O pH_{PCZ} encontrado para a MIN foi de 7,34, para a MAC 6,68 e para MOH de 7,42.

A partir dos valores de pH_{PCZ} encontrados, nota-se que a modificação química na superfície da biomassa resultou em modificações nos valores dos pH_{PCZ} e a maior faixa tamponante foi observada para a MOH, faixa essa correspondente ao pH 6 até 10.

Para a MAC o pH_{PCZ} da biomassa diminuiu frente ao valor obtido para os demais. Nascimento e colaboradores (2014) constataram que o pH_{PCZ} para a casca de pequi tratada com ácido cítrico diminuiu quando comparada com a *in natura*, resultado que corrobora com o apresentado (NASCIMENTO et al., 2014).

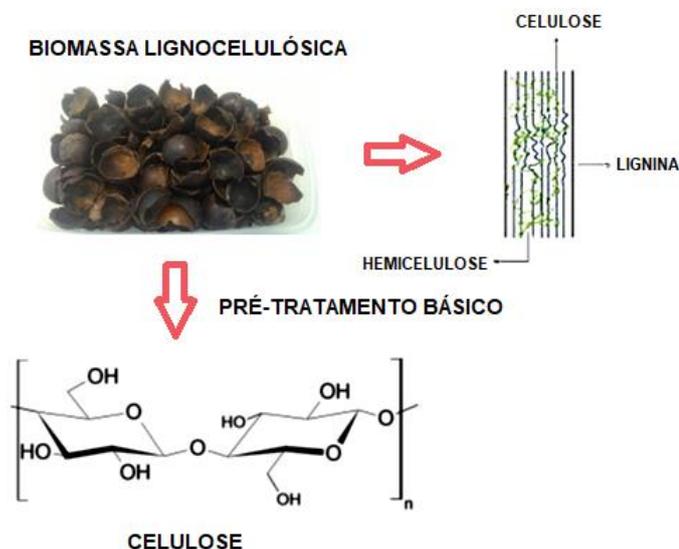
Para a biomassa MIN e MOH a diferença entre os valores encontrados para este parâmetro não foi significativo. No entanto, tratando-se a biomassa com NaOH houve um pequeno aumento no pH_{PCZ} . Tal fato também foi observado no estudo de Costa e Melo (2018), os quais verificaram que o pH_{PCZ} para a casca de limão taiti é de 5,63 para a biomassa *in natura* e 5,80 para a modificada com NaOH. Segundo os autores, as fibras *in natura* e quimicamente tratadas com NaOH não apresentaram mudanças bruscas no pH, pois as cargas presentes na superfície da biomassa não sofrem mudanças em seu equilíbrio mesmo após o tratamento químico.

Analisando os pH_{PCZ} e considerando que os poluentes em estudo são catiônicos entende-se que os ensaios conduzidos em pH maior que o pH_{PCZ} , no qual a carga superficial líquida do bioissorvente se encontra negativa, favorecem uma remoção via fisissorção (BARROSO; LOPES; DA CUNHA, 2019). Entretanto, para este estudo os ensaios de bioissorção apresentaram melhores resultados em diferentes valores de pH, pois a remoção foi significativa no pH inferior ao pH_{PCZ} , ou seja, trabalhou-se com a biomassa carregada positivamente, apesar dos poluentes em questão serem catiônicos, pois ao realizar os ensaios em pH maior e menor que o pH_{PCZ} observou-se que esse parâmetro não rege o processo de bioissorção para o bioissorvente em estudo, sugerindo que o processo ocorre por quimissorção.

5.2 Experimentos de bioissorção

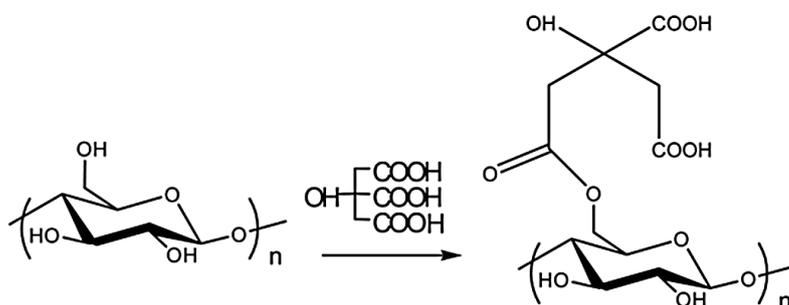
Conforme apresentado anteriormente, os bioissorventes receberam pré-tratamento básico e modificação química com ácido cítrico, dessa forma as reações foram conduzidas conforme as representações esquemáticas apresentadas nas Figuras 35 e 36 (p.49).

Figura 35 - Representação esquemática do pré-tratamento básico a partir da biomassa lignocelulósica (epicarpo da macaúba)



Fonte: COSTA; FERREIRA; DECHANDT, 2018, adaptado.

Figura 36 - Representação esquemática da modificação química com ácido cítrico a partir do pré-tratamento básico na superfície da celulose presente no epicarpo da macaúba



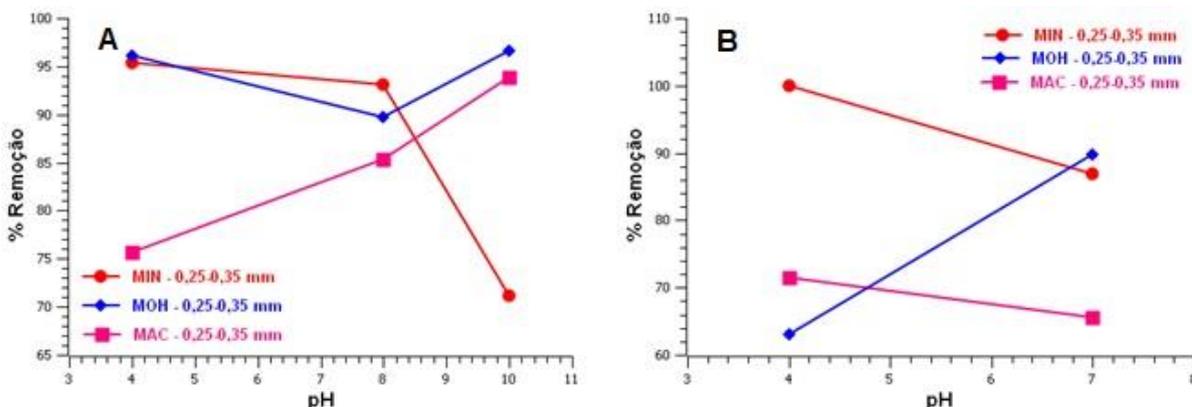
Fonte: RODRIGUES, et al., 2006.

Na Figura 35 (p.49) observa-se que o pré-tratamento básico com NaOH é capaz de remover a lignina e a hemicelulose presentes nos materiais lignocelulósicos, restando apenas a celulose, e também expor os grupamentos hidroxilas presentes na celulose. Na Figura 36 (p.49), a biomassa pré-tratada com NaOH recebeu a modificação química com ácido cítrico, dessa forma propõem-se que tanto o pré-tratamento básico quanto a agitação do sistema, colaboraram para que alguns hidrogênios oriundos das hidroxilas presentes na superfície da matriz celulósica fossem removidos e posteriormente estes ânions atacaram o carboxilato do ácido cítrico, possibilitando a introdução desse grupo ao biossorvente.

5.2.1 Análises exploratórias

Nas Figuras 37 A e B é possível observar a influência do pH e do tratamento químico frente à remoção dos poluentes AM e Pb (II), respectivamente.

Figura 37 - Influência do pH e do tratamento químico na % de remoção do corante AM (concentração de 100 ppm) (A) e do Pb (II) (concentração de 40 ppm) (B) utilizando MIN, MAC e MOH. Condições experimentais: tempo de contato - 120 min, superfície de contato – 0,25–0,35 mm e temperatura de 25 °C



Fonte: Elaborado pela autora empregando o *software SciDAVis*®, 2020.

Analisando as Figuras 37 A e B (p.50) observa-se que o pH é um fator relevante no processo de adsorção para ambos os poluentes avaliados neste estudo, visto que as curvas que indicam a média entre as porcentagens de remoção modificam-se a medida que o pH experimental é alterado.

Na Figura 37 A (p.50) é possível observar um comportamento de remoção similar entre a MIN e MOH quando se emprega o pH 4 e 8. Entretanto, o mesmo não ocorre com o pH 10, pois ao utilizar a MIN, a porcentagem de remoção diminui, enquanto a MOH aumenta. Esse comportamento não era esperado, pois conforme observado na análise de pH_{PCZ} , o ponto de carga zero da macaúba *in natura* é próximo de 7 e o azul de metileno é um poluente catiônico. Dessa forma visando as interações eletrostáticas, deveríamos observar uma maior adsorção acima deste pH, já que acima do pH_{PCZ} a biomassa fica carregada negativamente. Porém, esse estudo mostra que o processo de adsorção que se procede empregando a MIN é governado, possivelmente, pela quimissorção e não pela fisissorção, sendo assim esse comportamento é justificável.

Para a biomassa modificada com MAC nota-se que a remoção do AM é proporcional ao aumento do pH podendo inferir que, para essa biomassa, o processo de adsorção é regido pela fisissorção, já que ao realizar os experimentos com pH acima do pH_{PCZ} , a porcentagem de remoção desse poluente catiônico foi favorecida. Para a biomassa MOH observa-se que o pH não reflete de forma tão significativa quanto para as demais biomassas. Esse fato pode ser justificado pelo pré-tratamento básico que fora realizado sobre a superfície da biomassa, expor os grupos O-H da celulose fazendo com que estes fiquem disponíveis para reagir com o poluente. Assim, ao utilizar a MOH em um pH acima do pH_{PCZ} a porcentagem de remoção do poluente catiônico é favorecida mediante a adsorção por fisissorção, enquanto que ao

utilizar um pH abaixo do pH_{PCZ} a porcentagem de remoção do poluente catiônico é favorecida mediante a adsorção por quimissorção.

Pode-se inferir que as três biomassas empregadas no estudo se destacam quanto a porcentagem de remoção do AM, visto que em pH 4 (abaixo do pH_{PCZ}) a MIN removeu aproximadamente 95% e a MOH 96%. Já em pH 10 (acima do pH_{PCZ}) a MAC removeu 94% e a MOH 96%.

Para a Figura 37 B (p.50) observa-se um comportamento distinto entre as três curvas conforme o pH é alterado. A biomassa MAC é a que menos se destacou na remoção do Pb (II), no entanto vale ressaltar que em pH 4,0 a remoção do metal foi de 70%. Para as biomassas MIN e MOH observa-se um comportamento divergente entre as mesmas em pH 4,0, pois enquanto a biomassa MOH remove aproximadamente 60% do poluente, a MIN tem seu melhor desempenho, remoção de 100%. Novamente, pode-se justificar esses comportamentos a partir do pH_{PCZ} . Ao utilizar a biomassa MIN nota-se que o processo de biossorção é regido pela quimissorção, pois ao trabalhar em pH 4,0, ou seja, abaixo do ponto de carga zero, conseguiu-se remover totalmente o metal Pb (II) da solução. Enquanto que para a biomassa MOH observa-se que o processo de biossorção possivelmente é regido pela fisissorção. Pois ao trabalhar em pH 7,0, ou seja, próximo ao ponto de carga zero, conseguiu-se remover 90% do metal Pb (II), entretanto ao trabalhar em pH 4,0, abaixo do pH_{PCZ} , a remoção foi de 60%. Em pH 7,0 ambas as biomassas (MIN e MOH) apresentam remoção semelhante, sendo essa próxima a 90%, ou seja, possivelmente nesse pH a biossorção do metal Pb (II) ocorre mediante a adsorção por fisissorção.

Analisando a influência do pH e do tratamento químico, é possível verificar que para o poluente AM as melhores condições empregadas foram em pH 4,0 utilizando o biossorvente MOH e para o íon Pb (II) em pH 4,0 com a MIN. Preferiu-se trabalhar com a MOH e não com a MIN para remoção do corante, pois embora os resultados da porcentagem de remoção fossem semelhantes, o pré-tratamento alcalino auxilia na desobstrução dos poros, mediante a remoção da lignina e da hemicelulose presente na superfície da casca da macaúba. Como o corante AM é uma molécula de maior tamanho a desobstrução dos poros poderá favorecer a adsorção. Já o Pb (II) é um metal menor que o corante, portanto, a desobstrução dos poros não foi um fator significativo para que o poluente conseguisse ser adsorvido pelo biossorvente e por este motivo a MIN conseguiu remover uma porcentagem maior desse poluente quando comparada com a MOH. Além disso, utilizar o pH 4,0, ou seja, pH em que se encontra a solução poluente, é vantajoso uma vez que a necessidade de ajuste de pH de um efluente demandaria tempo e reagentes químicos que podem encarecer o processo.

