UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
CAMPUS I-CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ANELISE ARRUDA CABRAL

POTENCIAL BIOTECNOLÓGICO DA CASCA DA *Mimosa tenuiflora* (JUREMA PRETA) – BIOSSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS

CAMPINA GRANDE-PB
2020

ANELISE ARRUDA CABRAL

POTENCIAL BIOTECNOLÓGICO DA CASCA DA *Mimosa tenuiflora* (JUREMA PRETA) – BIOSSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Química.

Área de concentração: Biotecnologia.

Orientadora: Profª. Drª. Helvia Walewska Casullo de Araújo.

Coorientador: Prof. Dr. Marcello Maia de Almeida.

CAMPINA GRANDE-PB
2020

É expressamente proibido a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano do trabalho.

C117p Cabral, Anelise Arruda.

Potencial biotecnológico da casca da *Mimosa tenuiflora* (Jurema Preta) [manuscrito] : Biossorção de íons metálicos / Anelise Arruda Cabral. - 2020.

88 p. : il. colorido.

Digitado.

Dissertação (Mestrado em Química - Mestrado) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia , 2020.

"Orientação : Profa. Dra. Helvia Walewska Casullo de Araújo , Departamento de Química - CCT."

"Coorientação: Prof. Dr. Marcello Maia de Almeida , Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - CCT."

1. Bioadsorvente. 2. Jurema preta. 3. Cobre. 4. Níquel. I. Título

21. ed. CDD 660.284 235

Elaborada por Giulianne M. Pereira - CRB - 15/714 BC/UEPB

ANELISE ARRUDA CABRAL

POTENCIAL BIOTECNOLÓGICO DA CASCA DA *Mimosa tenuiflora* (JUREMA PRETA) – BIOSSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Química.

Área de concentração: Biotecnologia.

Aprovada em: 18/02/2020.

BANCA EXAMINADORA

Helvia Walewska Casullo de Araújo

Profª. Drª. Helvia Walewska Casullo de Araújo (Orientadora)
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)

Deoclecio Ferreira de Brito

Prof. Dr. Deoclecio Ferreira de Brito (Interno)
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)

Prof. Dr. Fernando Fernandes Vieira (Externo)
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)

A minha família, pela dedicação, companheirismo e amizade, DEDICO.

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus, pela força e coragem, me iluminando durante toda esta caminhada.

Aos meus pais Ari Cabral e Rosário Cabral, por todo apoio, força e dedicação, ao meu irmão Filipe Cabral. A minha Avó Iracema Guerra Cabral pela companhia e cuidado nesses anos, aos meus avós José Arruda e Conceição Arruda por todo amor e preocupação. Aos meus tios pelo cuidado.

Aos meus amigos, em especial a "ArMeninas", Renally Barbosa, Ana Carla Costa e Ana Carolina Alves.

Ao Ítalo Modesto por todo carinho, conselhos, amizade e apoio.

À minha professora orientadora Drª. Helvia Waleuska Casulo e ao meu Coorientador Dr. Marcello Maia, por todos os ensinamentos durante essa caminhada.

Aos meus mestres da UEPB, que contribuíram para meu desenvolvimento, em especial aos professores do Programa de Pós Graduação em Química (PPGQ) da UEPB.

Aos funcionários da UEPB, da PPGQ, aos técnicos dos laboratórios, principalmente Adna Bandeira, pela presteza e atendimento quando nos foi necessário.

Aos colegas de classe pelos momentos de amizade e apoio. Aos alunos de PIBIC Isabele, Sonally e Jonathan pelo apoio na pesquisa.

Aos professores da banca de qualificação e de defesa, Deoclécio Ferreira, Conceição Torres e Fernando Fernandes por toda contribuição.

Ao Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC) da UFCG e ao Núcleo de Pesquisas em Ciências Ambientais e Biotecnologia (NPCIAMB) da UNICAP pelas análises.

O presente trabalho foi realizado com apoio financeiro do Programa de Incentivo à Pós-Graduação (PROPESQ) da UEPB e o apoio da Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES).

“O conhecimento nos faz responsáveis.”

Ernesto Guevara

RESUMO

Os íons metálicos tóxicos despertam preocupação ambiental devido sua periculosidade à saúde humana e ao ambiente, principalmente por tratamento e descarte inadequados de efluentes industriais. Entre os métodos de tratamento utilizados, a biossorção tem sido uma alternativa eficaz na remoção desses contaminantes, principalmente por utilizarem materiais de baixo custo. O objetivo desse trabalho foi avaliar o potencial da casca da *Mimosa tenuiflora* como bioadsorvente para remoção de íons metálicos tais como cobre e níquel presentes em um efluente sintético. As cascas foram coletadas em Fagundes/PB, trituradas e lavadas com água destilada e secas em estufa de circulação à 70ºC por 24 horas, a modificação química ácida foi feita com ácido clorídrico (0,1 mol L^{-1}) e o básico com hidróxido de sódio (0,1 mol L^{-1}). O bioadsorvente foi caracterizado pelas técnicas PCZ, FTIR e MEV. Foi realizado um planejamento fatorial completo 2^5, tendo como variáveis independentes: massa do adsorvente, concentração do adsorvato (Cobre), pH do efluente, tempo de contato e ativação da casca, os efeitos dessas variáveis foram analisados sobre as respostas: capacidade de adsorção (q) e porcentagem de remoção dos íons cobre (%Red). Os melhores resultados foram observados nos experimentos 23 e 31 (0,2 g casca, concentração 40 mg L^{-1}, pH 8, casca ativada ácida e diferenciando no tempo, 20 e 40 minutos respectivamente). No estudo de influência do pH, o pH do próprio efluente do cobre (4,8), apresentou resultados satisfatórios, sem necessidade de ajustes. Com as melhores condições foram realizados os estudos cinéticos, isotermas de equilíbrio e a dessorção com a casca ácida e básica para o cobre e níquel. A casca lavada, ácida e básica apresentaram o pH_{PCZ} de 4,4; 3,1 e 6,5 respectivamente, o MEV apresentou superfície mais porosa nas cascas ativadas, o FTIR indicou a presença de grupos funcionais como -OH, -COOH, $-COO^-$, -CO. O modelo cinético pseudo-segunda ordem se ajustou melhor aos dados experimentais. A isoterma não linear de Langmuir foi o que melhor se ajustou, com capacidade máxima de adsorção experimental 8,87; 16,93 mg g^{-1} de Cu^{2+} e 1,64 e 9,51 mg g^{-1} de Ni^{2+} para casca ácida e básica respectivamente, indicando um processo de adsorção em monocamadas, principalmente por quimiossorção. As cascas ativadas não apresentaram resultados satisfatórios de dessorção do níquel, assim como a casca básica para o cobre. A casca ácida para o cobre apresentou ótimos resultados no processo de dessorção, com 3 ciclos de reutilização com eficiência maior que 70%. Os resultados mostraram um relevante potencial do bioadsorvente proveniente da casca da *Mimosa tenuiflora*, que nunca foi investigada para esta finalidade.

Palavras-Chave: Bioadsorvente. Jurema preta. Cobre. Níquel.

ABSTRACT

Toxic metal ions arouse environmental concerns due to their danger to human health and the environment, mainly due to inadequate treatment and disposal of industrial effluents. Among the treatment methods used, biosorption has been an effective alternative in removing these contaminants, mainly because they use low-cost materials. The objective of this work was to evaluate the potential of *Mimosa tenuiflora* bark as a bioadsorber for the removal of metal ions such as copper and nickel present in a synthetic effluent. The barks were collected in Fagundes/PB, crushed and washed with distilled water and dried in a circulating oven at 70ºC for 24 hours, the acidic chemical modification was done with hydrochloric acid (0.1 mol L^{-1}) and the basics with hydroxide sodium (0.1 mol L^{-1}). The bioadsorber was characterized by the PCZ, FTIR and SEM techniques. A complete factorial design was carried out 2^5, having as independent variables: mass of the adsorbent, concentration of the adsorbate (Copper), pH of effluent, contact time and activation of the bark, the effects of these variables were analyzed on the responses: adsorption capacity (q) and percentage of removal of copper ions (%Red). The best results were observed in experiments 23 and 31 (0.2 g bark, concentration 40 mg L^{-1}, pH 8, the acid activated bark and differentiating in time, 20 and 40 minutes respectively. In the study of pH influence, the pH of the copper effluent itself (4.8), presented satisfactory results, without the need for adjustments. With the best conditions, kinetic studies, equilibrium isotherms and desorption with acid and basic bark for copper and nickel were performed. The washed, acidic and basic bark had a pH_{PCZ} of 4.4; 3.1 and 6.5 respectively, the SEM showed a more porous surface in activated barks, the FTIR indicated the presence of functional groups such as -OH, -COOH, -COO-, -CO. The pseudo-second order kinetic model adjusted better to the experimental data. The non-linear isotherm Langmuir was the one that best fitted, with maximum experimental adsorption capacity 8.87; 16.93 mg g^{-1} of Cu^{2+} and 1.64; 9.51 mg g^{-1} of Ni^{2+} for acid and basic bark respectively, indicating an adsorption process in monolayers, mainly by chemosorption. The activated barks did not show satisfactory results of nickel desorption, as did the basic bark for copper. The copper acid bark showed excellent results in the desorption process, with 3 reuse cycles with efficiency greater than 70%. The results showed a relevant potential of the bio-absorbent from the bark of *Mimosa tenuiflora*, which was never investigated for this purpose.

Keywords: Bioadsorbent. Jurema preta. Copper. Nickel.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Comportamento dos metais (a) essenciais e (b) não essenciais no organismo humano..... 18

Figura 2 – Estrutura lignocelulósica vegetal..... 25

Figura 3 – Possíveis formas de isotermas de adsorção..... 30

Figura 4 – Fluxograma de estágios distintos da preparação do bioadsorvente..... 34

Figura 5 – Casca da *Mimosa tenuiflora* cortada (a) e triturada (b)..... 35

Figura 6 – Ponto de Carga Zero (PCZ) da casca de *Mimosa tenuiflora* lavada, modificada com ácido (HCl 0,1 mol L^{-1}) e modificada com a base (NaOH 0,1 mol L^{-1})..... 40

Figura 7 – Espectros de FTIR da casca de *Mimosa tenuiflora* i*n natura*, lavada, ácida (ativada com HCl a 0,1 mol L^{-1}) e básica (ativada com NaOH a 0,1 mol L^{-1}) 42

Figura 8 – Microscopia Eletrônica de Varredura da casca de *Mimosa tenuiflora* "*in natura*"..... 44

Figura 9 – Microscopia Eletrônica de Varredura da casca de *Mimosa tenuiflora* lavada 44

Figura 10 – Microscopia Eletrônica de Varredura da casca de *Mimosa tenuiflora* ativada com ácido clorídrico 45

Figura 11– Microscopia Eletrônica de Varredura da casca de *Mimosa tenuiflora* ativada com hidróxido de sódio..... 45

Figura 12 – Diagrama de Pareto do processo de biossorção do íon cobre pela *Mimosa tenuiflora* para variável resposta (q)..... 48

Figura 13 – Diagrama de Pareto do processo de biossorção do íon cobre pela *Mimosa tenuiflora* para resposta (%Red)..... 49

Figura 14 – Gráfico de Contorno da interação Concentração*pH para a resposta (q)..... 52

Figura 15 – Gráfico de Contorno da interação Massa*Ativação para resposta (q)..... 52

Figura 16 – Gráfico de Contorno da interação Concentração*pH para resposta (%Red).. 53

Figura 17 – Gráfico de Contorno da interação pH*Ativação para resposta (%Red)..... 53

Figura 18 – Cinética de biossorção Cu^{2+} em efluente sintético (40 mg L^{-1}) sobre casca de *Mimosa tenuiflora* ácida (HCl 0,1 mol L^{-1}), pH 4,8 do efluente sintético, agitação 240 rpm com modelos não lineares..... 55