5.2.2 Planejamento experimental

No planejamento fatorial 2² verificou-se o potencial das biomassas MOH e MIN como bioissorvente para remoção dos poluentes AM e Pb (II), respectivamente, empregando o pH 4,0, duas faixas granulométricas 0,70-1,40 mm (nível superior) e 0,25-0,35 mm (nível inferior) e tempo de contato de 30 minutos (nível inferior) e 120 minutos (nível superior). As Tabelas 2 e 3 (p.53) apresentam os resultados, em porcentagem de remoção, que foram obtidos durante a execução de tais experimentos.

Tabela 2 - Planejamento fatorial 2² empregando as condições experimentais pré-estabelecidas e % remoção do corante azul de metileno (concentração de 100 ppm) obtida utilizando a biomassa MOH

Experimento	Tempo de contato (min) ¹	Superfície de contato (mm) ¹	% Remoção			
			Replicata 1	Replicata 2	Replicata 3	Média ± desvio padrão (%) ²
1	30 (-1)	0,70-1,40 (+1)	91,7	95,0	95,1	94,0 ± 2,0
2	120 (+1)	0,70-1,40 (+1)	96,8	95,9	95,6	96,1 ± 0,6
3	30 (-1)	0,25-0,35 (-1)	96,2	95,4	95,3	95,6 ± 0,4
4	120 (+1)	0,25-0,35 (-1)	95,5	96,7	96,2	96,1 ± 0,6

¹Entre parênteses – valores codificados; ²n=3.

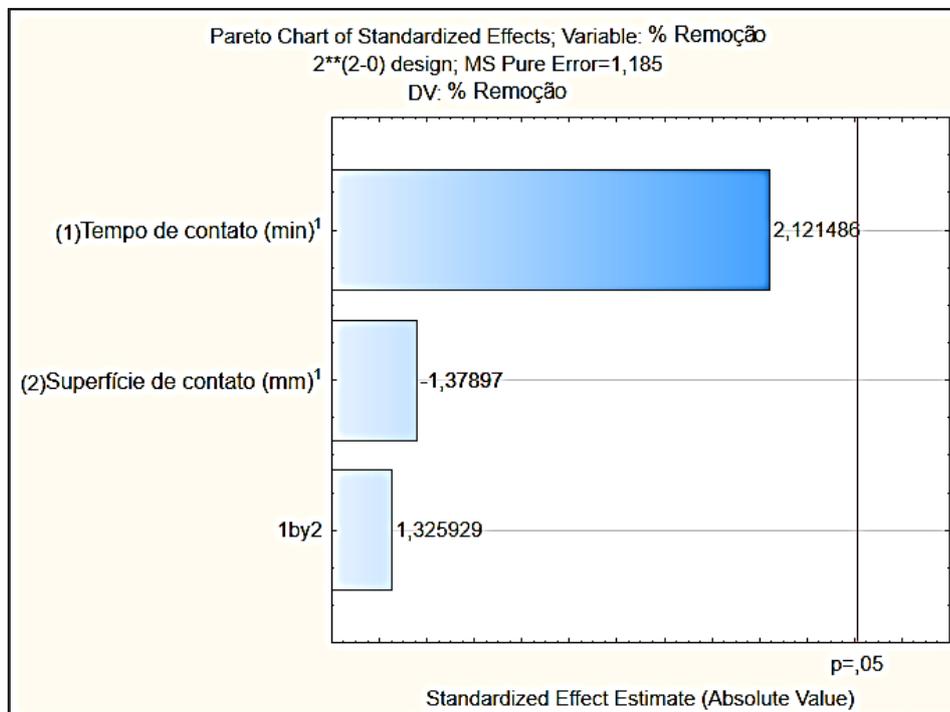
Tabela 3 - Planejamento fatorial 2² empregando as condições experimentais pré-estabelecidas e % remoção do íon Pb (II) (concentração de 40 ppm) obtida utilizando a biomassa MIN

Experimento	Tempo de contato (min) ¹	Superfície de contato (mm) ¹	% Remoção			
			Replicata 1	Replicata 2	Replicata 3	Média ± desvio padrão (%) ²
1	30 (-1)	0,70-1,40 (+1)	76,9	77,2	82,3	79,0 ± 3,0
2	120 (+1)	0,70-1,40 (+1)	77,8	90,5	85,9	85,0 ± 6,0
3	30 (-1)	0,25-0,35 (-1)	100	100	100	100 ± 0
4	120 (+1)	0,25-0,35 (-1)	100	100	100	100 ± 0

¹Entre parênteses – valores codificados; ²n=3.

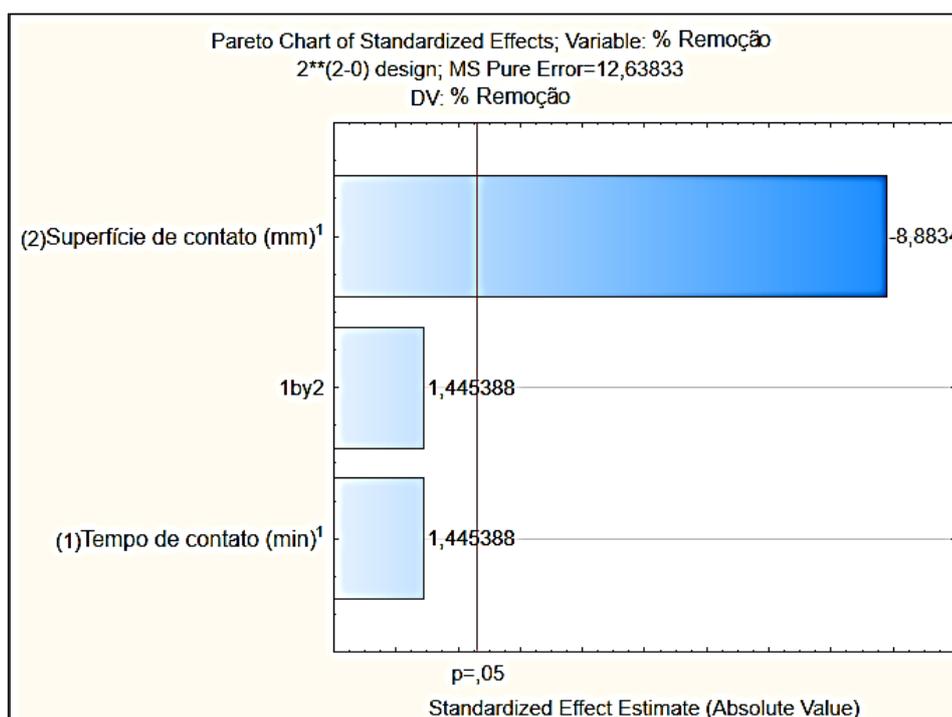
A partir dos resultados obtidos nas Tabelas 2 e 3 foi possível obter os respectivos gráficos de Pareto (Figuras 38 e 39).

Figura 38 - Gráfico de Pareto considerando as variáveis tempo e superfície de contato em função da % de remoção do poluente azul de metileno. Nível de 95% de confiança



Fonte: Elaborado pela autora empregando o *software Statistica*®, 2020.

Figura 39 - Gráfico de Pareto considerando as variáveis tempo e superfície de contato em função da % de remoção do poluente Pb (II). Nível de 95% de confiança



Fonte: Elaborado pela autora empregando *software Statistica*®, 2020.

Analisando o gráfico de Pareto da Figura 38 (p.54), observa-se que as variáveis tempo e superfície de contato não são significativas, assim como a interação entre elas também não foi significativa. Tais resultados podem ser comprovados avaliando os experimentos 1, 2, 3 e 4. Considerando o nível inferior de tempo (30 minutos) a porcentagem de remoção do poluente AM é bem próxima empregando-se diferentes superfícies de contato (experimentos 1 e 3) e ao considerar o nível superior (120 minutos) a porcentagem de remoção e o desvio padrão da média são idênticos para diferentes superfícies de contato (experimentos 2 e 4).

Entretanto para o gráfico de Pareto da Figura 39 (p.54), observa-se que a variável superfície de contato é notadamente significativa, pois a mudança do nível inferior para o nível superior (0,70-1,40 mm para 0,25-0,35 mm) nos experimentos 1 e 3 acarretou em um aumento na resposta de 78,8 para 100% de remoção e nos experimentos 2 e 4 um aumento na resposta de 84,7 para 100% de remoção com o mesmo tempo de contato. No entanto a variável tempo e interação entre as variáveis não se mostraram significativas.

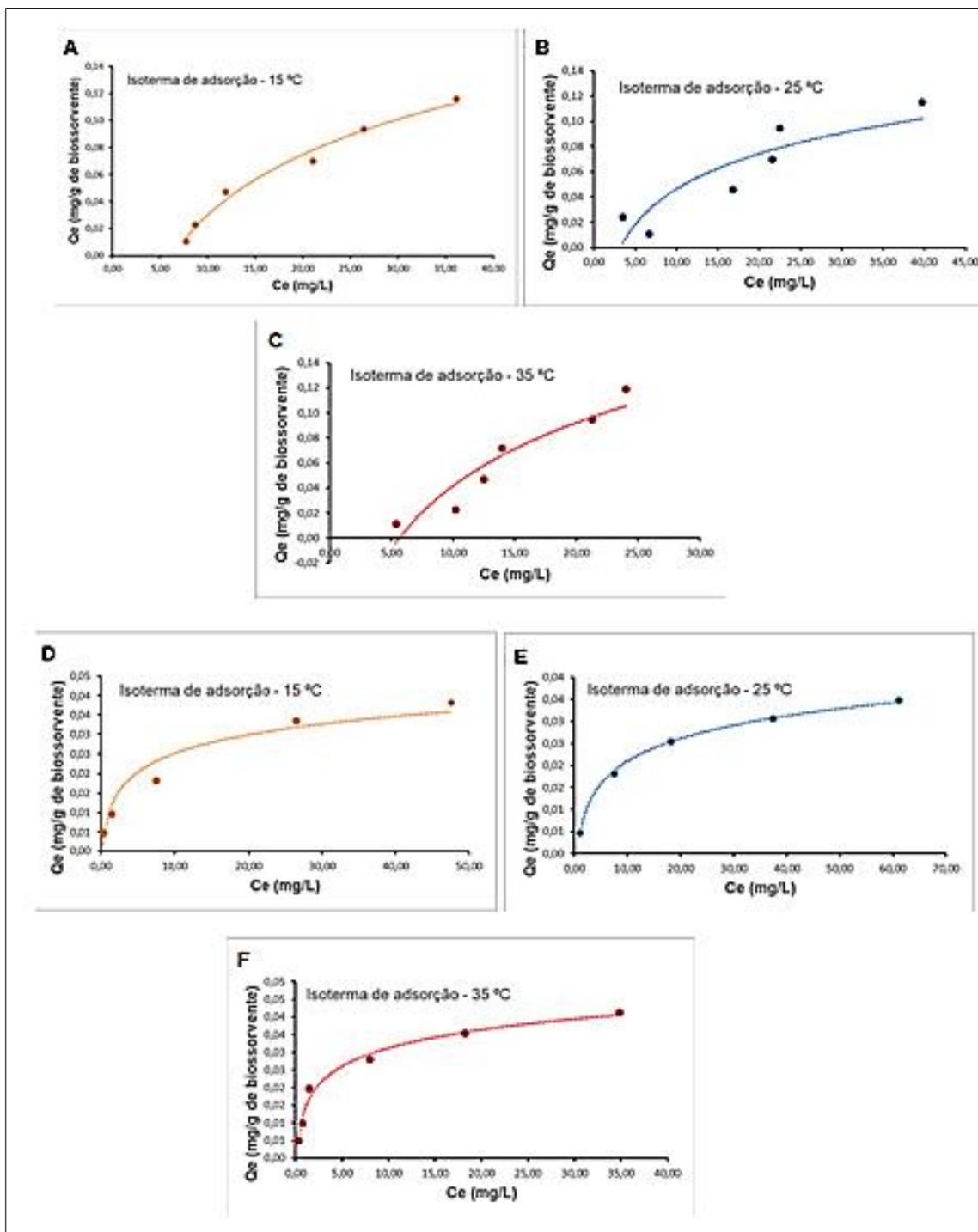
Ao analisar o gráfico de Pareto da Figura 38 (p.54) foi possível verificar que as variáveis em estudo não apresentam significativa dependência com a % remoção, pois para o tempo de contato o efeito calculado foi de +2,12 e em relação à superfície de contato o efeito estimado foi de -1,38. A interação entre as duas variáveis, também, não apresentou significância relevante, sendo esse efeito de +1,33 sobre a resposta. Sendo assim, os ensaios de biossorção para o corante AM foram conduzidos conforme o experimento 2: tempo (nível superior) e superfície de contato (nível superior).