Figura 19 – Cinética de biossorção Cu^{2+} em efluente sintético (40 mg L^{-1}) sobre casca de *Mimosa tenuiflora* básica (NaOH 0,1 mol L^{-1}), pH 4,8 do efluente

sintético, agitação 240 rpm com modelos não lineares..... 56
Figura 20 – Cinética de biossorção Ni^{2+} em efluente sintético (40 mg L^{-1}) sobre casca de *Mimosa tenuiflora* ácida (HCl 0,1 mol L^{-1}), pH=8, agitação 240 rpm com modelos não lineares..... 57
Figura 21 – Cinética de biossorção Ni^{2+} em efluente sintético (40 mg L^{-1}) sobre casca de *Mimosa tenuiflora* básico (NaOH 0,1 mol L^{-1}), pH=8, agitação 240 rpm com modelos não lineares..... 57
Figura 22 – Isotermas de biossorção do cobre com 0,2g para casca de *Mimosa tenuiflora* ativação ácida (HCL 0,1 mol L^{-1}), pH do efluente, tempo de 95 minutos e agitação 240 rpm..... 61
Figura 23 – Isotermas de biossorção do cobre com 0,2g para casca de *Mimosa tenuiflora* ativação básica (NaOH 0,1 mol L^{-1}), pH da solução, tempo de 80 minutos e agitação 240 rpm..... 61
Figura 24 – Isotermas de biossorção do níquel com 0,2g para casca de *Mimosa tenuiflora* ácida (HCl 0,1 mol L^{-1}), pH=8, tempo de 60 minutos e agitação 240 rpm..... 62
Figura 25 – Isotermas de biossorção do níquel com 0,2g para casca de *Mimosa tenuiflora* básica (NaOH 0,1 mol L^{-1}), pH=8, tempo de 90 minutos e agitação 240 rpm..... 62
Figura 26 – Mecanismos propostos para biossorção de Cu^{2+} e Ni^{2+} na *Mimosa tenuiflora*..... 67
Figura 27 – Eficiência da dessorção do cobre e níquel do efluente sintético a 40 mg L^{-1} da casca da *Mimosa tenuiflora* ácida e básica no tempo de 60 minutos, com o ácido clorídrico 0,1 mol L^{-1} como solvente..... 69
Figura 28 – Resultado da eficiência de dessorção da reutilização da casca de *Mimosa tenuiflora* ácida na biossorção do cobre (40 mg L^{-1}), com 0,2 g de casca no tempo de 60 minutos e o ácido clorídrico (0,1 mol L^{-1}) como solvente de dessorção..... 70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Fatores codificados e seus níveis estudados no planejamento fatorial..... 38

Tabela 2 – Matriz do planejamento com as variáveis respostas q e %Red..... 47

Tabela 3 – Teste F e coeficiente de regressão das respostas q e %Red do planejamento fatorial completo 2^5..... 51

Tabela 4 – Valores dos parâmetros dos modelos cinéticos, coeficiente de determinação (R^2) e a soma do quadrado dos erros (SSE) do estudo cinético da casca de *Mimosa tenuiflora* ácida e básica para os íons cobre e níquel..... 59

Tabela 5 – Valores dos parâmetros das isotermas aplicadas Langmuir, Freundlich, Sips e Temkin na biossorção do cobre e níquel com as cascas de *Mimosa tenuiflora* ácida e básica..... 63

Tabela 6 – Comparação da capacidade de adsorção máxima ($q_{máx}$) de diferentes bioadsorventes..... 66

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANOVA	Análise da Variância
CO	Carbonila
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COOH	Carboxila
Cu	Cobre
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
HCl	Ácido clorídrico
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
KCl	Cloreto de Potássio
LabSMaC	Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos
LAPECA	Laboratório de Pesquisa em Ciências Ambientais
Min	Minutos
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NaOH	Hidróxido de sódio
Ni	Níquel
NPCIAMB	Núcleo de Pesquisas em Ciências Ambientais e Biotecnologia
NUPEA	Núcleo de Pesquisa em Alimentos
OH	Hidroxila
PAR	PAR 4-(2-PIRIDIL-AZC) Resorcina
PCZ	Ponto de carga zero
pH	Potencial hidrogeniônico
Q	Capacidade de adsorção
q_e	Capacidade de adsorção no equilíbrio
q_t	Capacidade de adsorção no tempo t
SSE	Soma do quadrado dos erros
UEPB	Universidade Estadual da Paraíba
UFCG	Universidade Federal de Campina Grande
UNICAP	Universidade Católica de Pernambuco
Zn	Zinco
%Red	Porcentagem de redução

SUMÁRIO

1	**INTRODUÇÃO**	**14**
2	**OBJETIVOS**	**16**
2.1	**Objetivo geral**	**16**
2.2	**Objetivos específicos**	**16**
3	**REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**	**17**
3.1	**3.1 Metais**	**17**
3.1.1	***Cobre***	***19***
3.1.2	***Níquel***	***20***
3.2	**Adsorção**	**20**
3.2.2	***Biossorção***	***22***
3.2.1.1	*Fatores que afetam a adsorção/biossorção*	*23*
3.3	*Mimosa tenuiflora*	**24**
3.4	**Cinética de adsorção**	***26***
3.4.1	***Pseudo-primeira ordem***	***27***
3.4.2	***Pseudo-segunda ordem***	***27***
3.4.3	***Equação de Elovich***	***28***
3.4.4	***Modelo de Weber e Morris***	***29***
3.5	**Isotermas de equilíbro**	**29**
3.5.1	***Isoterma de Freundlich***	***30***
3.5.2	***Isoterma de Langmuir***	***31***
3.5.3	***Isoterma de Sips***	***32***
3.5.4	***Isoterma de Temkin***	***32***
3.6	**Mecanismos de adsorção**	**33**
4	**METODOLOGIA**	**34**
4.1	**Bioadsorvente**	**34**
4.1.1	***Tratamento químico***	***35***
4.1.2	***Caracterização do bioadsorvente***	***35***
4.1.2.1	*Ponto de Carga Zero (PZC)*	*35*
4.1.2.2	*Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)*	*36*
4.1.2.3	*Microscopia de Varredura (MEV)*	*36*
4.2	**Estudos de adsorção**	**36**

4.2.1 *Planejamento experimental..... 37*
4.2.2 *Estudo cinético..... ..... 38*
4.2.3 *Estudo de equilíbrio..... ..... 38*
4.2.4 *Estudo de dessorção..... 39*
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 40
5.1 Caracterizações do bioadsorvente..... 40
5.1.1 *Ponto de Carga Zero (PCZ)..... 40*
5.1.2 *Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)..... 42*
5.1.3 *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)..... 43*
5.2 Planejamento experimental 46
5.3 Influência do pH..... 54
5.4 Cinética de adsorção..... 55
5.5 Isotermas de equilíbrio..... 60
5.6 Mecanismos de adsorção..... 67
5.7 Estudo de dessorção..... 68
6 CONCLUSÃO..... 71
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..... 73
REFERÊNCIAS 74
APÊNDICE A – GRÁFICOS PARA AVALIAÇÃO DO PLANEJAMENTO..... 85
APÊNDICE B – TABELAS COM OS TESTES F DO ESTUDO DE CINÉTICA..... 87
APÊNDICE C – TABELAS COM OS TESTES F DAS ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO..... 88

1 INTRODUÇÃO

Com a urbanização e o crescimento industrial a poluição ambiental é um dos principais problemas ocasionados nos últimos anos, principalmente na contaminação dos recursos hídricos.

Segundo a Agência Nacional de águas (ANA) dentre a quantidade de água total no planeta, apenas 2,5% são de água doce, desses, apenas 1% está disponível de forma imediata em rios, lagos e em aquíferos subterrâneos. A preocupação com os recursos hídricos, indispensáveis para sobrevivência humana e ambiental, vem crescendo.

As indústrias consomem uma grande quantidade de água e gera sua poluição subsequente, com diferentes efluentes. Com o descarte inadequado desses efluentes, os poluentes são bioacumulados e disseminados via cadeia alimentar (NADERI et al., 2018).

Os poluentes que são despejados sem tratamento nos mananciais e passam por estações de tratamento de efluentes, que não eliminam os contaminantes de forma eficiente, estão os metais tóxicos, corantes, compostos orgânicos, medicamentos, pesticidas, agrotóxicos e surfactantes, esses tipos de poluentes são caracterizados pela persistência contra degradação e pela bioacumulação (ABDOLALI et al., 2014; HESS, 2018).

Dentre estes, os íons metálicos em determinadas concentrações são considerados contaminantes minerais tóxicos, não biodegradáveis, causando danos ao solo e organismos vivos. Altas doses desses metais podem levar a complicações de saúde, como irritação do sistema nervoso central, danos ao fígado, rins, pulmões, dermatite, desconforto gastrointestinal (BURAKOV et al., 2018).

Os metais tóxicos podem ser removidos dos efluentes por várias técnicas convencionais como a precipitação química, troca iônica, filtração por membranas, eletroquímica. Essas técnicas possuem desvantagens como alta energia, geração de lodo tóxico, baixa eficiência, condições operacionais delicadas (BARAKAT, 2011; BURAKOV et al., 2018).

Um método rápido, eficiente e com qualidade nos efluentes tratados como alternativa é a adsorção, de projeto e operação flexível, além disso, em alguns casos a adsorção é reversível e o adsorvente pode ser regenerado por dessorção (FU e WANG, 2011).

Novas pesquisas estão na busca de materiais que são economicamente viável e sustentável que podem ser usados como adsorventes principalmente na biossorção. A biossorção é um método competitivo com os outros processos que consiste na ligação passiva de compostos por matéria biológica inativa, não depende do metabolismo da célula. Ocorre

em organismos como fungos, bactérias, algas, plantas, ossos de animais, cascas de frutas, dentre outros (WITEK-KROWIAK, 2012).

Os materiais derivados de plantas, que incluem brotos, cascas, folhagem, raízes, flor, fruta, sementes, são compostos por biopolímeros, principalmente na forma de lignocelulose, que permitem a ligação química com o composto devido à presença de grupos funcionais específicos (WITEK-KROWIAK, 2012).

Nesse contexto, buscando um material promissor, sustentável e ainda não pesquisado nessa abordagem, essa pesquisa busca uma alternativa de bioadsorvente de íons metálicos, cobre e níquel, utilizando a casca da *Mimosa tenuiflora*, uma árvore conhecida como Jurema Preta, amplamente difundida nas Américas Central e do Sul, abundante na Região Nordeste, no semiárido brasileiro, resistente à seca.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Investigar o potencial biotecnológico da casca da *Mimosa tenuiflora* (Jurema Preta) como bioadsorvente na remoção de íons metálicos cobre e níquel em efluentes sintéticos.

2.2 Objetivos específicos

- Caracterizar o material adsorvente "*in natura"* e lavado com água destilada, com as técnicas de PCZ, FTIR, MEV;
- Realizar modificação química da superfície com ácido clorídrico e com hidróxido de sódio e caracterizar (PCZ, FTIR, MEV);
- Aplicar planejamento fatorial completo 2^5 no estudo de biossorção do íon cobre, avaliando a influência das condições operacionais massa do bioadsorvente, concentração do metal, pH do efluente e tempo de contato;
- Estudar a cinética de adsorção dos íons cobre e níquel do material quimicamente modificado (ácido e básico) a partir da melhor condição do Planejamento Fatorial Completo 2^5 do cobre (com a casca lavada e quimicamente modificada com ácido clorídrico);
- Estudar as isotermas de equilíbrio do material quimicamente modificado (ácido e básico) na melhor condição do Planejamento Fatorial Completo 2^5;
- Identificar os possíveis mecanismos envolvidos na biossorção dos íons metálicos na casca de *Mimosa tenuiflora*;
- Estudar o processo de dessorção dos íons cobre e níquel da casca de *Mimosa tenuiflora*.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Metais

Os metais representam um papel importante na sociedade desde a antiguidade, por suas diversas aplicações industriais que colaboraram com o desenvolvimento de novas tecnologias.

O termo “metais pesados” é muito utilizado em publicações científicas, principalmente associado a elementos metálicos com elevada toxicidade, tendo vários critérios para definição desse termo. A União Internacional de Química Pura e Aplicada, IUPAC, não tem uma definição específica e as principais definições encontradas na literatura são de acordo com a massa específica, massa atômica, número atômico ou simplesmente classificado como o conjunto de elementos químicos pertencentes ao grupo de transição da tabela periódica (DUFFUS, 2002).

Os metais podem ser de fonte natural ou antropogênico. O natural consiste em erosão do solo, atividades vulcânicas, intemperismo de rochas e minerais, já o antropogênico do processamento mineral e atividades industriais, principalmente das indústrias de galvanoplastia, petroquímica, fertilizantes, curtumes e baterias, onde seus efluentes são descartados sem tratamento ou com tratamento ineficaz (BURAKOV et al., 2018; DELVEUVILLE et al., 2019).

Os metais são classificados como essenciais e não essenciais, de acordo com a função biológica que desempenham. Os elementos essenciais possuem um papel importante no metabolismo dos organismos, ou seja, deve ser suficiente para garantir o funcionamento, mas se tiver em excesso os efeitos tóxicos inviabilizam o desenvolvimento do organismo, os não essenciais não apresentam função biológica e em baixas concentrações causam toxicidades (SPIRO et al., 2009).

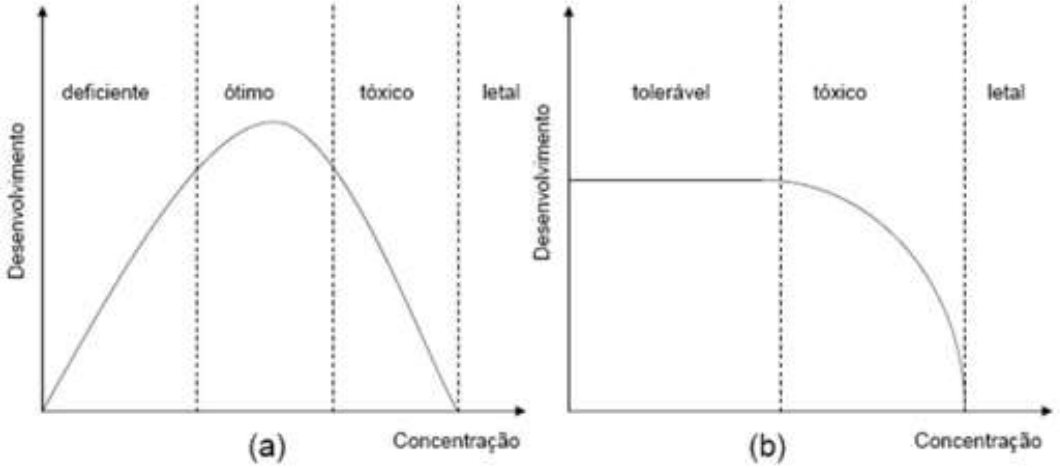
O corpo humano precisa dos metais essenciais para o funcionamento adequado, eles são sódio, cálcio, potássio, magnésio, ferro, zinco, cobre, manganês, molibdênio, cobalto, níquel e cromo (ZORODDU et al., 2019).

Segundo Zoroddu et al. (2019) para ser considerado essencial deve estar presente nos tecidos humanos. Sua ausência total em nosso organismo causa danos irreversíveis às funções vitais. A função fisiológica pode ser normalizada pela suplementação desses elementos.

A Figura 1 mostra a influência da concentração de um metal no desenvolvimento de um ser vivo, para funções fisiológicas e bioquímicas vitais. A Figura 1a, representa um metal

essencial, o aumento na sua concentração ocasiona uma melhoria no seu desenvolvimento, que passa de deficiente para ótimo, todavia um excesso provoca ação tóxica podendo ser letal. A Figura 1b, metal não essencial ao organismo, em que há uma faixa de tolerância, se ultrapassada torna-se tóxico e letal (LIMA e MERÇON, 2011).

Figura 1 – Comportamento dos metais (a) essenciais e (b) não essenciais no organismo humano.



Fonte: Lima e Merçon (2011, com adaptações).

A especiação é a distribuição de espécies químicas de um elemento em um dado sistema, o que inclui a sua composição isotópica, seu estado de oxidação, sua distribuição entre diferentes compostos orgânicos e inorgânicos, incluindo a formação de compostos de coordenação (GONTIJO et al., 2017). Essas diversas formas interferem na sua mobilidade, toxicidade e biodisponibilidade no ambiente.

Gontijo et al. (2017) ainda ressalta a importância de se distinguir os metais entre essas diversas espécies, já que somente a determinação da concentração total não é suficiente para prever os seus efeitos tóxicos em sistemas aquáticos.

No Brasil, a Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 430 de 13 de maio de 2011 estabelece as condições e padrões de lançamentos de efluentes nos corpos hídricos brasileiros, determinando os valores e limites máximos de concentração de metais permitidos nos efluentes, como mostra o Quadro 1. Nesse Quadro observa-se que a legislação não se aplica a todos os metais conhecidos, mas aqueles que são normalmente encontrados em águas naturais ou residuais e que podem provocar risco ao meio ambiente e à saúde.

Quadro 1 – Padrões de lançamento de efluentes.

Parâmetros inorgânicos	Valores máximos ($mg\ L^{-1}$)
Bário Total (Ba)	5,00
Cádmio Total (Cd)	0,20
Chumbo Total (Pb)	0,50
Cobre Dissolvido (Cu)	1,00
Cromo Hexavalente (Cr^{6+})	0,10
Cromo Trivalente (Cr^{3+})	1,00
Estanho total (Sn)	4,00
Ferro dissolvido (Fe)	15,00
Manganês dissolvido (Mn)	1,00
Mercúrio Total (Hg)	0,01
Níquel Total (Ni)	2,00
Prata Total (Ag)	0,10
Zinco Total (Zn)	5,00

Fonte: BRASIL (2011).

Para serem lançados diretamente no corpo receptor, os efluentes de qualquer fonte poluidora devem obedecer todas as condições e padrões previstos na Resolução Nº430, do CONAMA (2011).

Dentre os metais mais tóxicos e não biodegradáveis, com maior índice em efluentes destacam-se o cádmio, cobre, níquel, cobalto, zinco, manganês, arsênio, cromo, chumbo (KUMAR et al., 2017).

3.1.1 Cobre

O cobre (Cu) é um metal transição pertencente ao grupo 11 da tabela periódica, número atômico 29, massa atômica 63,546 u e densidade 8,96 g cm^{-3}. Seu estado de oxidação mais estável é o Cu (II), como íon hidratado, mas existe na forma Cu (I). Raramente pode ser encontrado na sua forma elementar no meio ambiente, geralmente está associado a outros elementos químicos, formando diversos minerais como sulfetos, carbonatos e cloretos (RIBEIRO, 2001).

O cobre é um dos metais mais utilizado em equipamentos e sistemas elétricos, como fios, cabos condutores, geradores, transformadores, conectores de aterramento. Sua ampla utilização deve-se as suas propriedades como: excelente condutor elétrico e térmico; flexível; relativamente barato e muito resistente à corrosão (RODRIGUES et al., 2012).

Por ter essas aplicabilidades, o seu uso pode provocar a contaminação de águas e solos, quando seus efluentes são lançados no meio ambiente sem tratamento prévio.

O cobre é necessário para o metabolismo celular, essencial para plantas e animais, sendo encontrado em proteínas, mas em altas concentrações pode ser tóxico devido as suas propriedades ativas redox (HALMENSCHELAGER e da ROCHA, 2019).

A intoxicação aguda do íon cobre pode causar danos ao fígado, rins, irritação no sistema respiratório, distúrbios gastrointestinal, vômito, dermatite de contato, além da bioacumulação em seres humanos que pode gerar efeitos cancerígenos (ALVARES et al., 2001; BOAS et al., 2012).

O cobre em excesso pode gerar sérios efeitos nas plantas e no solo, com papel tóxico as células induzindo o estresse às plantas, causando retardo de crescimento (LIU et al., 2012).

3.1.2 Níquel

O níquel (Ni) pertence ao grupo 10 da tabela periódica, com número atômico igual a 28, massa atômica 58,693 u e densidade 8,908 g cm^{-3}, um metal de transição. Apresenta como estado de oxidação mais frequente +2, mas pode ser também encontrado na forma +3 e +4.

É um metal prateado de ocorrência natural na crosta terrestre. É dúctil, maleável, razoavelmente duro e brilhante. O metal níquel pode ser obtido pelos minerais milerita e pentlandita e também a partir da garnierita ou silicato hidratado de níquel e magnésio (SILVA, 2001).

A aplicação industrial do níquel é grande e diversificada como na mineração, fundição, galvanoplastia, fabricação de baterias, petroquímica, catálise, ligas e pigmentos (TORAB-MOSTAEDI et al., 2013; LONG et al., 2018).

Uma quantidade essencial de níquel é necessária ao organismo como componente de enzimas e participando de reações metabólicas. Porém, em altas concentrações é tóxico para humanos e outros organismos, podendo causar várias doenças como edema renal, câncer de pulmão, dermatite de pele e desconforto gastrointestinal (ÇELEKLI e BOZKURT, 2011; TORAB-MOSTAEDI et al., 2013).

3.2 Adsorção

O processo de adsorção é uma operação de transferência de massa que envolve o acúmulo de substâncias na superfície de determinados materiais na interface de uma das fases,

como gás-sólido ou líquido-sólido (de GISI et al., 2016), ou seja, as moléculas presentes na fase fluída são atraídas para a superfície da fase sólidas, equilibrando forças atrativas.

A superfície sólida é conhecida como adsorvente e o componente transferido da fase fluida, adsorvato. Os adsorventes são sólidos normalmente com partículas porosas para facilitar essa transferência (RUTHVEN, 1984).

A adsorção é um método viável, alternativo, eficiente e seguro em relação aos tradicionais, principalmente em concentrações baixas dos contaminantes em grandes volumes de efluentes. Dependendo do tipo de material usado como adsorvente pode ser de baixo custo e dependendo da sua interação com adsorbato pode ser reutilizado com o processo de dessorção (CAROLIN et al., 2017).

A adsorção em um sistema sólido-líquido, o adsorvente acumula na sua superfície os solutos da solução por mecanismos químicos, físicos ou por troca iônica e o soluto remanescente da solução alcança um equilíbrio dinâmico com aquele adsorvido na fase sólida, após um tempo de contato (de GISI, 2016).

Existem dois tipos de adsorção, que podem ser de natureza química ou física (BURAKOV et al., 2018). As definições de quimissorção e fisissorção são distintas, porém os dois mecanismos de adsorção não são totalmente independentes, podendo ocorrer simultaneamente ou alternadamente (ADAMSON e GAST, 1997).

A quimissorção é uma adsorção química que envolve a troca efetiva de elétrons entre o sólido e a molécula adsorvida, ocasionando as seguintes características: formação de uma única camada sobre a superfície sólida, irreversibilidade e liberação de uma quantidade de energia considerável e uma reação química (NASCIMENTO et al., 2014).

A adsorção química é altamente específica e nem todas as superfícies sólidas possuem sítios ativos capazes de adsorver quimicamente o adsorvato.

A fisissorção, adsorção física, é reversível onde se observa normalmente a deposição de mais de uma camada de adsorbato sobre a superfície adsorvente. O aumento na concentração de adsorvato na superfície é devido às forças de Van der Waals, ligações fracas, forças não específica. A adsorção física é fracamente específica, reversível, seu efeito térmico é pequeno (BURAKOV et al., 2018).

A substância adsorvida não penetra dentro da estrutura do sólido e não se dissolve nele, mas permanece inteiramente sobre a superfície (DABROWSKI, 2001).

A eficiência da adsorção é afetada por vários fatores operacionais, como temperatura, natureza do solvente, área e estrutura porosa do adsorvente, natureza do soluto, pH da solução, solutos concorrentes (COONEY, 1999).

3.2.1 Biossorção

A biossorção pode ser definida como a remoção de substâncias da solução por um material biológico (GADD, 2009). Esses materiais biológicos podem ser biomassas vivas ou mortas, naturalmente abundantes ou residuais e são chamados de bioadsorventes.