Ao avaliar o gráfico de Pareto (Figura 39, p.54) foi possível verificar uma forte dependência da % remoção em relação à superfície de contato, visto que o efeito calculado foi de +8,88. Entretanto, o efeito da superfície de contato e da interação entre as duas variáveis não apresentou relevante, sendo essa significância igual para ambas as variáveis (+1,46). Ou seja, ambos os fatores apresentam o mesmo efeito sobre a % de remoção do poluente Pb (II). Dessa forma, os ensaios de biossorção para o íon Pb (II) foram conduzidos conforme o experimento 4: tempo (nível superior) e superfície de contato (nível inferior).

5.2.3 Isoterma de adsorção

Os experimentos das isotermas de adsorção foram realizados em diferentes temperaturas, 15, 25 e 35 °C para ambos os poluentes (AM e Pb (II)). Os respectivos gráficos traçados a partir da quantidade de poluente adsorvido por unidade de massa do biossorvente (Q_e) versus a concentração de poluente no equilíbrio da solução (C_e). Os gráficos das isotermas das Figuras 40 A, B e C (p.56) referem-se à adsorção do corante AM e os gráficos D, E e F ao íon Pb (II) nas temperaturas de 15, 25 e 35 °C, respectivamente.

Figura 40 - Isotermas de adsorção para o corante azul de metileno (A, B e C) e íon Pb (II) (D, E e F) nas temperaturas de 15, 25 e 35 °C, respectivamente



Fonte: Elaborado pela autora empregando o *software Excel*®, 2020.

Conforme apresentado na Figura 40, nota-se que, as isotermas de adsorção apresentaram comportamento semelhante para o poluente mesmo em temperaturas distintas e o perfil destas demonstram que o processo de adsorção para o AM é favorável e para o íon Pb (II) extremamente favorável, consoante os tipos de isotermas apresentados por McCABE et al., (1993).

5.2.4 Ajuste dos modelos de adsorção

Para o ajuste das isotermas de adsorção conforme os modelos de Langmuir e Freundlich fez-se necessário encontrar os parâmetros avaliados nas respectivas equações. Dessa forma, nas Tabelas 4 e 5 estão dispostos os valores dos parâmetros que foram obtidos na adsorção do AM e do Pb (II), respectivamente.

Tabela 4 - Parâmetros para o ajuste das isotermas de adsorção aos modelos de Langmuir e Freundlich para o corante azul de metileno

Modelo	Temperatura (°C)	K_L (L mg⁻¹)	$q_{m\acute{a}x}$ (mg g⁻¹)	R^2
Langmuir	15	0,0091	0,4663	0,7045
	25	0,0253	0,2143	0,4547
	35	-0,0100	-0,3717	0,2183
Modelo	Temperatura (°C)	K_F (L g⁻¹)	n	R^2
Freundlich	15	2,3416	1,1302	0,9491
	25	-2,0014	1,5420	0,8999
	35	1,8877	1,7307	0,9462

Tabela 5 - Parâmetro para o ajuste das isotermas de adsorção aos modelos de Langmuir e Freundlich para o íon Pb (II)

Modelo	Temperatura (°C)	K_L (L mg⁻¹)	$q_{m\acute{a}x}$ (mg g⁻¹)	R^2
Langmuir	15	0,1817	0,0416	0,9826
	25	0,1134	0,0391	0,9977
	35	0,3574	0,0434	0,9929
Modelo	Temperatura (°C)	K_F (L g⁻¹)	n	R^2
Freundlich	15	-1,9392	3,1270	0,6025
	25	-2,1453	2,4582	0,8813
	35	4,3671	0,4523	0,9136

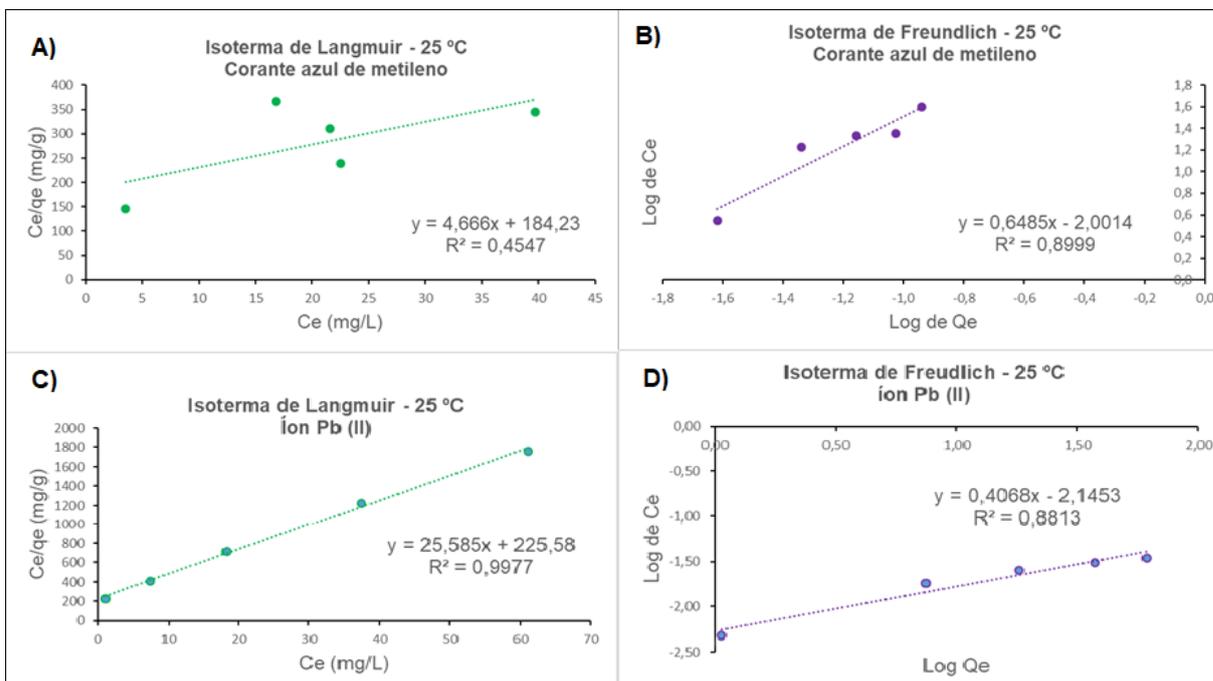
De acordo com as informações presentes na Tabela 4, observa-se que o modelo de Freundlich ajustou-se aos dados de adsorção fazendo o uso do biossorvente MOH para remoção do corante AM, ao uma vez que os R^2 obtiveram valores mais próximos de 1 para as três isotermas quando comparados com os coeficientes aplicado ao modelo de Langmuir. Dessa forma, como sugere esse modelo, o processo de adsorção pode ocorrer em

multicamadas. Observa-se também que para a isoterma à temperatura de 15 °C o valor de K_F foi o melhor (2,5738) e a variável n assumiu valor maior que 1, indicando que o processo de adsorção é favorável e o bioissorvente possui capacidade em reter o AM (LEON, 2019). Para a isoterma de 25 °C a variável n assumiu valor maior que 1. Entretanto, o valor de K_F foi negativo, ou seja, embora a adsorção do corante seja favorecida, o bioissorvente apresenta baixa capacidade em adsorvê-lo. A isoterma de 35 °C obteve valores próximos entre as variáveis K_F e n , indicando uma adsorção favorável e capacidade em reter o poluente (PAZ; GARNICA; CURBELO, 2018). Leon (2019), em seu estudo, empregando como bioissorvente o bagaço da cana-de-açúcar para remoção de cor de um efluente têxtil real, também obteve melhor ajuste dos dados experimentais com o modelo de Freundlich, no entanto o valor de K_F foi de 0,000278 e n de 0,519.

Na Tabela 5 (p.57) observa-se que o modelo de Langmuir ajustou-se aos dados de adsorção utilizando a biomassa MIN para remoção de íons Pb (II) sugerindo uma adsorção em monocamada, uma vez que os R^2 obtiveram valores próximos de 1 para todas as temperaturas analisadas, sendo que o melhor R^2 foi na temperatura de 25 °C (0,9977). A isoterma à 35 °C foi a que apresentou valores de K_L e $q_{m\acute{a}x}$ mais significativos, indicando uma interação mais efetiva entre o bioissorvente e o adsorbato nestas condições e que a capacidade máxima de adsorção do bioissorvente por quantidade de adsorbato no equilíbrio é de 0,0434 mg g⁻¹. Resultado semelhante foi obtido por Paz, Garnica e Curbelo (2018) para a isoterma de 30 °C, onde verificou valor semelhantes de K_L (0,38), porém um valor de $q_{m\acute{a}x}$ de 4,87 mg g⁻¹ utilizando o bagaço de cana de açúcar ativado com H₂SO₄ para remoção de íons Pb (II).

Nas Figuras 41 A e B (p.59) é possível observar a comparação gráfica das isotermas de Langmuir e Freundlich, por análise de regressão linear, empregando-se a temperatura de 25 °C para o corante AM e C e D (p.59) para o íon Pb (II). Nota-se que, para adsorção do corante AM, a isoterma de Freundlich apresenta melhor ajuste aos dados experimentais. Enquanto que analisando as Figuras 41 C e D (p.59), o melhor ajuste para adsorção do Pb (II) dar-se por intermédio da isoterma de Langmuir.

Figura 41 - Ajuste aos modelos de Langmuir e Freundlich utilizando a regressão linear para adsorção do corante azul de metileno (A e B) e do íon Pb (II) (C e D)

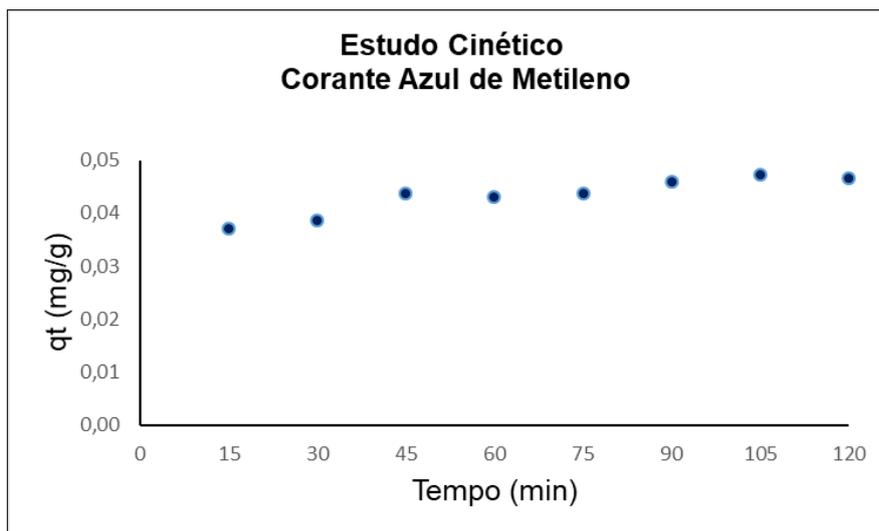


Fonte: Elaborado pela autora empregando o *software Excel*®, 2020.

5.2.5 Estudo cinético

No estudo cinético avaliou-se a velocidade da reação de remoção para o poluente AM utilizando como bioissorvente a MOH. Na Figura 42 é possível observar o gráfico obtido a partir da quantidade de adsorbato adsorvido pelo bioissorvente em função do tempo.

Figura 42 - Cinética de adsorção para o corante AM utilizando o bioissorvente MOH



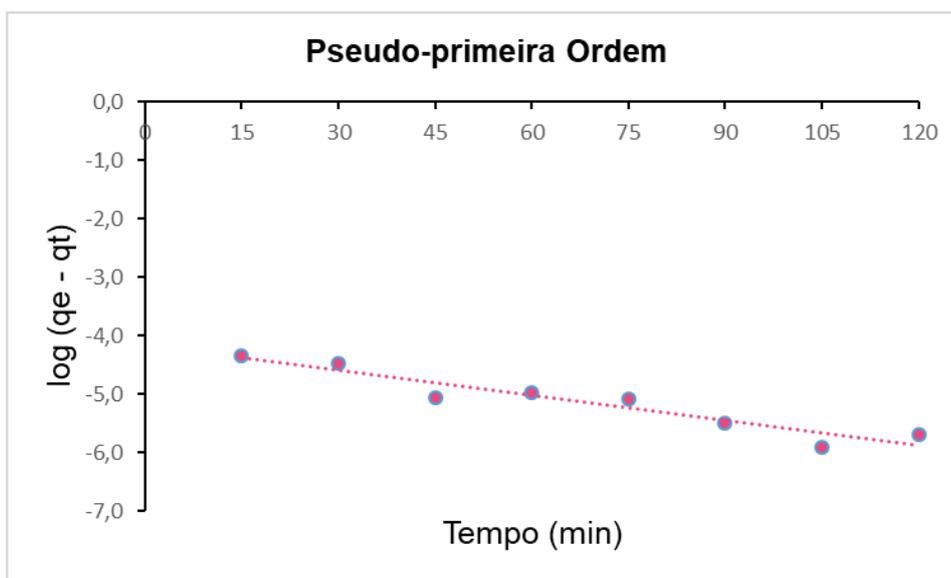
Fonte: Elaborado pela autora empregando o *software Excel*®, 2020.