A composição complexa dos biossorventes favorece a interação físico-química dos íons e os grupos funcionais presentes na sua superfície, tais como carboxila, carbonila, hidroxila, amino ou sulfidrila contribuem para biossorção dos íons metálicos (LONG et al., 2017).

A aplicação da biossorção é diversa na remoção de contaminantes como corantes e compostos orgânicos e na recuperação de fármacos e esteroides (FORMINA e GADD, 2014).

As pesquisas envolvendo biomassas para remoção de íons metálicos em meios aquosos apresentam uma alternativa promissora pelas inúmeras fontes de biossorventes de baixo custo e capacidade de adsorção (HUANG et al., 2016).

Os biossorventes que podem apresentar a capacidade de acumular íons metálicos são os microrganismos (bactérias, microalgas e fungos), vegetais macroscópicos (algas, gramíneas, plantas aquáticas), partes ou tecidos específicos de vegetais (casca, bagaço, semente) (AZEVEDO, 2016).

Resíduos agrícolas e agroindustriais são bastante usados por permitir o reaproveitamento dos mesmos, alguns são casca de laranja (GUIZA, 2017; FENG et al., 2011), casca de banana (THUAN et al., 2017), casca de romã (BEN-ALI et al., 2017), casca de arroz (DING et al., 2012 e WANG et al., 2016), espiga de milho (LEYVA-RAMOS et al., 2012), casca de coco verde (SOUSA et al., 2010 e ACHEAMPONG et al., 2013), castanha de caju (KUMAR et al., 2011).

Resíduos florestais usados por serem matérias lignocelulósico como casca de eucalipto (CUMBERLAND et al., 2018), casca de pinheiro (CUTILLAS-BARREIRO et al., 2016 e PARADELO et al., 2017), serragem de pinheiro branco (SALAVAR-RABAGO e LEYVA-RAMOS, 2016), casca de nogueira (SEGOVIA-SANDOVAL et al., 2018). Plantas aquáticas aparecem como biossorventes de íons metálicos como aguapés (NERIS et al., 2019).

Os microrganismos citados na literatura são fungos (ALBERT et al., 2018; BANO et al., 2018), bactérias (JIANG et al., 2017; SARANYA et al., 2018 e SAHMOUNE, 2018), algas (ANASTOPOULOS e KYZAS, 2015; BARQUILHA et al., 2017; CID et al., 2018 e RANGABHASHIYAM e BALASUBRAMANIAN, 2019).

3.2.2 Fatores que afetam a adsorção/biossorção

A adsorção pode ser influenciada por diversos fatores, para que o processo obtenha uma alta eficiência e alta capacidade adsortiva é necessário o estudo das variáveis operacionais que influenciam ao longo do processo.

Ruthven (1884) e Nascimento et al. (2014) exemplificaram alguns motivos que interferem no processo de adsorção, que são:

- Área superficial do adsorvente grande é preferível por aumentar a capacidade de adsorção, devido a maior disponibilidade dos sítios;
- O pH da solução pode influenciar o grau de adsorção, pode haver protonação ou desprotonação dependendo do pH, visto que os íons hidrogênio e hidróxido podem ser fortemente adsorvidos influenciando na adsorção;
- Temperatura nos processos de adsorção interfere, pois um aumento na temperatura pode ocasionar aumento da energia cinética, mobilidade das espécies do adsorvato, a solubilidade e potencial químico do adsorvato e uma alteração de temperatura altera o estado de equilíbrio da adsorção.
- Às características físico-químicas do adsorvente como área superficial específica, porosidade, volume dos poros e os grupos funcionais presentes na superfície como hidroxilas, carboxílicos por terem afinidade e promovem uma interação entre o íon metálico e a superfície do adsorvente, determinante na taxa e capacidade de adsorção;
- Característica do adsorbato como tamanho da espécie, concentração, força iônica, solubilidade, polaridade devido à afinidade com os adsorventes;
- Velocidade de agitação, melhores resultados são obtidos se tem uma dispersão de partículas homogêneas;
- Múltiplos solutos podem agir independentes ou interferir um com o outro, ocorrendo uma competitividade pelos sítios.

O adsorvente pode ser sintético ou natural, mas precisa apresentar características favoráveis para sua aplicação comercial como alto desempenho, adsorção rápida, custo-eficiente, não ser tóxico, ter facilidade na separação e de preferência ser reutilizável (REDDY et al., 2016).

Os adsorventes mais utilizados no mercado são carvão ativado (ZAZYCKI et al., 2017), sílica (DA'NA, 2017), argila (UDDIN, 2017), polímeros (VINODH et al., 2011) e zeólitas (IBRAHIM et al., 2010), alguns desses materiais podem apresentar custo elevado, os

bioadsorventes estão sendo amplamente investigados, para que atendam as exigências e principalmente ser de baixo custo, facilidade de operação e dependendo do material e do tipo de adsorção, o bioadosrvente pode apresentar capacidade de regeneração e reutilização.

Na busca desses materiais alternativos de baixo custo, para melhoria do tratamento de efluentes contendo íons metálicos, esta pesquisa estudou a capacidade de adsorção da casca de árvore da Jurema Preta (*Mimosa tenuiflora).*

3.3 *Mimosa tenuiflora* **(Jurema Preta)**

A *Mimosa tenuiflora* conhecida como Jurema preta, jurema ou columbi é uma leguminosa da família *Mimosaceae*. É uma das plantas mais abundante no semiárido brasileiro e, além dos estados da região do Nordeste, estão disseminadas também no norte da Venezuela, Colômbia, México, Honduras e El Salvador (ANTON et al., 1993 e MARTEL-ESTRADA et al., 2014).

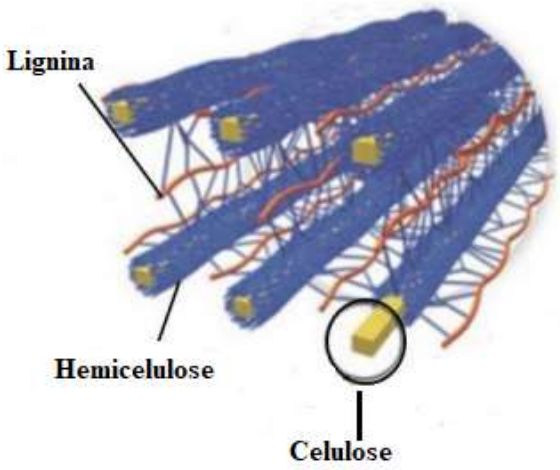
Esta planta apresenta alto grau de resistência à seca e cresce em solos rasos, sendo uma das primeiras espécies a se instalar em áreas degradadas (NEVES, 2015). Possui um potencial energético elevado, sendo uma das espécies mais explorada para produção de lenha, carvão vegetal com elevado poder calorífico e também estacas para obras (da SILVA et al., 2011 e NEVES, 2015).

A vegetação da Caatinga é rica e apresenta um grande potencial, mas pouco explorado em relação sua constituição química e farmacológica. A fitoquímica da *Mimosa tenuiflora* tem atraído o interesse, principalmente por causa da presença de alcaloides, taninos, saponinas, glicose, fitoesteróis, amido, serotonina (RIVERA-ARCE, et al., 2007 e VALENCIA-GÓMEZ et al., 2016).

Martel-Estrada et al. (2015) estuda o uso da córtex de *Mimosa tenuiflora* combinado a quitosana na engenharia de tecidos e a para regeneração do tecido ósseo, Valencia-Gómez (2016) filmes para regeneração da pele. Devido ao elevado teor de tanino tendo potencial para indústrias de couros e tanantes (AZEVEDO et al., 2017). Santos (2017) desenvolveu um coagulante orgânico a partir do extrato do tanino da casca de *Mimosa tenuiflora*, com pedido de patente número: BR1020170139913.

O material lignocelulósico apresenta na sua estrutura três componentes principais no esqueleto da fibra que são celulose, hemicelulose e lignina. As fibras celulósicas são recobertas pela hemicelulose (polissacarídeos ramificados) e ligninas (redes poliméricas tridimensionais). A Figura 2 apresenta a estrutura.

Figura 2 – Estrutura lignocelulósica vegetal.



Fonte: Santos et al., 2012 (com adaptações).

A celulose é o polímero natural, sua estrutura é formada por até 10.000 unidades de D-glicose unidas por ligações glicosídicas β-1,4, esta unidade repetitiva contém grupos hidroxila que estabelecem e se estabilizam por ligações de hidrogênio (CANILHA et al., 2010). As hemiceluloses são heteropolissacarídeos complexos compostos por *D*-glucose, *D*-galactose, *D*-manose, *D*-xilose, *L*-arabinose, ácido *D*-glucurônico e ácido 4-*O*-metil-glucurônico (SANTOS et al., 2012). A lignina é uma macromolécula, um heteropolímero amorfo, não homogêneo, que consiste em três diferentes unidades de fenilpropanos: álcool *p*-cumarílico, álcool coferílico e álcool sinapílico (FENGEL e WEGENER, 1984).

As vantagens e interesses por esses compostos vegetais são por suas propriedades e características de suas fibras, como baixo custo, fácil processamento, fonte renovável, por apresentarem grupos acessíveis e reativos como a hidroxila e por poderem ter modificações físicas e químicas da sua superfície.

Paradelo et al. (2017) estudou a casca de pinheiro na remoção de compostos aniônicos (fluoreto, fosfato, arseniato e dicromato), dando um resultado não satisfatório com exceção do dicromato (que pode ter ocorrido um mecanismo de redução com a participação da matéria orgânica), o que é de se esperar, pois a matéria orgânica tem densidade de carga predominante negativa, originada pela desprotonação dos grupos hidroxil e carboxil, não favorável para adsorção de ânions.

Cumberland et al. (2018) aplicou a casca de eucalipto, *Eucalyptus globulus*, para adsorção de urânio U(VI), os estudos sugerem que os grupos funcionais hidroxil, carboxil e hidrocarbonetos fenólicos e aromáticos presente na casca são os responsáveis pelas ligações

U-carboxila e U-fenólica, na imobilização do U(VI) no seus experimentos, além da troca iônica com o cálcio que é essencial em estrutura de plantas lenhosas, os íons Ca^{2+} e UO_2^{2+} se trocam.

Sengil e Ozacar (2008) utilizaram gel de tanino sintetizado de mimosa tanino para adsorção de Cu (II), taninos contêm vários grupos hidroxilas adjacentes exibindo afinidade específica com vários íons metálicos, o mecanismo de biossorção pode ser parcialmente o resultado da troca ou complexação de íons Cu^{2+} e os grupos fenólicos da superfície da resina de mimosa tanino.

A casca da *Mimosa tenuiflora* material lignocelulósico, que também contém taninos na sua estrutura, que são compostos importantes para o processo de bioadsoção, principalmente compostos catiônicos como os íons metálicos, a casca da *Mimosa tenuiflora* não teve aplicação direta na remoção de íons metálicos, sendo um trabalho inédito.

3.4 Cinética de adsorção

A cinética é determinada pela taxa em que os íons metálicos são transferidos da fase fluida em relação ao tempo para a superfície do adsorvente e são acumuladas (GUPTA e BHATTACHARYYA, 2011). O estudo é importante, pois prever essa taxa de adsorção e fornece dados para a compreensão do mecanismo de reação de adsorção, indicando a eficiência do processo (NASCIMENTO et al., 2014).

O tempo em que o soluto permanece na superfície adsorvente é importante para determinar se o processo continua ou não e para estimar a sua captação total (GUPTA e BHATTACHARYYA, 2011).

No processo de adsorção existem três etapas. A primeira, a transferência de massa externa do adsorvato da solução para superfície do adsorvente, a segunda a difusão interna do adsorvato para locais de sorção e a terceira difusão na superfície, própria sorção (LARGITTE e PASQUIER, 2016). Como alguns dos modelos cinéticos se baseiam no fato de que a sorção é a etapa de limitação na taxa de adsorção, na etapa de difusão interna, é importante o conhecimento do modelo para demonstração do mecanismo de adsorção.

Os modelos cinéticos são significativos para os estudos de adsorção e para determinar a eficiência do processo de adsorção (WANG et al., 2015). Os modelos cinéticos aplicados serão: Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem, Equação Elovich e de Weber e Morris.

3.4.1 Pseudo-primeira ordem

O modelo pseudo-primeira ordem é uma equação proposta por Lagergren (1898), que apresentou uma taxa de primeira ordem para descrever o processo cinético do líquido-sólido (QIU et al., 2009).

O modelo é descrito como na Equação 1:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \qquad (1)$$

Onde q_e e q_t (mg g^{-1}) são as capacidades de adsorção em equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente, K_1 (min^{-1}) é a constante de taxa de pseudo-primeira ordem para a cinética.

O modelo não linear pode ser expresso como na Equação 2:

$$q_t = q_e(1 - e^{-K_1 t}) \qquad (2)$$

Este modelo avalia se a cinética de adsorção dos íons metálicos é prioritariamente controlada por difusão externa e não depende da concentração do adsorvato (da SILVA et al., 2018). Ele se ajusta melhor aos dados experimentais no período inicial.

3.4.2 Pseudo-segunda ordem

Em 1998, Ho e McKay descreveu um processo cinético de adsorção de íons metálicos bivalentes, supondo que adsorção pode ser de segunda ordem (QIU et al., 2009). A Equação 3 representa o modelo:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \qquad (3)$$

Onde K_2 (g mg^{-1} min^{-1}) é constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem.

O modelo não linear pode ser expresso como na Equação 4:

$$q_t = \frac{K_2 {q_e}^2 t}{1 + K_2 q_e t} \qquad (4)$$

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem baseia-se no pressuposto de que a etapa de limitação de taxa pode ser a sorção química envolvendo forças de valência através do compartilhamento ou troca de elétrons entre adsorvente e adsorvato (TAN et al., 2015).

Na Equação 5 onde obtém a taxa de adsorção inicial, h:

$$K_2 {q_e}^2 = h \qquad (5)$$

Onde h (mg g^{-1} min^{-1}) significa a taxa de adsorção inicial e as constantes podem ser determinadas experimentalmente pela plotagem de do gráfico t / q_t contra t.

3.4.3 Equação de Elovich

A equação de Elovich é uma equação cinética de quimissorção foi estabelecida por Zeldowitsch (1934) e foi usada para descrever a taxa de adsorção de um gás na superfície do material sólido e vêm sendo aplicada na adsorção de diferentes espécies químicas em meio líquido (QIU et al., 2009 e NASCIMENTO et al., 2014). Cuja forma não linear é expressa pela Equação 6:

$$q_t = \frac{1}{\beta}\ln(1 + \alpha\beta t) \qquad (6)$$

Onde α é a taxa de adsorção inicial (mg g^{-1} min^{-1}); β é a constante de dessorção (mg g^{-1}); q_t (mg g^{-1}) quantidade de material adsorvido no tempo t (min).

A equação de Elovich assume que as superfícies sólidas reais são energeticamente heterogêneas e que nem dessorção nem interações entre as espécies adsorvidas podem afetar substancialmente a cinética de adsorção em baixa cobertura de superfície (GUPTA e BHATTACHARYYA, 2011).

A aplicabilidade da equação de Elovich é restrita à parte inicial do processo de interação adsorvente-adsorvente, quando o sistema está relativamente longe do equilíbrio (GUPTA e BHATTACHARYYA, 2011).

3.4.4 Modelo de Weber e Morris

É um modelo de difusão intrapartícula que é um fator determinante da velocidade, Weber-Morris descobriu que em muitas adsorções, a absorção de soluto varia quase proporcionalmente com raiz quadrada de tempo t invés do tempo de contado (WEBER e MORRIS, 1963; NASCIMENTO et al., 2014).

O coeficiente de difusão intrapartícula é definido na Equação 7:

$$q_t = K_d t^{0,5} + C \qquad (7)$$

Onde K_d é o coeficiente de difusão intrapartícula (mg g^{-1} $min^{-0,5}$); C é uma constante relacionada com a resistência de difusão (mg g^{-1}); q_t é a quantidade de adsorvato adsorvida no sólido no tempo t (min).

Se a constante C tem valores próximo ou igual à zero, o mecanismo de adsorção é controlado pela difusão intraporto e a porosidade da superfície é determinante. Se a difusão intraporo é controladora, então q_t versus $t^{1/2}$ será linear, e a reta passará pela origem ou vizinhança (da SILVA et al., 2018).

3.5 Isotermas de equilíbrio

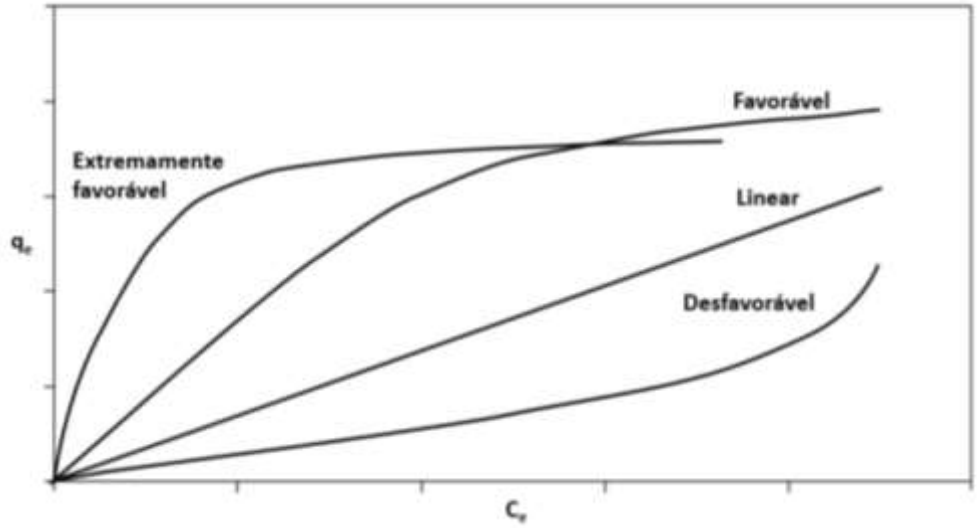
O estudo do equilíbrio é um fator importante, pois permite a determinação da capacidade máxima de adsorção experimental em condições controladas como temperatura constante e o efeito da concentração da espécie química na capacidade de adsorção mantendo a massa do adsorvente constante (da SILVA et al., 2018).

O equilíbrio de adsorção é caracterizado pelo conceito fundamental na ciência da adsorção, associando a concentração de equilíbrio na fase fluída (C_e) com a quantidade adsorvida na superfície (q_e) em uma temperatura específica (TOLAZZI et al., 2018).

A aplicação dos dados experimentais em equações que descrevem as isotermas é importante, pois prevê o desempenho do sistema e na otimização do uso do adsorvente. O equilíbrio de adsorção fornece informações físico-químicas fundamentais para avaliar o processo como uma operação unitária (MALAMIS e KATSOU, 2013).

Os gráficos das isotermas de equilíbrio na adsorção podem apresentar várias formas, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo, a Figura 3 têm a representação dessas formas e como elas podem ser classificadas.

Figura 3 - Possíveis formas de isotermas de adsorção.



Fonte: Nascimento et al., 2014.

A isoterma linear indica que a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido, não indicando uma capacidade máxima para adsorção. As isotermas côncavas são chamadas favoráveis, por extrair quantidades relativamente altas mesmo em baixos níveis de concentração de adsorvato no fluido, fato muito importante, adsorção em baixa concentração, em traços. As isotermas convexas são chamadas desfavoráveis devido à sua baixa capacidade de remoção mesmo em altas concentrações. A isoterma é dita irreversível quando a massa adsorvida é constante independente da concentração (NASCIMENTO et al., 2014).

O equilíbrio de adsorção é representado pelas isotermas de adsorção. Para isso vários modelos de adsorção têm sido propostos. Para a adsorção líquido-sólido os modelos de equilíbrio mais utilizados são os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich Peterson (TOLAZZI et al., 2018).

3.5.1 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freudlich foi um dos primeiros modelos propostos. É um modelo empírico pode ser aplicado a sistemas não ideias, em superfícies heterogêneas e adsorção multicamada (MCKAY, 1996).

É uma das isotermas mais utilizadas para a descrição do equilíbrio de adsorção. A isoterma de Freundlich é capaz de descrever a adsorção de compostos orgânicos e inorgânicos em uma ampla variedade de adsorventes, incluindo o biossorvente (FEBRIANTO et al., 2009).

A Equação 8 do modelo de Freudlich é expressa:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \qquad (8)$$

Onde q_e é a quantidade do soluto adsorvido no equilíbrio (mg g^{-1}); C_e é a concentração de equilíbrio em solução (mg L^{-1}); K_F é a constante de capacidade de adsorção de Freudlich ($mg^{1-1/n}$ g^{-1} $L^{1/n}$); 1/n é a intensidade de adsorção.

De acordo com a literatura, em média, a adsorção favorável tende a ter o valor de n entre 1 e 10.

Apesar do modelo de Freundlich não impor qualquer exigência de que a cobertura deve se aproximar de um valor constante, correspondendo à formação de uma monocamada completa, à medida que Ce aumenta. Além disso, a forma da equação mostra que o valor de q pode continuar a aumentar, à medida que Ce aumenta, o que seria fisicamente impossível (NASCIMENTO et al., 2014).

3.5.2 Isoterma de Langmuir

O modelo proposto por Irving Langmuir em 1918, a equação de Langmuir relaciona a cobertura de moléculas em uma superfície sólida à concentração de um meio acima da superfície sólida a uma temperatura fixa (FEBRIANTO et al., 2009).

A Equação 9 que representa a isoterma de Langmuir é:

$$q_e = \frac{q_{máx} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \qquad (9)$$

Onde q é a quantidade do soluto adsorvido no equilíbrio (mg g^{-1}); $q_{máx}$ é a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}); K_L é a constante de interação adsorvato/adsorvente (L mg^{-1}); C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}).

Esta isoterma baseia-se em três hipóteses, a adsorção é limitada à cobertura monocamada, todos os locais da superfície são semelhantes e só podem acomodar um átomo

adsorvido e a capacidade de uma molécula ser adsorvida num determinado local é independente da ocupação dos locais vizinhos (FEBRIANTO et al., 2009).

3.5.3 Isoterma de Sips

O modelo de isoterma de Sips é uma combinação das isotermas de Freundlich e Langmuir. A Equação 10 representa o modelo:

$$q_e = \frac{q_{máx} K_S {C_e}^{1/n_s}}{1 + K_S {C_e}^{1/n_S}} \qquad (10)$$

Onde q_e é a quantidade do soluto adsorvido no equilíbrio (mg g^{-1}); $q_{máx}$ é a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}); K_S é a constante de equilíbrio de Sips (mg L^{-1})$^{-1/ns}$.

Em baixas concentrações de adsorvato esse modelo assume a forma de Freundlich, enquanto que em altas concentrações assume a forma de adsorção de Langmuir (TOLAZZI et al., 2018).

3.5.4 Isoterma de Temkin

A isoterma de Temkin assume que o calor de adsorção das moléculas adsorvidas diminui linearmente com a cobertura devido à interação adsorvente-adsorvato, desconsiderando concentrações extremamente baixas ou altas e a distribuição uniforme de energias de ligação (da SILVA et al., 2018).

O modelo de Temkin é definido pela Equação 11:

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_T C_e) \qquad (11)$$

Onde q_e é a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio (mg g^{-1}); R é constante universal dos gases (8,314 J K^{-1} mol^{-1}); T é a temperatura (K); b é o calor de sorção (J mol^{-1}); K_t é constante de isoterma de Temkin (L mg^{-1}) e C_e é concentração do adsorvato em solução no equilíbrio (mg L^{-1}).

A isoterma de Temkin é mais adequada para adsorção em meio gasoso, apesar de explicar bem os resultados de biossorção de alguns experimentos (NASCIMENTO et al., 2014).