Conforme os dados experimentais apresentados na Figura 42, observa-se que o equilíbrio é atingido após 45 min de contato entre as soluções. No entanto, nos primeiros 15

minutos de contato com o biossorbente foi removido aproximadamente 70% do poluente e a remoção máxima foi de 94% após 105 min. A cinética é um parâmetro importante a ser determinado, pois infere sobre a velocidade da reação. Portanto, quando melhor o desempenho cinético, maior o custo/benefício para a indústria.

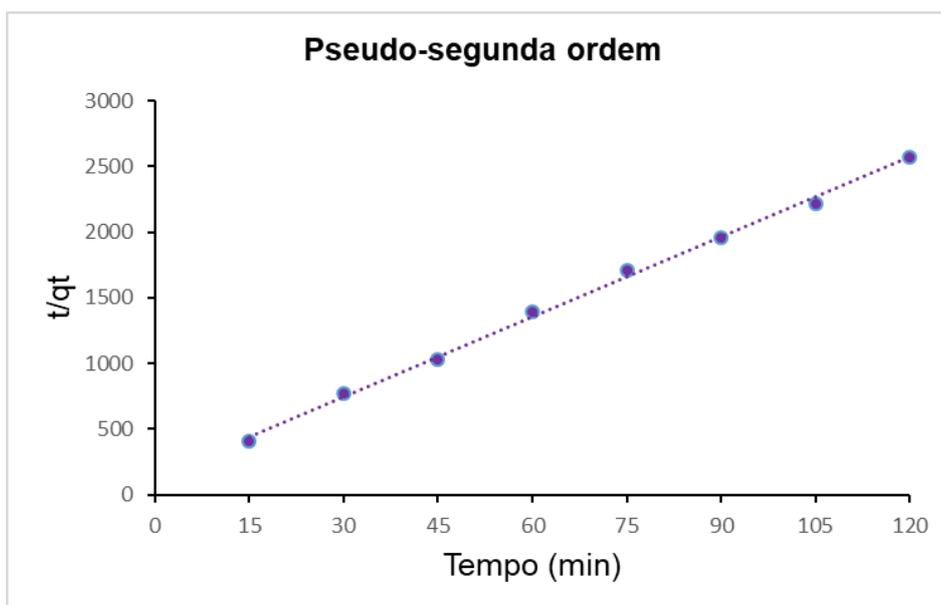
Aplicaram-se os ajustes aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e de difusão intra-partícula, conforme apresentado nas Figuras 43, 44 e 45 (p.61). Os dados obtidos por intermédio dos ajustes encontram-se na Tabela 6 (p.61).

Figura 43 - Ajuste ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem



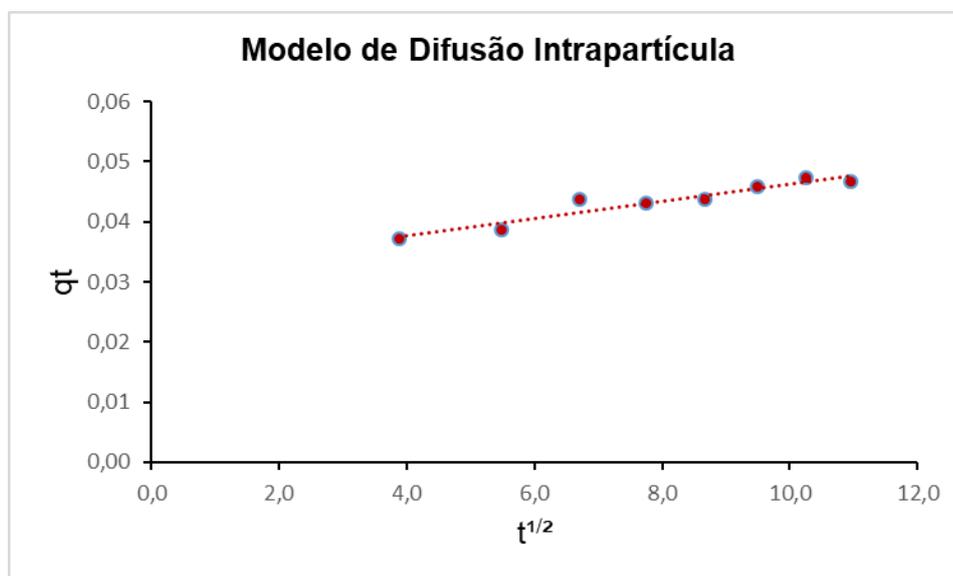
Fonte: Elaborado pela autora empregando o software Excel®, 2020.

Figura 44 - Ajuste ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem



Fonte: Elaborado pela autora empregando o software Excel®, 2020.

Figura 45 - Ajuste ao modelo de difusão intrapartícula



Fonte: Elaborado pela autora empregando o *software Excel*®, 2020.

Tabela 6 - Dados dos ajustes aos modelos cinéticos para biossorção do corante azul de metileno utilizando o biossorvente MOH

Temperatura (°C)	25
q_e experimental (mg g⁻¹)	0,05
Pseudo-primeira ordem	
q _e calculada (mg g ⁻¹)	0,02
K ₁ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	-0,0142
R ²	0,9060
Pseudo-segunda ordem	
q _e calculada (mg g ⁻¹)	0,05
K ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	2,83
R ²	0,9977
Difusão Intrapartícula	
K _{di} calculada (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	0,0014
C (mg g ⁻¹)	0,0319
R ²	0,9171

O modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor ajustou-se aos dados experimentais, uma vez que o R^2 obteve valor maior que 0,99. Dessa forma, pode-se inferir que, possivelmente, os grupos funcionais existentes na MOH promoveram reações químicas com o corante AM que corroboraram com o favorecimento do processo de bioadsorção (SOUZA et al., 2015 *apud* COSTA et al., 2018). No entanto, segundo Tran et al. (2017), em intervalos de tempos longos não é possível aplicar o modelo de pseudo-primeira ordem, apenas o de segunda, dessa forma não se deve avaliar apenas estes modelos para descreverem o tipo de bioadsorção predominante (TRAN et al., 2017).

Partindo do pressuposto que a cinética diz respeito sobre a velocidade com que o sistema atinge o equilíbrio, observa-se na Tabela 6 (p.61) que o valor de K_2 é consideravelmente maior que o K_1 , portanto espera-se que o equilíbrio seja atingido mais rapidamente onde este parâmetro é maior. Bonetto (2016) e Alves (2017) também verificaram melhor ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem para a bioadsorção do corante AM empregando o bagaço de maçã e casca e semente de moringa *oleífera lam*, respectivamente (ALVEZ, 2017; BONETTO, 2016).

Weber e Morris propuseram o modelo de difusão intrapartícula, no qual apresenta dois parâmetros: C e K_{di} . Para o mecanismo de bioadsorção, quanto menor o valor de C , menor é a espessura da camada que recobre o bioadsorvente, favorecendo o processo de adsorção. Conforme apresentado na Tabela 5 (p.60), C apresentou valor de 0,0319, ou seja, essa camada limitante é “fina” e provavelmente não será um empecilho. No entanto, observa-se que o valor de K_{di} , que diz respeito a constante de difusão intrapartícula, foi pequeno (0,0014) e o R^2 menor que 0,95, assim, infere-se que este mecanismo difusional não descreve o processo de bioadsorção que decorre entre o corante AM e o bioadsorvente MOH. Resultado similar foi observado por Alvez (2017) e Karaer e Kaya (2016) em seus estudos, que indicaram que o modelo de difusão intrapartícula só é relevante para a bioadsorção do corante AM quando os poros do bioadsorvente são de tamanho meso (2 a 50 nm).

5.2.6 Estudo termodinâmico

Os parâmetros termodinâmicos foram calculados conforme as Equações 11, 12 e 13 (p.23). Os resultados obtidos encontram-se nas Tabelas 7 e 8 (p.63). Avaliando os parâmetros termodinâmicos para o corante AM e para o íon $Pb(II)$ pode-se inferir que todos os processos de bioadsorção avaliados são espontâneos, pois o ΔG° é negativo. As energias envolvidas nos sistemas são exotérmicas, ou seja, há liberação de energia, uma vez que ΔH° assume valor negativo em ambos os casos. Pode-se dizer também que há um aumento na aleatoriedade do processo de bioadsorção quando as moléculas do corante e do metal são adsorvidas pelo bioadsorvente, visto que ΔS° é positivo.

Tabela 7 - Parâmetros Termodinâmicos de biossorção para o corante AM

Temperatura (°K)	K_{ads}	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
288,15	0,0091	-332,27		
298,15	0,0253	-337,82	- 172,31	555,13
308,15	-0,01	-343,37		

Tabela 8 - Parâmetros Termodinâmicos de biossorção para o íon Pb (II)

Temperatura (° K)	K_{ads}	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
288,15	0,1817	-43,87		
298,15	0,1134	-44,55	- 24,29	67,93
308,15	0,3574	-45,23		

Quando a entropia do sistema assume valores positivos, como observados nos experimentos, significa que houve um aumento no grau de liberdade das partículas, indicando que há uma alta probabilidade do processo de biossorção ser regido por quimissorção, pois houve um aumento na desorganização do sistema que possivelmente resultou em mudanças estruturais na superfície do biossorvente devido a formação de novas ligações químicas. Esses resultados corroboram com o observado na análise exploratória onde pôde-se constatar que ao utilizar os biossorventes MOH e MIN na remoção dos poluentes AM e Pb (II), respectivamente, ambos contrariaram a atração eletrostática avaliada no parâmetro de pH_{PCZ} , assumindo resultados de remoção significantes em um pH abaixo do pH_{PCZ} mesmo se tratando da remoção de poluentes catiônicos, indicando que esses processos de biossorção são governado pela quimissorção, fato esse comprovado no estudo termodinâmico. Outro indicio que a quimissorção é o mecanismo de adsorção que rege as reações estudadas, são os valores de ΔH° obtidos (Tabelas 7 e 8), segundo Nascimento e colaboradores (2014) quando o calor envolvido é superior a 20 kcal/mol indica quimissorção, pois significa que houve a formação de reação química.

Observa-se que o aumento da temperatura tende a favorecer a espontaneidade do processo, devido aos valores da energia de Gibbs tornarem-se cada vez mais negativos, ou seja, o processo prevalece espontâneo. Outra observação relevante é que como os valores de ΔH° são negativos o processo de adsorção é exotérmico e, portanto, há liberação de

energia, ou seja, não será necessário gasto de energia para que o processo de bioadsorção aconteça.

Costa et al., (2018) e Coletti (2017) encontraram valores positivos para a energia de Gibbs ao estudarem a adsorção de íon Pb (II) e corante AM em resíduos agroindustriais de casca de urucum e casca de maracujá, respectivamente. Indicando um processo de bioadsorção não favorável com o uso desses resíduos. Em contrapartida, Paz, Garnica e Curbelo (2018) em seu estudo utilizando o bagaço de cana de açúcar modificado quimicamente com ácido sulfúrico para adsorção de íon Pb (II) e Bonetto (2016) empregando bagaço de maçã para adsorção do corante AM encontraram resultados negativos de ΔG^0 , ou seja, a adsorção é espontânea empregando esses bioadsorventes para remoção desses adsorbatos.

Paz, Garnica e Curbelo (2018) e Costa e colaboradores (2018) observaram que para o íon Pb (II) o processo mostrou-se exotérmico, enquanto que Coletti (2017) verificou um processo endotérmico para a adsorção do corante AM e Bonetto exotérmico para o mesmo corante. A entropia do sistema obteve valores negativos nos estudos de Bonetto (2016), Coletti (2017) e Costa et al., (2018). Já Paz, Garnica e Curbelo (2018) encontraram valor positivo de entropia, porém um valor próximo de zero.

6 CONCLUSÃO

A partir da comparação dos dados obtidos nesse estudo com os dados obtidos por outros pesquisadores, nota-se que as biomassas apresentam comportamento versátil. Ou seja, há uma diversidade no comportamento do processo de bioadsorção ao empregar biomassas com a mesma estrutura primária (celulose) e alterar a superfície delas.

A partir do epicarpo da macaúba, conseguiu-se desenvolver três diferentes bioadsorventes: *in natura*, tratado com NaOH e modificado com ácido cítrico e caracterizá-los físico-quimicamente. Além disso, os estudos de bioadsorção demonstraram que o processo é regido pela quimissorção para ambos os poluentes avaliados.

A biomassa empregada, epicarpo da macaúba (*Acrocomia aculeata*), que é um resíduo agroindustrial, de baixo custo e de grande disponibilidade em Minas Gerais, apresenta potencial para ser utilizado como bioadsorvente na remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos, visto que conseguiu remover 96% do corante e 100% do metal nas concentrações de 100 ppm e 40 ppm, respectivamente.

Uma vez que a legislação preconiza um limite máximo de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ de Pb (II) e que a cor verdadeira do corpo receptor deve ser até 75 mg-Pt L^{-1} em efluentes aquosos, o emprego do bioadsorvente obtido a partir do epicarpo do fruto da macaúba, em processos industriais que

necessitam e que visam o tratamento de efluentes aquosos contendo tais poluentes poderá ser favorável. Além disso, para remoção do metal Pb (II) a biomassa apresentou resultados significantes sem a necessidade de tratamento químico ou modificação, podendo ser uma alternativa viável economicamente do carvão ativado.

O estudo realizado com o epicarpo da macaúba para avaliar seu potencial na remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos mostrou-se importante, pois constatou-se que o tratamento com NaOH e a modificação química com ácido cítrico promoveram mudanças na superfície do bioissorvente *in natura* e, dessa forma, essa biomassa poderá ser utilizada para remoção de poluentes específicos mediante a escolha do tratamento químico e do pH do meio reacional.

7 PERSPECTIVAS FUTURAS

Há uma gama extensa de trabalhos e pesquisas que utilizam como bioissorventes resíduos agroindustriais que apresentam uma estrutura primária idêntica, celulose. Porém modificando a superfície de tais biomassas obtém-se resultados completamente diferentes, conduzindo os processos de bioissorção a uma nova perspectiva.

O Grupo de Pesquisa Aplicada ao Desenvolvimento de Bioissorvente (GPADB), têm estudado outros frutos do cerrado como fontes alternativas e promissoras para o desenvolvimento de novos bioissorventes que sejam resíduos agroindustriais e de baixo custo.

Outros fatores podem ser avaliados em trabalhos futuros, como por exemplo: completar a modelagem do Pb (II) com o estudo cinético; realizar modificações químicas na superfície da biomassa utilizando reagentes de baixo custo, como EDTA; realizar ensaios para averiguar a possibilidade de regeneração do metal e do bioissorvente; realizar ensaios em efluentes industriais, visto que esse tipo de resíduo é complexo e poderá haver uma diminuição na porcentagem de remoção do poluente; teste de ecotoxicidade para garantir que a solução resultante não é tóxica ao meio ambiente; realizar o estudo com poluentes aniônicos e neutros.

8 REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO (ANM). **Anuário Mineral Brasileiro – Principais Substâncias Metálicas 2018**. Ano Base 2017. Disponível em: http://www.anm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-eeconomia-mineral/anuario-mineral/anuario-mineral-brasileiro/amb_2018.pdf. Acesso em: 27 jun. 2020.

ALBERONI, C.; MARTÍN, I. B.; MOLINA, A. I.; CASTELLÓN, E. R.; STORARO, L.; TALON, A.; MORETTI, E. Nanoestructuras de ceria-titania para fotodegradar azul de metileno con luz solar simulada. **Secat'19**, Catálisis para el futuro: Avances em Estructuras, Procesos y Aplicaciones, p. 24-26. 2017. Disponível em: <https://riuma.uma.es/xmlui/bitstream/handle/10630/17928/Comunicaciones-SECAT19%20Isla%20Barroso.pdf?sequence=3&isAllowed=y>. Acesso em: 02 mai. 2020.

ALFREDO, A. P. C.; GONÇALVES, G. C.; LOBO, V. S.; MONTANHER, S. F. Adsorção de Azul de Metileno em Casca de Batata Utilizando Sistemas em Batelada e Coluna de Leito Fixo. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 6, p. 1909-1920, 2015. Disponível em: <http://rvq-sub.s bq.org.br/index.php/rvq/article/view/606/647>. Acesso em: 24 out. 2019.

ALTINO, H. O. N. Remoção de Ni (II) pelo Processo de Biossorção utilizando como Adsorvente o Endocarpo proveniente da Extração do Óleo de Macaúba (*Acrocomia aculeata*). **XXI Jornada em Engenharia Química, III Semana da Pós-Graduação em Engenharia Química**, 21., 2016. Patos de Minas: Centro Universitário de Patos de Minas, 2016. Disponível em: <http://www.peteq.feq.ufu.br/jorneq/ResumosAPROVADOS2016.pdf>. Acesso em: 02 out. 2019.

ALVEZ, P. A.; MALPASS, G. R. P.; MIWAL, D. W.; MOTHEO, A. J. Influência do pH na Degradação Eletroquímica e Eletroquímica Foto-Assistida de Efluente Têxtil Real. In: Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 31, 2008, Água de Lindóia. **Anais...** Águas de Lindóia: SBQ - Sociedade Brasileira de Química. Disponível em: <http://sec.s bq.org.br/cdrom/31ra/resumos/T0797-1.pdf>. Acesso em: 21 out. 2019.

ALVEZ, B. R. R. **Utilização da casca e semente de moringa *oleifera lam* como material adsorvente na remoção de azul de metileno**. 2017. Disponível em: http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/9998/1/CT_COQUI_2017_1_2.pdf. Acesso em: 08 ago. 2020.

AMÂNCIO, T. Tragédia em Mariana ainda não tem culpados, e Samarco não pagou multas. **Folha de São Paulo**, São Paulo, 29 jan. 2019. Disponível em: <https://www1.folha.uol.com.br/cotidiano/2019/01/tragedia-em-mariana-ainda-nao-tem-culpados-e-samarco-nao-pagou-multas.shtml>. Acesso em: 20 out. 2019.

ANTUNES, M. L. P.; CAMARGO, S. R. G.; JESUS, C. P.; RUSSO, A. C. Estudo da Utilização de Serragem de Madeira como Adsorvente para Tratamento de Efluentes Têxteis. **REA – Revista de estudos ambientais (Online)**, Sorocaba-SP, v. 12, n. 2, p. 6-14, 2010. Disponível em: <https://proxy.furb.br/ojs/index.php/rea/article/view/1697/1446>. Acesso em: 27 out. 2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÃO (ABIT). **Perfil do Setor**. 2019. Disponível em: < <https://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>>. Acesso em: 12 set. 2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 9800**: Critérios para lançamento de efluentes líquidos industriais no sistema coletor público de esgoto sanitário. 1 ed. Rio de Janeiro: ABNT, 1987. 3 p. Disponível em: <<https://supremoambiental.com.br/wp-content/uploads/2018/07/nbr-n.-9.800-abnt-1987.-critérios-para-lancamento-de-efluente-liquidos-industriais.pdf>>. Acesso em: 12 set. 2019.

ATKINS, P. W. **Adsorption**. Physical Chemistry. Oxford: Oxford University Press, reprinted 1995. p. 985-996.

ATKINS, P. W.; JONES, L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.

AZEVEDO, J. A.; COLOMBO, C. A.; BERTON, L. H. C. Macaúba: Palmeira Nativa como Opção Bioenergética. **Pesquisa & Tecnologia**, v. 9, n. 2. 2012. Disponível em: < <http://www.aptaregional.sp.gov.br/acesse-os-artigos-pesquisa-e-tecnologia/edicao-2012/julho-dezembro-2/1275-macauba-palmeira-nativa-como-opcao-bioenergetica/file.html>>. Acesso em: 21 out. 2019.

BARROS, D. C.; CARVALHO, G.; RIBEIRO, M. A. Processo de biossorção para remoção de metais pesados por meio de resíduos agroindustriais: uma revisão. **Revista Biotecnologia & Ciência**, Universidade Federal do Tocantins, v. 6, n. 1, p. 01-15. 2017. Disponível em: < <https://www.revista.ueg.br/index.php/biociencia/article/view/6161>>. Acesso em: 08 jan. 2020.

BARROSO, J. A. D.; LOPES, L. R.; DA CUNHA, R. N. Estudo da adsorção de azul de metileno utilizando cascas de pequi. **Braz. J. of Develop., Curitiba**, v. 5, n. 12, p. 29349-29356. 2019. Disponível em: <<http://www.brazilianjournals.com/index.php/BRJD/article/view/5223/4767>>. Acesso em: 17 mai. 2020.

BATISTA, L. S. **Determinação de chumbo em batons e tinturas capilares por espectrometria de absorção atômica**. 2017. 43 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Universidade Federal da Fronteira Sul, Curso de Química Licenciatura, Cerro Largo, RS, 2016. Disponível em: <<https://rd.uffs.edu.br/bitstream/prefix/1859/1/BATISTA.pdf>>. Acesso em: 12 set. 2019.

BERNI, J. V.; MEDEIROS, J. F.; CESARO, J. P. V.; DAMASCENO, B. B.; DIORIO, A.; SCHEUFELE, F. B.; VIEIRA, M. F. Avaliação do tratamento químico do epicarpo de açaí visando a remoção de antibióticos em solução aquosa. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v. 8, n. 2, p. 426-439. 2019. Disponível em: <<https://revistas.ufpr.br/rber/article/view/65653/37946>>. Acesso em: 15 mai. 2020.

BOAS, N. V.; CASARIN, J.; CAETANO, J.; GONCALVES, A. C.; TARLEY, C. R. T.; DRAGUNSKI, D. C. Biossorção utilizando-se o mesocarpo e o endocarpo da macadâmia natural e quimicamente tratados. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 16, n. 12, p. 1359-1366. 2012. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/rbeaa/v16n12/a14v16n12.pdf>>. Acesso em: 18 mar. 2020.

BONETTO, L. R. **Estudo da adsorção do corante azul de metileno por um resíduo sólido da indústria do suco de maçã**. 2016. 151 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2016. Disponível em: <<https://repositorio.ucs.br/xmlui/bitstream/handle/11338/1232/Dissertacao%20Luis%20Rafael%20Bonetto.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 13 set. 2019.

BORBA, T. R. **Estudo da aplicação de biossorventes no tratamento de rejeitos radioativos líquidos contendo amerício-241**. 2010. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear) – IPEN. São Paulo, 2010. Disponível em: <<https://teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85131/tde-29082011-103325/publico/2010BorbaEstudo.pdf>>. Acesso em: 30 de out. 2020.

BRASIL, Resolução **CONAMA** nº 357, de 17 de março de 2005. Condições, parâmetros, padrões e diretrizes para a gestão do lançamento de efluentes em corpos de água receptores. Publicado no Diário Oficial da União, nº 053 de 18 de março 2005. 58-63 p.

BRASIL, Resolução **CONAMA** nº 430, de 13 de maio de 2011. Condições, parâmetros, padrões e diretrizes para a gestão do lançamento de efluentes em corpos de água receptores. Publicado no Diário Oficial da União, nº 92, de 16 de maio 2011. 89 p.

BULUT, Y.; & AYDIN, H. A. Kinetics and Thermodynamics Study of Methylene Blue Adsorption on Wheat Shells. **Desalination**, v. 194, n. 1-3, p. 259-267. 2006. Elsevier BV. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0011916406003791>>. Acesso em: 22 out. 2019.

CARDOSO, M. F. **Obtenção e caracterização de esferas de PVDF/argila para a remoção de íons metálicos**. 2019. 72 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2019. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/182239/cardoso_mf_me_ilha.pdf?sequence=3&isAllowed=y>. Acesso em: 03 mai. 2020.

CATELAN, T. C.; MENDES, A. N. F. Produção de carvão ativado a partir da palha de milho e posterior utilização para remoção do corante azul de metileno de efluentes aquosos. **Brazilian Journal of Production Engineering**, v. 5, n. 3, p. 139-154. 2019. Disponível em: <http://periodicos.ufes.br/bjpe/article/view/V05N03_11>. Acesso em: 12 set. 2019.

CAVALCANTE, J. D. N. **Estudo Da Adsorção de Corantes Reativos pela Argila Chocobofo**. 2019. 47 f. Monografia (graduação) - Universidade Federal Rural do Semi-árido, Curso de Engenharia Química, 2019. Disponível em: <http://repositorio.ufersa.edu.br/bitstream/prefix/4599/1/JoseDNC_MONO.pdf>. Acesso em: 02 mai. 2020.

CLARK, H. L. M. **Remoção de fenilalanina por adsorvente produzido a partir da torta prensada de grãos defeituosos de café**. 2010. Disponível em: <<https://repositorio.ufmg.br/bitstream/1843/URMR-87QMYW/1/dissertacaofinal.pdf>>. Acesso em: 22 jun. 2020.