3.6 Mecanismos de adsorção

Os mecanismos possíveis da remoção de íons metálicos pela biomassa são adsorção física, complexação, precipitação e troca iônica, é essencial analisar os fatores como propriedades dos íons, propriedade estrutural bioadsorvente e parâmetros do processo de biossorção (MICHALAK et al., 2013; RANGABHASHIYAM e BALASUBRAMANIAN, 2019).

Como a biossorção envolve uma variedade de processos independentes do metabolismo ocorrendo na superfície, os mecanismos responsáveis pela ligação do metal diferem de acordo com o tipo de biomassa (VIJAYARAGHAVAN e BALASUBRAMANIAN, 2015).

Vai depender das várias propriedades do bioadsorvente, incluindo grupos funcionais de superfície, área de superfície específica, estrutura porosas e componentes minerais (TAN et al., 2015).

Um mecanismo geral pode ser representado como, sendo MO, matéria orgânica e M, representando cátions metálicos:

$$(MO)_n + nM^{z+} \leftrightarrow MO_{n-1}M^{(z+)-1} + nH^+$$

A matéria orgânica com diferentes componentes estruturais presentes nos bioadsorventes significa que diversos grupos funcionais são capazes de interagir com os íons metálicos, hidroxil, carboxil, fosfato, amino, tiol em níveis variados e influenciados por fatores físico-químicos (GADD, 2009).

4 METODOLOGIA

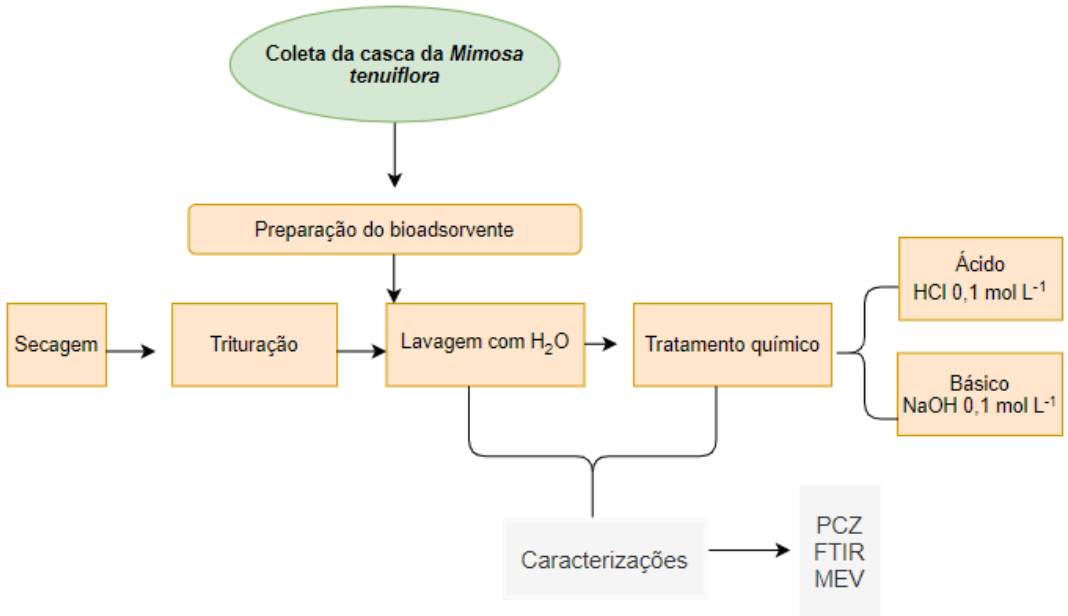
Essa pesquisa foi realizada no Núcleo de Pesquisa em Alimentos (NUPEA) e no Laboratório de Pesquisa em Ciências Ambientais (LAPECA) da Universidade Estadual da Paraíba (UEPB).

4.1 Bioadsorvente

As cascas da árvore da *Mimosa tenuiflora* (Jurema Preta) foram coletadas com auxílio de um facão de diferentes árvores na mata localizada no Sítio Gavião, na cidade de Fagundes na Paraíba, coordenadas geográficas: Latitude: 7° 20' 46" Sul, Longitude: 35° 47' 51" Oeste no período de maio de 2018.

Um diagrama do processo de preparação do bioadsorvente é representado na Figura 4.

Figura 4 – Fluxograma de estágios distintos da preparação do bioadsorvente.



Fonte: Elaborada pela autora, 2020.

As cascas foram secas ao ar livre (umidade de 10%, base seca), depois passou por um moinho de facas com a finalidade de obter um material menor (Figura 5(a)) e foi triturado no liquidificador doméstico (Figura 5(b)) por 30 segundos evitando a formação de pó.

Figura 5 - Casca da *Mimosa tenuiflora* cortada (a) e triturada (b).

Fonte: Elaborada pela autora, 2020.

O material triturado foi lavado com água destilada com a finalidade de retirar às impurezas e seco na estufa de circulação de ar por 24 horas na temperatura de 70ºC. O material passou na peneira ABNT 8 mesh (2,36 mm) e retido na tela de 16 mesh (1,00 mm).

4.1.1 Tratamento químico

Parte do material lavado foi submetido ao tratamento ácido clorídrico (HCl) a 0,1 mol L^{-1} por 24 horas em agitação na temperatura ambiente, em seguida foi lavado com água destilada para remover os íons cloreto presentes e levado à estufa de circulação de ar por 24 horas na temperatura de 70ºC.

Outra parte do material lavado foi tratado com hidróxido de sódio (NaOH) a 0,1 mol L^{-1} por 24 horas, em seguida foi lavado com água destilada por várias vezes e levado a estufa de circulação de ar à 70ºC por 24 horas.

4.1.2 Caracterização do bioadsorvente

Os bioadsorventes foram caracterizados por análises físico-química e morfológica, pelas técnicas de Ponto de Carga Zero, Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier e Microscopia Eletrônica de Varredura.

4.1.2.1 Ponto de Carga Zero (PCZ)

Os ensaios foram realizados utilizando 0,25 g de casca da Jurema Preta (Mimosa tenuiflora) em contato com 25 mL de solução de cloreto de potássio (KCl) a 0,1 mol L^{-1} e valores de pH ajustado de 2 a 9 com soluções de ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH) a 0,1 mol L^{-1} em agitação na mesa agitadora, com 240 rpm, por 24 horas depois

desse tempo mediu-se pH final (BOAS et al., 2012). O valor do ponto de carga zero foi determinado a partir do gráfico de ΔpH (pHfinal-pHinicial) versus pH inicial.

4.1.2.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A análise de espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier utilizada para identificar as bandas características dos grupos funcionais presentes no bioadsorvente. Os espectros obtidos na faixa de varredura de 4000 a 600 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1}, utilizando o equipamento Spectrum 400 da Perkin Elmer no Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

4.1.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise morfológica foi investida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com aumento de 200 vezes, utilizando um microscópio modelo SSX 550 Superscan Shimadzu, operando em 15kV no Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC) da UFCG e um microscópio eletrônico de varredura modelo VEJA 3M LM da TESCAN operando em 15kV do Núcleo de Pesquisas em Ciências Ambientais e Biotecnologia (NPCIAMB) da UNICAP.

4.2 Estudos de adsorção

Nessa pesquisa foram estudados os metais cobre e níquel. A solução estoque de cobre foi prepara a partir do sulfato de cobre (II) ($CuSO_4.5H_2O$) P.A., com concentração 1000 mg L^{-1} de cobre. A solução estoque de níquel, Ni (II) a 1000 mg L^{-1}, foi preparada a partir cloreto de níquel ($NiCl_2.6H_2O$). Da solução estoque foram preparadas diluições para os estudos.

O método usado para a quantificação do cobre foi o de espectroscopia utilizando o agente complexante 4-(2-PIRIDIL-AZC) Resorcina (PAR), na proporção 1:3 de metal/PAR amoniacal. O PAR foi dissolvido no hidróxido de amônia (NH_4OH) 0,01 mol L^{-1}, para soluções de leitura adicionou 5 mL do sobrenadante do adsorbato, 5 mL do PAR/Amoniacal e completou o balão de 25 mL com solução tampão de bórax (pH 9) (ARAÚJO et al., 2001).

Para leitura do níquel seguindo a metodologia de Otto e Wegscheider (1985), a proporção 1:2 metal/PAR. A solução de leitura foi 2 mL do sobrenadante do adsorbato, 2 mL PAR e 10 mL de solução tampão de bórax (pH 9).

Foi utilizado o Espectro SP 2000 UV e os melhores comprimentos de onda foram 580 nm para o complexo do cobre/PAR e 565 nm para o complexo níquel/PAR.

A concentração final para todos os ensaios foi medida a partir da aplicação da técnica de espectrofotometria. A capacidade de adsorção (q) e a porcentagem redução (%Red) destes da fase líquida foram calculadas pelas Equações 12 e 13.

A capacidade adsortiva (q) é calculada pela Equação 12:

$$q = \frac{(C_i - C_f)V}{m} \qquad (12)$$

A quantidade de íons metálicos removidos (%Red) foi calculada pela Equação 13:

$$\%Red = \frac{(C_i - C_{f)}}{C_i}.100 \qquad (13)$$

Onde C_i é a concentração inicial do metal; C_f é a concentração final do metal (II); V é o volume da solução sintética; m é a massa do bioadsorvente.

4.2.1 Planejamento Experimental

Para avaliar os parâmetros experimentais que influenciam na adsorção, foi realizado um planejamento fatorial completo, 2^5, no total de 32 experimentos feitos em ordem aleatória para minimizar os efeitos de variáveis não controladas, para o íon cobre, avaliando os fatores: massa do bioadsorvente; concentração do efluente sintético de cobre (II); pH do efluente sintético; tempo de contato; ativação do bioadsorvente (casca *Mimosa tenuiflora* sem tratamento químico e com tratamento ácido) sobre duas respostas, a quantidade de cobre adsorvido (q) e redução na concentração de cobre (%Red), obtendo assim as melhores condições de trabalho, o software usado foi o STATISTICA 10.

A Tabela 1 apresenta os cinco fatores acima citados, variáveis independentes, e os dois níveis de estudo.

Tabela 1 – Fatores codificados e seus níveis estudados no planejamento fatorial.

Fatores	Níveis	
	-1	+1
Massa bioadsorvente (g)	0,20	0,40
Concentração Cu^{2+} (mg L^{-1})	20	40
pH do efluente	4	8
Tempo (min)	20	40
Ativação do bioadsorvente	Não	Sim

Fonte: Elaborada pela autora, 2019.

Com base nas condições operacionais de cada experimento, foram colocados no erlenmeyer a massa de bioadsorvente, 25 mL do efluente sintético com determinada concentração, com o pH ajustado na mesa agitadora Novatécnica a 240 rpm no tempo planejado. As amostras foram filtradas, o sobrenadante foi centrifugado sob velocidade de 2500 rpm por 30 minutos.

Seguindo a metodologia da seção 4.2 para determinação espectrofotométrica, realizou a leitura identificando a concentração final, capacidade de adsorção e de remoção.

A melhor condição do planejamento 2^5 para o cobre foi escolhida para realizar os estudos de cinética e equilíbrio para os efluentes sintéticos de cobre e de níquel.

4.2.2 Estudo cinético

O estudo cinético foi realizado mediante a retirada das amostras em intervalos de tempo de 5 a 60 minutos. A massa do adsorvente usada foi de 0,2 g melhor resultado do planejamento em contato com 25 mL de solução do metal. Após cada tempo, as amostras com o adsorvente foram filtradas, centrifugadas e depois foi determinada a quantidade de metal pelo método descrito na seção 4.2. A capacidade de adsorção foi calculada de acordo com as concentrações do metal e foram determinadas pela Equação 12.

Os modelos cinéticos Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem, Equação de Elovich e o modelo de Weber e Morris foram utilizados para avaliar o mecanismo de adsorção. Os parâmetros dos modelos foram calculados a partir do software Origin.

4.2.3 Estudo de equilíbrio

O estudo de equilíbrio de adsorção foi executado agitando-se os erlenmeyes contendo 0,2 g do adsorvente com 25 mL de solução do metal, variando a concentração. A agitação foi

mantida em 150 rpm, a temperatura ambiente. A capacidade de adsorção foi calculada de acordo com as concentrações iniciais do metal e foram determinadas pela Equação 12.