COLETTI, M. **Adsorção de azul de metileno em solução aquosa em casca de maracujá.** 2017. Disponível em: <http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/10057/1/CT_COLQUI_2017_2_10.pdf>. Acesso em: 09 ago. 2020.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). **Ficha de Identificação Toxicológica (FIT):** Chumbo e seus compostos. São Paulo - SP, 2012, atualizado em abr. de 2018. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2013/11/Chumbo.pdf>>. Acesso em: 12 set. 2019.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). **Matéria Orgânica e Nutrientes.** São Paulo - SP, 2019. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/mortandade-peixes/alteracoes-fisicas-e-quimicas/materia-organica-e-nutrientes/>>. Acesso em: 21 out. 2019.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). **Oxigênio Dissolvido.** São Paulo - SP, 2019. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/mortandade-peixes/alteracoes-fisicas-e-quimicas/oxigenio-dissolvido/>>. Acesso em: 21 out. 2019.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). **Qualidade das águas interiores no estado de São Paulo 2016.** São Paulo: CETESB, 2017. 287 p. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/wp-content/uploads/sites/12/2013/11/Cetesb_QualidadeAguasInteriores_2017_02-06_VF.pdf>. Acesso em: 21 out. 2019.

CONICELLI, B. P. **Biossorção de chumbo e mercúrio pelas linhagens selvagens e recombinante de C. metallidurans em meio aquoso.** 2017. Disponível em: <<https://teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-15052017-160603/pt-br.php>>. Acesso em: 07 mai. 2020.

COSTA, I. L.; FINGER, L.; QUITAISKI, P. P.; NEITZKE, S. M.; BESEN, J. V.; CORREA, M. K.; MEES, J. B. R. Biosorption of 5G blue reactive dye using waste rice husk. **Eclética Química Journal**, v. 43, n. 3, p. 45-58. 2018. Disponível em: <<https://revista.iq.unesp.br/ojs/index.php/eclética/article/view/170/873>>. Acesso em: 23 fev. 2020.

COSTA, D. M. A.; MELO, J. J. S. Estudo da capacidade de remoção de azul de metileno pela biomassa da casca do limão taiti (*Citrus Latifolia*). **Holos Environment**, v. 18, n. 2, p. 271-282. 2018. Disponível em: <<https://www.cea-unesp.org.br/holos/article/view/12285/8226>>. Acesso em: 10 abr. 2020.

COSTA, L. F. M. J.; FERREIRA, L. A.; DECHANDT, C. R. P. Degradação lignocelulósica por hidrólise enzimática visando a produção de etanol. **Revista Eletrônica Técnico Científica do IFSC**, v. 2, n. 7, p. 52-61. 2018. Instituto Federal Santa Catarina. Disponível em: <<https://periodicos.ifsc.edu.br/index.php/rtc/article/view/2024/1265>>. Acesso em: 12 out. 2020.

COSTA, P. A. S.; COELHO, C. M.; SOUZA, C. DOS R.; LUZ, F. V. DA; GONÇALVES, J. DE S.; RIANI, K. A. S. C. V.; DE ALMEIDA, L. M. N.; SANTOS, C. M. F. D. Análise cinética e termodinâmica da biossorção de Pb (II) em batelada sem agitação utilizando casca de urucum

como bioissorvente. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 4, n. 2, p. 0189-0195. 2018. Disponível em: <<https://periodicos.ufv.br/jcec/article/view/2507>>. Acesso em: 11 mai. 2020.

CRESPÃO, L. M. P. **Bioissorção do corante têxtil vermelho 4B utilizando resíduos agroindustriais após colonização fúngica**. 2017. 86 f. Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Unioeste/Campus Toledo, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Ciências Ambientais, 2017. Disponível em: <http://131.255.84.103/bitstream/tede/3093/2/Laianne_M_P_Crespao_2017.pdf>. Acesso em: 13 mai. 2020.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura – Aplicações e preparação de amostras**. 1º Ed. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007. Disponível em: <<http://www.pucrs.br/edipucrs/online/microscopia.pdf>>. Acesso em: 15 mai. 2020.

DENARI, G. B. **Contribuições ao Ensino de Análise Térmica**. 2013. 113 p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo. 2013. Disponível em: <https://teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75135/tde-04042013-151955/publico/GabrielaBuenoDenari_Revisado.pdf>. Acesso em: 24 fev. 2020.

DENG, H.; LU, J.; LI, G.; ZHANG, G.; WANG, X. Adsorption of Methylene Blue on Adsorbent Materials Produced from Cotton Stalk. **Chemical Engineering Journal**, v. 172, n. 1, p. 326–334. 2011. Elsevier BV. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894711007261>>. Acesso em: 13 set. 2019.

DEOLIN, M. H. S.; FAGNANI, H. M. C.; ARROYO, P. A.; BARROS, M. A. S. D. Obtenção do Ponto de Carga Zero de Materiais Adsorventes. In: ENCONTRO INTERNACIONAL DE PRODUÇÃO CIENTÍFICA, VIII, 2013, Maringá. **Anais Eletrônico VIII EPCC**. Maringá: UNICESUMAR – Centro Universitário Cesumar, 2013. Disponível em: <http://www.cesumar.br/prppge/pesquisa/epcc2013/oit_mostra/Mara_Helen_da%20Silva_Deolin.pdf>. Acesso em: 11 out. 2019.

DERISIO, J. C. **Introdução ao Controle de Poluição Industrial**. 5. ed. São Paulo: Oficina de Textos, 2017.

DOGAN, M.; ABAK, H.; ALKAN, M. Adsorption of Methylene Blue Onto Hazelnut Shell: Kinetics, Mechanism and Activation Parameters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 1, p. 172-181. 2009. Elsevier BV. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304389408011862>>. Acesso em: 11 out. 2019.

DOMINGUES, V. M. F. **Utilização de um produto natural (cortiça) como adsorvente de pesticidas piretróides em águas**. 2005. 224 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2005. Disponível em: <<https://repositorio-aberto.up.pt/bitstream/10216/12811/2/Texto%20integral.pdf>>. Acesso em: 03 mai. 2020.

DOMINGUINI, L.; MENEGARO, D. A.; MIGUEL, T. F.; DAL BÓ, M. Utilização de resíduos de materiais cerâmicos na adsorção de corante azul de metileno. **Cerâmica**, São Paulo, v. 60, n. 354, p. 218-222. 2014. Scielo. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132014000200009>. Acesso em: 12 set. 2019.

ESPASANDIN, J. V. F.; CHAVES, L. S.; NEVES, M. E. F. S.; JUNIOR HENRIQUE, S. S. Fatores que influenciam a capacidade de adsorção de Cobre (II) no pó da casca de coco verde. **Perspectivas da Ciência e Tecnologia**, Rio de Janeiro, v. 11. 2019. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia. Disponível em: <<https://revistascientificas.ifrj.edu.br/revista/index.php/revistapct/article/view/1352>>. Acesso em: 25 fev. 2020.

FELTRIN, N.; CECHINEL, M. A. P. Remoção de ferro de soluções aquosas utilizando casca de laranja liofilizada. **Engenharia Química**, 2018. Disponível em: <<http://repositorio.unesc.net/bitstream/1/6785/1/Nils%C3%A9ia%20Feltrin.pdf>>. Acesso em: 25 mar. 2020.

FERNANDES, F. V. M. **Avaliação do hidróxido de potássio como agente ativante para síntese de carbono ativado a partir do sabugo de milho**. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal Rural do Semiárido – UFERSA, Curso de Bacharelado em Ciência e Tecnologia. 2019. Disponível em: <http://repositorio.ufersa.edu.br/bitstream/prefix/4349/2/FranciscoVMF_ART.pdf>. Acesso em: 03 mai. 2020.

FERREIRA, I. L. S. **Tingimento de tecido de algodão com corantes reativos utilizando água do mar**. 2019. Disponível em: <https://repositorio.ufrn.br/jspui/bitstream/123456789/27057/1/Tingimentotecidoalgod%C3%A3o_Ferreira_2019.pdf>. Acesso em: 19 out. 2019.

FOMINA, M.; GADD, G. M., Biosorption: Current Perspectives on Concept, Definition and Application. **Bioresource Technology**, v. 160, p. 3-14. 2014. Elsevier BV. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960852413019421>>. Acesso em: 13 set. 2019.

FONTANA, K. B.; CHAVES, E. S.; SANCHEZ, J. D. S.; WATANABE, E. R. L. R. PIETROBELLI, J. M. T. A.; LENZI, G. G. Biossorção de Pb (II) por Casca de Urucum (*Bixa orellana*) em Soluções Aquosas: Estudo Cinético, Equilíbrio e Termodinâmico. **Química Nova**, São Paulo, v. 39, n. 9, p. 1078-1084. 2016. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422016000901078>. Acesso em: 29 out. 2019.

FRANCO, C. C.; CASTRO, M. M.; WALTER, M. E. Estudo das cascas de banana das variedades prata, caturra e maçã na biossorção de metais pesados gerados pelos efluentes dos laboratórios do Centro Universitário de Belo Horizonte. **E-xacta**, v. 8, n. 1. 2015. Disponível em: <<https://unibh.emnuvens.com.br/dcet/article/view/1472/820>>. Acesso em: 12 out. 2019.

GOLDANI, E. Corantes: As cores e seu Fascínio na Sociedade. **Periódico Tchê Química**, v. 2, n. 1, p. 61-66. 2005. Disponível em: <<http://www.deboni.he.com.br/revista3p.pdf>>. Acesso em: 21 out. 2019.

GUARATINI C.C. I.; ZANONI M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, p. 71-78. 2000. Scielo. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-4042200000100013&script=sci_arttext&lng=pt>. Acesso em: 12 set. 2019.

GUILHEN, S. N. **Síntese e caracterização de biocarvão obtido a partir do resíduo de coco de macaúba para remoção de urânio de soluções aquosas**. 2018. 324 f. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo, 2018. Disponível em: <<https://teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-13092018-144036/pt-br.php>>. Acesso em: 19 jan. 2020.

HADI, B.; EL-NAAS, M. H. Biosorption of Heavy Metals: Potential and Applications of Yeast Cells for Cadmium Removal. In: Bharagava R. (eds) Environmental Contaminants: Ecological Implications and Management. **Microorganisms for Sustainability**, vol 14. 2019. Springer, Singapore. Disponível em: <https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-981-13-7904-8_11>. Acesso em: 03 mai. 2020.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6. ed. Porto Alegre: Bookman, 2007.

HONORATO, A. C.; MACHADO, J. M.; CELANTE, G.; BORGES, W. G.; DRAGUNSKI, D. C.; CAETANO, J. Biossorção de Azul de Metileno Utilizando Resíduos Agroindustriais. **Revista Brasileira Engenharia Agrícola Ambiental**, v. 19, n. 7, p. 705-710. 2015. Agriambi. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/rbeaa/v19n7/1415-4366-rbeaa-19-07-0705.pdf>>. Acesso em: 12 set. 2019.

IN METRO. **Informações ao Consumidor: Tinturas para Cabelos**. 2006. Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/consumidor/produtos/tintura_cabelo.asp>. Acesso em: 27 out. 2019.

INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO (IBRAM). **Informações sobre a Economia Mineral do Estado de Minas Gerais**. Minas Gerais: 2014. 14 slides, color. Disponível em: <<http://www.ibram.org.br/sites/1300/1382/00004355.pdf>>. Acesso em: 25 nov. 2019.

ISENMANN, A. F. **Corantes**. Timóteo – MG: 2º Edição, p. 440. 2014. Disponível em: <http://sistemas.timoteo.cefetmg.br/nos/_media/bd:livro:quimica:corantes_2018.pdf>. Acesso em: 05 mai. 2020.

KARAER, H.; KAYA, I. Synthesis, characterization of magnetic chitosan/active charcoal composite and using at the adsorption of methylene blue and reactive blue 4. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 232, p. 26-38, 2016. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1387181116302013>>. Acesso em: 23 nov. 2020.

KRUG, F. J.; NÓBREGA, J. A.; OLIVIERA, P. V. **Espectrometria de absorção atômica - Parte 1 – Fundamentos e atomização com chama**. 2004. Disponível em: <<http://www.ufjf.br/baccan/files/2011/05/AAS-geral-parte-1-revisada.pdf>>. Acesso em: 16 mai. 2020.

LADCHUMANANANDASIVAM, R. **Processos Químicos Têxteis**. Apostila do Curso de Engenharia Têxtil – Departamento de Engenharia de Produção e Têxtil, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008. Disponível em: <https://www.academia.edu/5804371/PROCESSOS_QU%C3%8DMICOS_T%C3%8AXTEIS_Tingimento_T%C3%AAxtil_Volume_III_->

LADEIRA, S. A. **Aproveitamento de resíduos agroindustriais para a produção de celulases e xilanases por espécies de *Bacillus sp.*** 2013. 139 f. Tese apresentada ao Centro de Ciências e Tecnologias Agropecuárias da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção do título de Doutor em Produção Vegetal, 2013. Disponível em: <<http://uenf.br/posgraduacao/producao-vegetal/wp-content/uploads/sites/10/2014/08/Silvania.pdf>>. Acesso em: 13 mai. 2020.