Os dados experimentais foram ajustados aos modelos de Isoterma de Langmuir, Freundlich, Sips e Temkin. O software Origin foi utilizado para cálculo dos parâmetros dos modelos.

4.2.4 Estudo de dessorção

O processo de dessorção foi realizado logo após a adsorção. Foram adicionados 0,2 g da casca de *Mimosa tenuiflora* com 25 mL da solução contendo o metal com concentração 40 mg L^{-1} por 60 minutos em agitação 150 rpm. As cascas foram filtradas, lavadas com água destilada e adicionou 25 mL de ácido clorídrico 0,1 mol L^{-1} e deixou em agitação por 60 minutos. A percentagem de dessorção do metal foi calculada pela Equação 14.

$$\%Dessorção = \frac{q_{des}}{q_{ad}}.100 \qquad (14)$$

Onde q_{des} é a capacidade de dessorção e q_{ad} é capacidade de adsorção mg g^{-1}.

Para testar a capacidade de reutilização do bioadsorvente, o processo de adsorção e dessorção foram feitos em ciclos. A adsorção foi 0,2 g do bioadsorvente, com 25 mL da solução do metal com concentração 40 mg L^{-1} por 60 minutos, depois foi filtrado, a casca lavada com água destilada e entrou em contato com 25 mL de ácido clorídrico a 0,1 mol L^{-1} por 60 minutos e repetiu esse processo, cada adsorção e dessorção considera 1 ciclo. Para avaliar a capacidade de reutilização, utilizou a Equação 14 para cada ciclo.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho serão apresentados os resultados e as discussões das caracterizações do bioadsorvente. As condições operacionais que influenciam o processo de biossorção do cobre por meio do planejamento fatorial, utilizando a casca de *Mimosa tenuiflora* sem tratamento químico e com tratamento ácido.

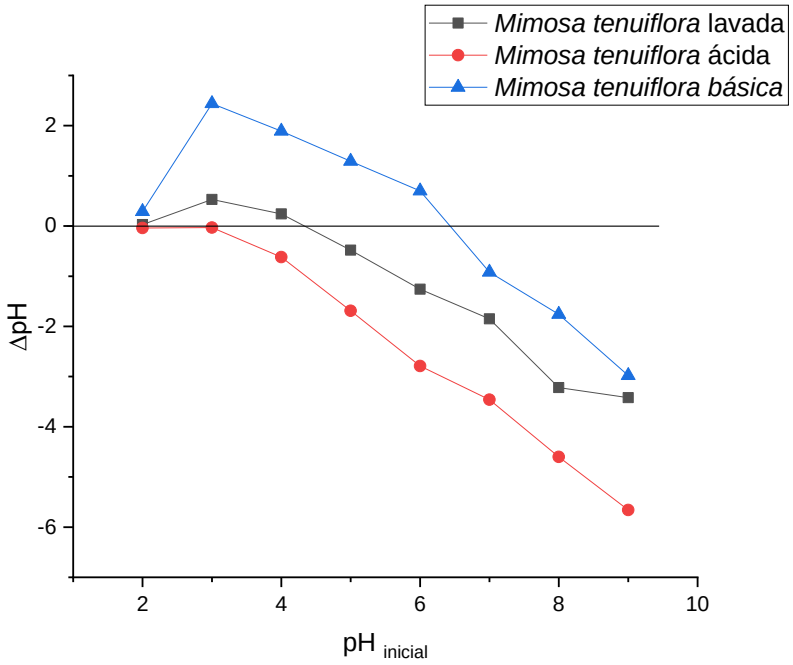
Com a melhor condição do planejamento do cobre foi realizados o estudo cinético, de equilíbrio e de dessorção do cobre e níquel utilizando as cascas com tratamento ácido e básico.

5.1 Caracterizações do bioadsorvente

5.1.1 Ponto de carga zero (PCZ)

A Figura 6 mostra a variação entre o pH inicial com pH final, ΔpH versus $pH_{inicial}$ da casca de *Mimosa tenuiflora* natural lavada, da casca ácida ativada com HCl 0,1 mol L^{-1} e da casca básica ativada com NaOH 0,1 mol L^{-1}.

Figura 6 – Ponto de Carga Zero (PCZ) da casca de *Mimosa tenuiflora* lavada, modificada com ácido (HCl 0,1 mol L^{-1}) e modificada com a base (NaOH 0,1 mol L^{-1}).



Fonte: Elaborada pela autora, 2020.

O ponto de carga zero é definido como o pH onde a superfície não tem carga. Essa variável é importante no processo de adsorção, pois as cargas do adsorvato e do adsorvente devem ser opostas para que haja uma maior interação eletrostática (NASCIMENTO et al., 2014).

A casca de *Mimosa tenuiflora* natural lavada apresenta o PCZ próximo ao pH 4,4 e a casca ácida próxima ao pH 3,1 indicando grupos funcionais ácidos nas suas superfícies e o tratamento ácido contribuiu com esses grupos, disponibilizando uma maior quantidade de íons hidrônio a superfície, maior densidade de cargas positivas.

A casca básica apresenta o PCZ próximo ao pH 6,5 que indica a eficiência do processo de ativação básica, devido à presença de íons hidroxilas, maior densidade de cargas negativas.

Quando um bioadsorvente entra em contato com uma solução com pH abaixo do PCZ, a superfície é carregada positivamente e um grande número de ânions é adsorvido para balancear as cargas positivas. Quando o contato é uma solução com pH acima do PCZ, a superfície é carregada negativamente e adsorve preferencialmente cátions (MIMURA et al., 2010).

No caso da remoção de íons metálicos, que são cátions, para maior eficiência da remoção a valor do pH da solução deve ser superior ao ponto de carga zero do bioadsorvente.

O tratamento básico reduz a faixa de pH de maior eficiência para contaminantes catiônicos, já a casca ácida tem uma maior faixa de pH para trabalhar, sendo assim mais fácil de trabalhar, nem precisando de ajustes dependendo do pH do efluente.

Litefti et al. (2019) estudou a casca de pinheiro para adsorção do corante vermelho do congo, encontrou o PCZ da casca natural de pinheiro foi de 3,4.

Nascimento et al. (2017) encontraram o ponto de carga zero pó de serragem de Teca (*Tectona grandis*) *in natura* foi de 3,9 e a serragem modificada com ácido cítrico o PCZ foi 3,4.

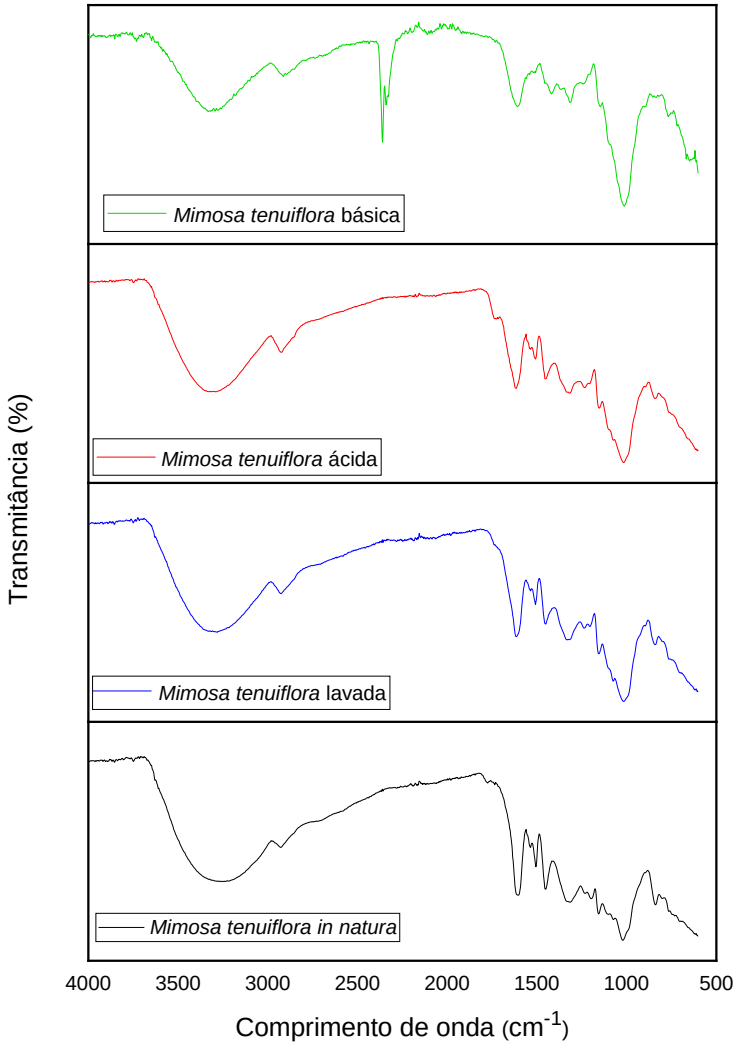
Boas et al. (2012) estudou o endocarpo da macadâmia como adsorvente para o cobre, o ponto de carga zero do endocarpo natural foi abaixo de 4 e para o endocarpo modificado com NaOH o ponto de carga zero foi 6.

Esses resultados citados acima corroboram com os resultados obtidos com as cascas de *Mimosa tenuiflora*, que são resultados importantes para entender como o adsorvente se comporta em diferentes valores de pH.

5.1.2 Espectroscopia de absorção de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Para a identificação dos grupos funcionais presentes no bioadsorvente, foram analisadas as amostras da casca de *Mimosa tenuiflora* "*in natura*", lavada com água destilada, ativada com ácido clorídrico a 0,1 mol L^{-1} e ativada com hidróxido de sódio a 0,1 mol L^{-1} como representado na Figura 7.

Figura 7 – Espectros de FTIR da casca de *Mimosa tenuiflora* i*n natura*, lavada, ácida (ativada com HCl a 0,1 mol L^{-1} e básica ativada com NaOH a 0,1 mol L^{-1}).



Fonte: Elaborada pela autora, 2020.

Os grupos funcionais são os principais responsáveis pela adsorção dos íons metálicos. O material é complexo pela quantidade de bandas apresentadas, por ser de origem vegetal sua

composição química é principalmente de hemicelulose, celulose e lignina. Os espectros dos materiais não diferem significativamente, apresentam picos e bandas semelhantes.

As bandas em torno de 3400-3200 cm^{-1} é atribuída ao estiramento –OH com ligação intermolecular de hidrogênio indicando a presença de álcoois, fenóis ou água, o estiramento C-H de alcanos próximo a 2900 cm^{-1} (PAVIA et al., 2010).

A casca básica apresenta um pico em 2360 cm^{-1}, este que diferencia o espectro da casca básica dos demais, característica da ligação C=O, O=C=O provavelmente de aldeídos voláteis (YANG et al., 2012; FIGUEREDO et al., 2017). A presença de COO^- pelo fato que, no tratamento básico com hidróxido de sódio, pode ter ocorrido uma hidrólise:

$$R\text{-}COO\text{-}CH_3 + NaOH \rightarrow R\text{-}COO^- + Na^{2+} + CH_3OH$$

A região 1620 cm^{-1} representa um estiramento assimétrico do grupo C=C referente à alcenos (PAVIA et al., 2010).

O pico em torno 1460 cm^{-1} corresponde dobramento da ligação –C-H, CH_2 e CH_3, que são presentes em compostos com presença de lignina (PENG et al., 2015).

Alguns picos fracos e largos na região entre 1440 e 1220 cm^{-1} são vibrações de dobramento H-C-H, e na região 1260 a 1000 cm^{-1} vibrações de estiramento C-O em álcoois e fenóis, também indica o estiramento O-H (PAVIA et al., 2010).

O pico intenso próximo a 1020 cm^{-1} característico de deformações C-O e C-OH identificando presença álcoois e fenóis (DJILANI et al., 2012; ESTEVES et al., 2013; GONULTAS e CANDAN, 2018).