LALNUNHLIMI, S.; KRISHNASWAMY. Decolorization of azo dyes (Direct Blue 151 and Direct Red 31) by moderately alkaliphilic bacterial consortium. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 47, n. 1, p. 39–46. 2016. Scielo. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S1517-83822016000100039&script=sci_arttext>. Acesso em: 15 set. 2019.

LEON, V. B. **Remoção de Cor Verdadeira de Efluente Têxtil Real por Biossorção: Aplicação e Modelagem por Redes Neurais Artificiais**. 2019. 122 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, 2019. Disponível em: <<http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/4141>>. Acesso em: 20 out. 2019.

LIMA, V. F.; MERÇON, F. Metais Pesados no Ensino de Química. **Química Nova na Escola**, v. 33, n. 4, p. 199-205. 2011. Disponível em: <http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc33_4/199-CCD-7510.pdf>. Acesso em: 03 nov. 2019.

LIMA, D. P. **Avaliação da Contaminação por Metais Pesados na Água e nos Peixes da Bacia do Rio Cassiporé, Estado do Amapá, Amazônia, Brasil**. 2013. 147 f. Dissertação (Mestrado) – Fundação Universidade Federal do Amapá, Programa de Pós-Graduação em Biodiversidade Tropical, 2013. Disponível em: <https://www2.unifap.br/ppgbio/files/2010/05/Daniel_Lima_Disserta%C3%A7%C3%A3o_Final.pdf>. Acesso em: 12 out. 2020.

LIMA, L. B. D.; MORAIS, P. B.; ANDRADE, R. L. T.; MATTOS, L. V.; MORON, S. E. Use of biomarkers to evaluate the ecological risk of xenobiotics associated with agriculture. **Environmental Pollution**, v. 237, p. 611–624. 2018. Elsevier BV. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749117342124>>. Acesso em: 02 nov. 2019.

LOIACONO, S.; CRINI, G.; CHANET, G.; RASCHETTI, M.; PLACET, V. & CRINI, N. M. Metals In Aqueous Solutions and Real Effluents: Biosorption Behavior of a Hemp-Based Felt. **Journal**

of **Chemical Technology Biotechnology**, v. 93, n. 9, p. 2592-2601. 2018. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jctb.5612>>. Acesso em: 20 out. 2019.

LOPES, E. V. V. A.; PINTO, G. S.; GUSMÃO, J. D.; ROSA, R. R. A. Quantificação do Chumbo em Produtos Utilizados como Tinturas Capilares. In: Congresso Brasileiro de Química, 53., 2013, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: Associação Brasileira De Química, 2013. Disponível em: <<http://www.abq.org.br/cbq/2013/trabalhos/14/3322-17256.html>>. Acesso em: 27 out. 2019.

LUCAS, E. M. F. **Espectroscopia no Ultravioleta**. CEFET-MG, Belo Horizonte: 2019. 36 slides, color.

MARCELINO, R. B. P.; FRADE, P. R.; AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D. Tendências e Desafios na Aplicação de Tecnologias Avançadas para o Tratamento de Efluentes Industriais não Biodegradáveis: Atuação do Grupo de Pesquisas POA CONTROL da UFMG. **Revista UFMG**, Belo Horizonte, v. 20, n. 2, p. 358-383, 2013. Disponível em: <<https://www.ufmg.br/revistaufmg/downloads/20-2/17-tendencias-e-desafios-na-aplicacao-de-tecnologias-avancadas-para-o-tratamento-de-efluentes-industriais-nao-biodegradaveis-rafaela-marcelino-paulo-frade-camila-amorim-monica-leao.pdf>>. Acesso em: 08 set. 2019.

MAZETTO, I. A.; KALINOSKI, A.; BICUDO, M. O. P.; ANSCHAU, A. Determinação do Ponto de Carga Zero do Bioadsorvente obtido do Psedofruto de Uva-Do-Japão (*Hovenia dulcis* Thunberg). **Revista Ciência Farmacêutica Básica e Aplicada**, v. 37, n. 3. 2016. Disponível em: <<http://seer.fcfar.unesp.br/rcfba/index.php/rcfba/article/view/406>>. Acesso em: 12 jan. 2020.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit operations of chemical engineering**. 5th ed. McGraw-Hill, Inc. 1993.

MERCK. **Azul de Metileno**. 2019. Disponível em: <http://www.merckmillipore.com/BR/pt/product/Methylene-blue-C.I.-52015,MDA_CHEM-159270>. Acesso em: 27 out. 2019.

MESQUITA, G. M. **Metodologias de preparo de amostras e quantificação de metais pesados em sedimentos do Ribeirão Samambaia, Catalão-GO empregando Espectrometria de Absorção Atômica**. 2014. 120 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Goiás, Campus Catalão, Departamento de Química, 2014. Disponível em: <<https://repositorio.bc.ufg.br/tede/bitstream/tede/4128/5/Disserta%C3%A7%C3%A3o%20-%20Glenda%20M%C3%A1ris%20Mesquita%20-%202014.pdf>>. Acesso em: 12 set. 2019.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Contaminantes Químicos: Chumbo**. 2019. Disponível em: <<http://www.saude.gov.br/vigilancia-em-saude/vigilancia-ambiental/vigipeq/contaminantes-quimicos/chumbo>>. Acesso em: 27 out. 2019.

MINURA, A. M. S.; SALES, J. R. C.; PINHEIRO, P. C. Atividades Experimentais Simples Envolvendo Adsorção sobre Carvão. **Química Nova na Escola**, v.32, n. 1, p. 53- 56. 2010. Disponível em: <http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc32_1/10-EEQ-2209.pdf>. Acesso em: 27 out. 2019.

MOREIRA, F. R. & MOREIRA, J. C. Lead kinetics in human body and its significance to health. **Ciência & Saúde Coletiva**, Rio de Janeiro, v. 9, n. 1, p. 167-181. 2004. Disponível em: <<https://search.proquest.com/openview/0ab9184e783273359651e324c530e562/1?pq-origsite=gscholar&cbl=2034998>>. Acesso em: 22 jan. 2020.

MOROSANU, I.; TEODOSIU, C.; COROABA, A.; PADURARU, C. Sequencing batch biosorption of micropollutants from aqueous effluents by rapeseed waste: Experimental assessment and statistical modelling. **Journal of Environmental Management**, v. 230, p. 110–118. 2019. Elsevier BV. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479718310855>>. Acesso em: 18 jan. 2020.

MUSEU NACIONAL UFRJ. **Horto Botânico: *Acrocomia aculeata***. Rio de Janeiro – RJ. 2019. <http://museunacional.ufrj.br/hortobotanico/Palmeiras/acrocomiaaculeata.html>>. Acesso em: 29 out. 2019.

NASCIMENTO, J. M.; SILVA, B. S.; CHAVES, M. D.; OLIVEIRA, J. D. Biossorção dos íons Cd²⁺ e Pb²⁺ utilizando a biomassa casca de pequi (*Caryocar brasiliense Camb*) modificada com ácido cítrico. **Revistas de Ciências Ambientais**, Canoas, v. 8, n. 1, p. 57-69. 2014. Disponível em: <<https://revistas.unilasalle.edu.br/index.php/Rbca/article/view/1463/1134>>. Acesso em: 10 abr. 2020.

NASCIMENTO, R. F.; DE LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC), 2014. 256 p. (Estudos da Pós-Graduação). Disponível em: <<http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/10267>>. Acesso em: 01 nov. 2019.

NASCIMENTO, R. F.; SOUSA-NETO, V. O.; MELO, D. Q.; DE SOUSA, F. W.; CAVALCANTE, R. M. **Uso de bioadsorventes lignocelulósicos na remoção de poluentes de efluentes aquosos**. Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (ufc), 2014. 274 p. (Estudos da Pós-Graduação). Disponível em: <<http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/19569>>. Acesso em: 25 fev. 2020.

OLIVEIRA, M. C. L. **Descoloração de Corante Industrial Têxtil por *Pseudomonas Oleovorans* CBMAI 0703**. 2010. 60 p. Tese (Mestrado em Ciências Biológicas) – Programa de Pós-Graduação em Ciências Biológicas, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2010. Disponível em: <<https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/1303>>. Acesso em: 09 jan. 2020.

OLIVEIRA, S. P.; SILVA, W. L. L. & VIANA, R. R. Avaliação da capacidade de adsorção do corante azul de metileno em soluções aquosas em caulinita natural e intercalada com acetato de potássio. **Cerâmica**, v. 59, n. 3, p. 338-344. 2013. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0366-69132013000200021&script=sci_abstract&tlng=pt>. Acesso em: 11 jan. 2020.

OLIVEIRA, M. C. F. **Remoção de chumbo e níquel de efluente sintético utilizando membrana líquida emulsionada**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, 2019. Disponível em: <<http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/12744>>. Acesso em: 02 mai. 2020.

PAIVA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIS, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à espectroscopia**. 2. ed. Cengage Learning, São Paulo – SP, 2015.

PAZ, J. E. M.; GARNICA, A. I.; CURBELO, F. D. S. Estudo da Adsorção de Chumbo utilizando como Adsorvente Bagaço de Cana de Açúcar Ativado. **Holos Environment**, v. 8, p. 3-18. 2018. Disponível em: <<http://www2.ifrn.edu.br/ojs/index.php/HOLOS/article/view/7544>>. Acesso em: 25 fev. 2020.

PINO, G. A. H. **Biossorção de Metais Pesados Utilizando Pó da Casca de Coco Verde (Cocos nucifera)**. 2005. 113 f. Dissertação (Mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, 2005. Disponível em: <<https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/colecao.php?strSecao=resultado&nrSeq=7596@1>>. Acesso em: 24 out. 2019.

PIZATO, E.; LOPES, A. C.; ROCHA, R. D. C.; BARBOSA, A. M.; CUNHA, M. A. A. Caracterização de Efluente Têxtil e Avaliação da Capacidade de Remoção de Cor Utilizando o Fungo Lasiodiplodia theobromae MMPI. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 22, n. 5, p. 1027–1035. 2017. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_abstract&pid=S1413-41522017005003103&lng=en&nrm=iso&tlng=pt>. Acesso em: 26 out. 2019.

PONTES, J. P. S. D. **Avaliação do tratamento eletroquímico (direto e indireto) como alternativa de degradação do corante azul de metileno**. 2015. 114 p. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal. 2015. Disponível em: <<https://repositorio.ufrn.br/jspui/handle/123456789/20224>>. Acesso em: 22 out. 2019.

PORTAL TRATAMENTO DE ÁGUAS. **Tratamento Biológico**. 2010. Disponível em: <<https://www.tratamentodeagua.com.br/artigo/tratamento-biologico/>>. Acesso em: 21 out. 2019.

PRESTES, E. B. C.; SILVA, E. O.; BRESOLIN, S.; MESQUITA, V. R.; RODRIGUES, L. R.; ALMEIDA, A. R. F. Estudo da adsorção do corante azul de metileno empregando sementes de mamão Formosa (Carica papaya L) como biomassa adsorvente. In: **ANAI DO CONGRESSO BRASILEIRO DE SISTEMAS PARTICULADOS**, 2017, Maringá. Anais eletrônicos... Campinas, GALOÁ, 2018. Disponível em: <<https://proceedings.science/enemp/papers/estudo-da-adsorcao-do-corante-azul-de-metileno-empregando-sementes-de-mamao-formosa--carica-papaya-l--como-biomassa-adso?lang=pt-br>>. Acesso em: 31 out. 2019.

PRETTI, V. Q. **Processo de adsorção de Ba²⁺ utilizando argila bentonita**. 2017. Disponível em: <http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/8410/1/PG_COENQ_2017_1_21.pdf>. Acesso em: 30 jun. 2020.

RAMOS, B. P.; BOINA, R. F.; MENEZES, G. O.; PAIANO, M. S. Ponto de carga zero da casca de maracujá amarelo em soluções metálicas. **Toledo – ETIC**, v. 13, n. 13. 2017. Disponível em: <<http://intertemas.toledoprudente.edu.br/index.php/ETIC/article/view/6088/5793>>. Acesso em: 15 mai. 2020.

REBELLO, A. Vale recebeu 11 multas ambientais em oito anos só em Brumadinho. **Do UOL**, São Paulo, 16 fev. 2019. Disponível em: <<https://noticias.uol.com.br/cotidiano/ultimas->

noticias/2019/02/16/brumadinho-vale-foi-multada-12-vezes-e-recorre-para-nao-pagar-r-430-mil.htm>. Acesso em: 20 out. 2019.

RESENDE, S. M. **Projeto e Construção de um Filtro Destinado ao Tratamento de Efluentes de Pequenas Tinturarias Utilizando Materiais de Baixo Custo**. 2013. Disponível em: <<https://www.ufsj.edu.br/portal2-repositorio/File/ppgtds/DISSERTACOES/Sulamita.pdf>>. Acesso em: 23 out. 2019.

REZENDE, V. B.; AMARAL, J. H.; SANTOS, J. E. T. Fatores genéticos que modulam concentrações de chumbo no organismo. Simpósio: Chumbo e a Saúde Humana Capítulo X. **Revista FMRP**, v. 42, n. 3, p. 341-349. 2009. Disponível em: <http://revista.fmrp.usp.br/2009/vol42n3/Simp10_Fatores_geneticos_que_modulam_concentracoes_de_chumbo_no_organismo.pdf>. Acesso em: 29 abr. 2020.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. **Introdução à Química Ambiental**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

ROCKER, C.; CAETANO, J.; GONÇALVES, A. C.; MEES, J. B. R.; DRAGUNSKI, D. C. Biossorção de íons Cr(III) de soluções aquosas sintéticas e efluente de curtume utilizando a macrófita aquática *Pistia stratiotes*. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 24, n. 2, p. 335-346. 2019. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_abstract&pid=S1413-41522019000200335&lng=en&nrm=iso&tlng=pt>. Acesso em: 24 out. 2019.

RODRIGUES, R. F.; TREVENZOLI, R. L.; SANTOS, L. R. G.; LEÃO, V. A.; BOTARO, V. R. Heavy Metals Sorption on Treated Wood Sawdust. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 11, n. 1, p. 21-26. 2006. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/esa/v11n1/29134.pdf>>. Acesso em: 25 mar. 2020.

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

RUTLEDGE, C.; BROWN, B.; BENNER, K.; PRABHAKARAN, P. & HAYES, L. A Novel Use of Methylene Blue in the Pediatric ICU. **Pediatrics**, v. 136, n. 4, p. 1030-1034. 2015. Disponível em: <[https://pediatrics.aappublications.org/content/136/4/e1030#:~:text=Methylene%20blue%20\(MB\)%20is%20a,but%20few%20data%20in%20pediatrics.](https://pediatrics.aappublications.org/content/136/4/e1030#:~:text=Methylene%20blue%20(MB)%20is%20a,but%20few%20data%20in%20pediatrics.)>. Acesso em: 28 set. 2019.

SANTOS, M. S. **Uso de biomassa de casca de banana e casca de arroz na remoção de cobre (II) e chumbo (II) de amostras de água da região do desastre ambiental de Mariana**. 2019. 61 p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Teófilo Otoni, 2019. Disponível em: <http://acervo.ufvjm.edu.br:8080/jspui/bitstream/1/2040/1/mayra_soares_santos.pdf>. Acesso em: 12 set. 2019.

SAVAZZI, E.A. **Determinação da presença de Bário, Chumbo e Crômio em amostras de água subterrânea coletadas no Aquífero Bauru**. 2008. Disponível em: <<https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/60/60134/tde-04062009-164102/publico/tese.pdf>>. Acesso em: 01 mar. 2020.

SILVA, E. R. **Estudo da cinética e dos mecanismos de fototransformação do corante Acridina Laranja na sua interação com sistemas micro-organizados sob ação da luz visível.** 2010. 115 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo. 2010. Disponível em: <<https://teses.usp.br/teses/disponiveis/59/59135/tde-17032011-113009/publico/Dissertacaofinal.pdf>>. Acesso em: 05 mai. 2020.

SILVA, J. L. B. C.; PEQUENO, O. T. B.L.; ROCHA, L. K.S.; ARAÚJO, E. C. O.; MACIEL, T. A. R.; BARROS, A. J. M. Biossorção de Metais Pesados: Uma Revisão. **Revista Saúde e Ciência On Line**, v. 3, n. 3, p. 137-149. 2014. Disponível em: <<http://www.ufcg.edu.br/revistasaudeeciencia/index.php/RSC-UFCG/article/view/180>>. Acesso em: 22 fev. 2020.

SILVA, V. L.; SOTELO, J. B. L.; GUIMARÃES, A. C.; NAVARRO, S. H.; BÁSCONES, M. S.; GRACIA, L. M. N.; RAMOS, P. M.; GIL, J. M. Rhodamine B Removal with Activated Carbons Obtained from Lignocellulosic Waste. **Journal of Environmental Management**, v. 155, p. 67–76. 2015. Elsevier BV. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479715001371>>. Acesso em: 21 jan. 2020.

SILVA, D. Q.; GUIMARÃES, L. L.; JUNIOR, L. S.; PACHECO, M. T. T. Avaliação da degradação do óleo lubrificante automotivo por meio da espectroscopia XUV-Vis. **UNISANTA - Anais do Encontro Nacional de Pós-Graduação – VI ENPG**, v. 1, n. 1. 2017. Disponível em: <<https://ojs.unisanta.br/index.php/ENPG/article/view/1079/1007>>. Acesso em: 17 mai. 2020.

SILVA, J. O. **Análise de Chumbo em diferentes cores e marcas de batons comercializados no Brasil.** 2017. 52 f. Monografia apresentada à Faculdade de Filosofia Ciências e Letras do Alto São Francisco no Curso de Farmácia, Luz-MG, 2017. Disponível em: <<http://dspace.fasf.edu.br/bitstream/handle/123456789/20/Jeissiana%20de%20Oliveira%20Silva%20%202017%20FA27.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 25 nov. 2019.

SILVA, A. M. **Determinação de cobre em brânquias e fígado de peixes por espectrometria de absorção atômica com chama.** 2018. 60 f. Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Química Licenciatura da Universidade Federal da Fronteira Sul, como requisito para obtenção do título de Químico Licenciado. 2018. Acesso em: 16 mai. 2020.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos.** 7. ed. Rio de Janeiro – RJ, 2007.

SIVASHANKAR, R.; SATHYA, A. B.; VASANTHARAJ, K.; SIVASUBRAMANIAN, V. Magnetic composite an environmental super adsorbent for dye sequestration – A review. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 1-2, p. 36-49. 2014. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2215153214000051>>. Acesso em: 02 mai. 2020.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**, Tradução da 8ª Edição norte-americana, Editora Thomson, São Paulo - SP, 2006.

SOUZA, J. V. T. M.; MASSOCATTO, C. L.; DINIZ, K. M.; TARLEY, C. R. T.; CAETANO, J.; DRAGUNSKI, D. C. Adsorção de cromo (III) por resíduos de laranja in natura e quimicamente modificados. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, Londrina, v. 33, n. 1, p. 03-16. 2012. Disponível em: <<http://www.uel.br/revistas/uel/index.php/semexatas/article/view/10048/10385>>. Acesso em: 10 abr. 2020.

SOUZA, R. **Espectroscopia – Espectrofotometria no UV-Vis – Parte 1**. UFJF, Analítica, 1º Semestre de 2013, Aula 4. 21 slides, color.

Tabela Brasileira de Composição de Alimentos (TACO). **UNICAMP**.- 4. ed. rev. e ampl. - Campinas: NEPA-UNICAMP, 2011. Disponível em: <https://www.cfn.org.br/wp-content/uploads/2017/03/taco_4_edicao_ampliada_e_revisada.pdf>. Acesso em: 28 fev. 2020.

TAVARES, T. M.; CARVALHO, F. M. Avaliação da Exposição de Populações Humanas a Metais Pesados no Ambiente: Exemplos do Recôncavo Baiano. **Química Nova**, São Paulo, v. 15, n. 2, p. 147-152. 1992. Disponível em: <http://quimicanova.sbq.org.br/detalhe_artigo.asp?id=1567>. Acesso em: 21 out. 2019.

TAVARES, F. O.; PINTO, L. A.; MEIRA, A. P.; VICENTINI, J. C. M.; BERTO, P. O. R.; CANCAM, C. A., Viabilidade de Aproveitamento de Resíduos Alimentícios como Biossorvente na Remoção de Metais. CONGRESSO BRASILEIRO DE SISTEMAS PARTICULADOS, 37., p. 5, São Carlos. **Anais do XXXVII ENEMP 2015** – Universidade Federal de São Carlos, 2015. Disponível em: <http://www.proceedings.blucher.com.br/article-list/enemp-2015-257/list#articles>>. Acesso em: 13 set. 2019.

TEIXEIRA, F. A. P. **Biossorventes de baixo custo para remover contaminantes inorgânicos prioritários de águas**. 2017. Disponível em: <https://ria.ua.pt/bitstream/10773/22272/1/Tese_Fabiana_FINAL.pdf>. Acesso em: 25 nov.2020.

TRAN, H. N.; YOU, S. J.; BANDEGHARAEI, A. H.; CHAO, H. P. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. **Water Research**, v. 120, p. 88-116, 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0043135417302695?via%3Dihub>>. Acesso em: 08 ago. 2020.

UNESP. **Espectrofotometria**. São Paulo: 2020. 22 slides, color. Disponível em: <<https://www.dracena.unesp.br/Home/Graduacao/espectrofotometria.pdf>>. Acesso em: 01 mar. 2020.

VALDÉS, H.; TARDÓN, R. F.; ZAROR, C. A. Eliminación de Colorantes Catiónicos usando Ozono, Zeolita Natural y Ozono/Zeolita. **Ingeniare. Revista chilena de ingeniería**, v. 17, n. 3, p. 360-364. 2009. Scielo. Disponível em: <https://scielo.conicyt.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0718-33052009000300009>. Acesso em: 25 jan. 2020.

VALIM, H. M. **Caracterização de acessos de macaúba (*Acrocomia aculeata*) com base em variáveis quantitativas relacionadas com aspectos agronômicos e características físicas dos frutos**. 2015. 41 f. Monografia de Graduação em Agronomia – Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária da Universidade de Brasília. 2015. Disponível em: <http://bdm.unb.br/bitstream/10483/11419/1/2015_HellendeMeloValim.pdf>. Acesso em: 29 out. 2019.

VANGHETTI, J. C.P. **Utilização de Bioadsorventes para Remediação de Efluentes Aquosos Contaminados com Íons Metálicos – RS**. 2009. Tese (Doutorado em Química) – UFRGS. Porto Alegre, 2009. Disponível em: <<http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/17482/000709030.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 30 out. 2020.

VEIT, M. T.; BEDIN, S.; PALÁCIO, S. M.; KLEN, M. R. F.; GONÇALVES, G. C. Utilização do Resíduo de Erva-Mate como Material Adsorvente do Corante Azul de Metileno. **Eclética Química**, v. 39, n. 1, p. 227-243. 2014. Disponível em: <<https://revista.iq.unesp.br/ojs/index.php/eclética/article/view/94>>. Acesso em: 27 out. 2019.

VIANNA, S. A.; COSTA, J. T. M. ***Acrocomia* in Flora do Brasil 2020 em construção**. Reflora, 2020. Jardim Botânico do Rio de Janeiro. Disponível em:<<http://floradobrasil.jbrj.gov.br/reflora/floradobrasil/FB43452>>. Acesso em: 09 ago. 2020.

WANGA, J.; CHEN, C. Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: A review. **Biotechnology Advances**, v. 24, p. 427–451. 2006. Elsevier BV. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0734975006000401>>. Acesso em: 13 jan. 2020.

WENG, C. H.; LIN, Y. T.; TZENG, T. W. Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto pineapple leaf powder. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, p. 417–424. 2009. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19447547>>. Acesso em: 13 jan. 2020.

YAMAGUCHI, N. U.; RUBIO, A. J.; BERGAMASCO, R. Activated carbon loaded with manganese and iron for glyphosate adsorption: Kinetics, isotherms and thermodynamic studies. **Rev. Ambient. Água**, v. 14, n. 6, p. 1-15. 2019. Disponível em: <<https://www.scielo.br/pdf/ambiagua/v14n6/1980-993X-ambiagua-14-06-e2414.pdf>>. Acesso em: 11 mai. 2020.

YUREKLI, Y. Removal of heavy metals in wastewater by using zeolite nano-particles impregnated polysulfone membranes. **Journal of hazardous materials**, v. 309, p. 53-64. 2016. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304389416300644?via%3Dihub>>. Acesso em: 02 mai. 2020.

ZHAO, X.; WANG, D.; XIANG, C.; ZHANG, F.; LIU, L.; ZHOU, X. & ZHANG, H. Facile Synthesis of Boron Organic Polymers for Efficient Removal and Separation of Methylene Blue, Rhodamine B and Rhodamine 6G. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 6, n. 12, p. 16777-16787. 2018. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acssuschemeng.8b04049>>. Acesso em: 21 jan. 2020.