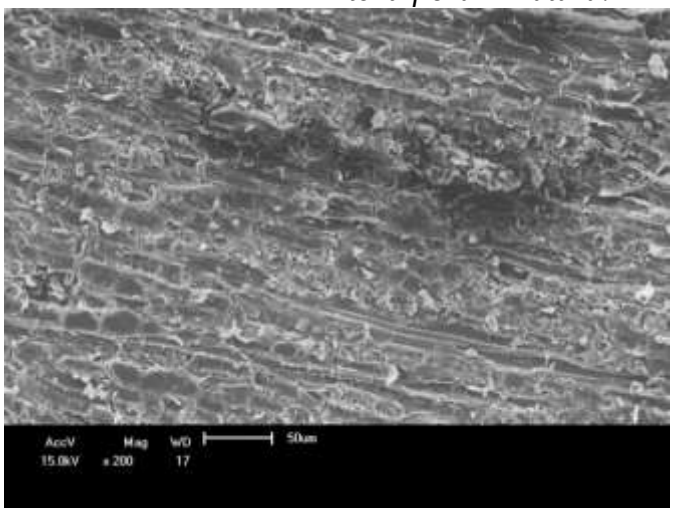
Os espetros da casca de eucalipto de Esteves et al. (2013) e Gonultas e Candan (2018) corroboram com os grupos funcionais que são identificados nos espectros de absorção de infravermelho com transformada de Fourier na casca de *Mimosa tenuiflora*, como hidroxila, fenólico, carbonila, carboxila, alcenos são compostos presentes na estrutura da lignina, celulose, hemicelulose e taninos (polifenólico).

5.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para estudar a morfologia da superfície da casca de *Mimosa tenuiflora in natura* (Figura 8), lavada (Figura 9), modificada com HCl (Figura 10) e modificada com NaOH (Figura 11). Essas imagens são

utilizadas para verificar as alterações causadas pelo tratamento químico na superfície do bioadsorvente. A Figura 8 apresenta a casca de *Mimosa tenuiflora in natura.*

Figura 8 – Microscopia Eletrônica de Varredura da casca de *Mimosa tenuiflora in natura*.

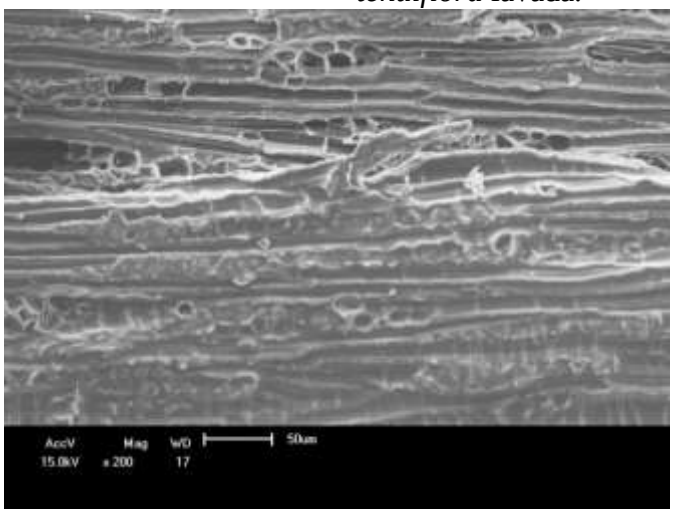


Fonte: Elaborada pela autora, 2020.

A casca natural apresenta feixes de fibra da madeira, uma superfície irregular, rugosa, uma estrutura lamelar e não porosa, com fraturas transversais provavelmente ocasionadas pelo impacto mecânico no processo de trituração sofrido pelo adsorvente de modo a causar a exposição da celulose por aumento de sua rugosidade (FARIA et al., 2018).

A Figura 9 apresenta a casca de *Mimosa tenuiflora* que foi lavada com água destilada para remoção das impurezas superficiais.

Figura 9 – Microscopia Eletrônica de Varredura da casca de *Mimosa tenuiflora* lavada.

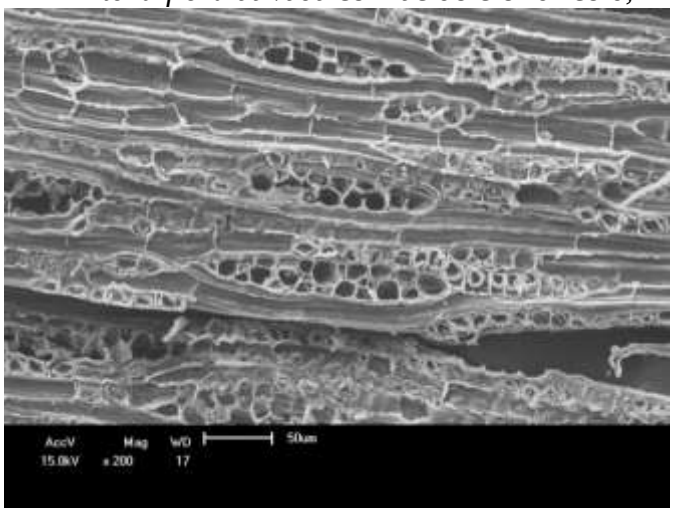


Fonte: Elaborada pela autora, 2020.

A estrutura da superfície da casca lavada apresenta certa porosidade, com uma superfície irregular.

A Figura 10 apresenta a casca de *Mimosa tenuiflora* que foi ativada com o ácido clorídrico 0,1 mol L^{-1}.

Figura 10 – Microscopia Eletrônica de Varredura da casca de *Mimosa tenuiflora* ativada com ácido clorídrico 0,1 mol L^{-1}.

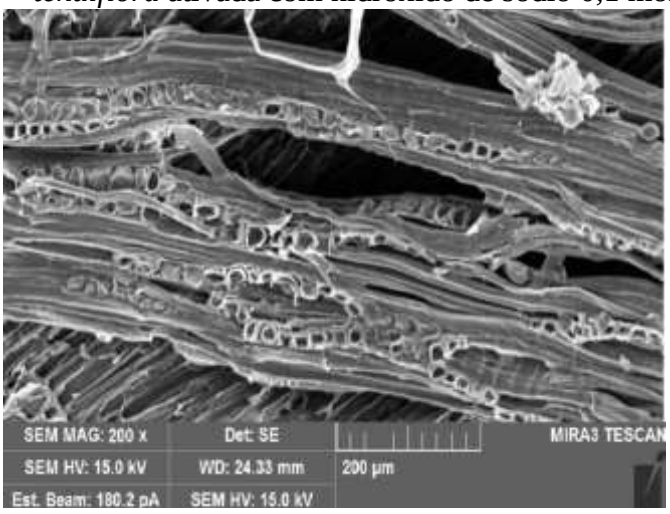


Fonte: Elaborada pela autora, 2020.

A casca modificada com ácido clorídrico apresenta poros e cavidades na sua superfície, apresenta certa homogeneidade dos poros.

A Figura 11 apresenta a casca de *Mimosa tenuiflora* que foi ativada com o hidróxido de sódio 0,1 mol L^{-1}.

Figura 11 – Microscopia Eletrônica de Varredura da casca de *Mimosa tenuiflora* ativada com hidróxido de sódio 0,1 mol L^{-1}.



Fonte: Elaborada pela autora, 2020.

É possível observar um aumento na rugosidade na casca básica, apresentam orifícios e irregularidades na estrutura, aumentando a área superficial provavelmente pode aumentar assim a biossorção.

Essas características físicas das cascas da *Mimosa tenuiflora* ativadas são fundamentais para o processo de adsorção por tornar os sítios ativos acessíveis.

Os tratamentos químicos dos bioadsorventes lignocelulósicos pretendem aumentar a área superficial, aumentar a porosidade da parede celular, com maior exposição dos seus sítios, aumentando a capacidade de sorção. O tratamento químico tem como objetivo romper a estrutura lignocelulósica, aumentando a proporção de superfícies ativas, pela solubilização da hemicelulose e a eliminação de compostos solúveis presentes (CHEMMÉS et al., 2013).

Boas et al. (2012) observou mudanças morfológicas nas cascas de macadâmia, com maior rugosidade e maior imperfeição da casca ativada com hidróxido de sódio e ácido cítrico em relação à casca natural.

Rocker et al. (2019) estudou a morfologia da macrófita aquática *Pistia stratiotes in natura* e ativada com hidróxido de sódio, observando uma superfície irregular e heterogênea devido à modificação com NaOH, que altera a cristalinidade da celulose e que pode ocorrer um inchaço na estrutura, aumentando a área superficial. Estes resultados corroboram os resultados obtidos.

5.2 Planejamento experimental

O estudo do planejamento foi à parte inicial do trabalho de biossorção, analisando a capacidade de adsorção da casca de *Mimosa tenuiflora* sem tratamento químico e com tratamento químico (ácido clorídrico 0,1 mol L^{-1}) para o metal cobre.

O uso do planejamento permite avaliar todas as combinações de níveis e fatores possíveis estudadas. De acordo com as variáveis respostas da (q) e (%Red) do processo de adsorção, a importância das condições operacionais, as variáveis massa do bioadsorvente (m), concentração inicial do efluente com cobre (C), pH do efluente (pH), tempo de contato (t) e modificação química, a ativação da casca de *Mimosa tenuiflora* (Atv).

Os resultados do planejamento fatorial 2^5 são observados na Tabela 2.

Tabela 2 – Matriz do planejamento com as variáveis respostas q e %Red.

Experimentos	Massa	Concentração	pH	Tempo	Ativação	q (mg g^{-1})	%Red
1	-1	-1	-1	-1	-1	0,4214	16,8571
2	+1	-1	-1	-1	-1	0,2857	22,8571
3	-1	+1	-1	-1	-1	0,6988	13,9762
4	+1	+1	-1	-1	-1	0,7720	30,8810
5	-1	-1	+1	-1	-1	0,4571	18,2857
6	+1	-1	+1	-1	-1	0,2940	23,5238
7	-1	+1	+1	-1	-1	1,5833	31,6667
8	+1	+1	+1	-1	-1	1,0060	40,2381
9	-1	-1	-1	+1	-1	0,4917	19,6667
10	+1	-1	-1	+1	-1	0,3571	28,5714
11	-1	+1	-1	+1	-1	0,4444	8,8881
12	+1	+1	-1	+1	-1	0,3512	14,0476
13	-1	-1	+1	+1	-1	0,7301	29,2048
14	+1	-1	+1	+1	-1	0,2958	23,6667
15	-1	+1	+1	+1	-1	1,6825	33,6500
16	+1	+1	+1	+1	-1	1,1964	47,8571
17	-1	-1	-1	-1	+1	1,0992	43,9667
18	+1	-1	-1	-1	+1	0,5833	46,6667
19	-1	+1	-1	-1	+1	1,7024	34,0476
20	+1	+1	-1	-1	+1	1,0696	42,7857
21	-1	-1	+1	-1	+1	1,8417	73,6667
22	+1	-1	+1	-1	+1	0,7780	62,2381
23	**-1**	**+1**	**+1**	**-1**	**+1**	**3,4524**	**69,0476**
24	+1	+1	+1	-1	+1	1,7758	71,0310
25	-1	-1	-1	+1	+1	1,2857	51,4286
26	+1	-1	-1	+1	+1	0,5399	43,1905
27	-1	+1	-1	+1	+1	1,5321	30,6429
28	+1	+1	-1	+1	+1	1,0857	43,4286
29	-1	-1	+1	+1	+1	1,5286	61,1429
30	+1	-1	+1	+1	+1	0,8810	70,4762
31	**-1**	**+1**	**+1**	**+1**	**+1**	**3,5595**	**71,1905**
32	+1	+1	+1	+1	+1	1,6845	67,3810

Massa: (-1) 0,2g, (+1) 0,4g; Concentração: (-1) 20 mgL^{-1}, (+1) 40 mgL^{-1}; pH: (-1) 4, (+1) 8; Tempo: (-1) 20 min, (+1) 40 min; Ativação: (-1) Não, (+1) Sim.

Fonte: Elaborada pela autora, 2020.

A capacidade de adsorção teve uma variação de 0,2857 a 3,5595 mg g^{-1} e a porcentagem de redução de cobre 13,9765 a 73,6667% entre as respostas mínimas e máximas.

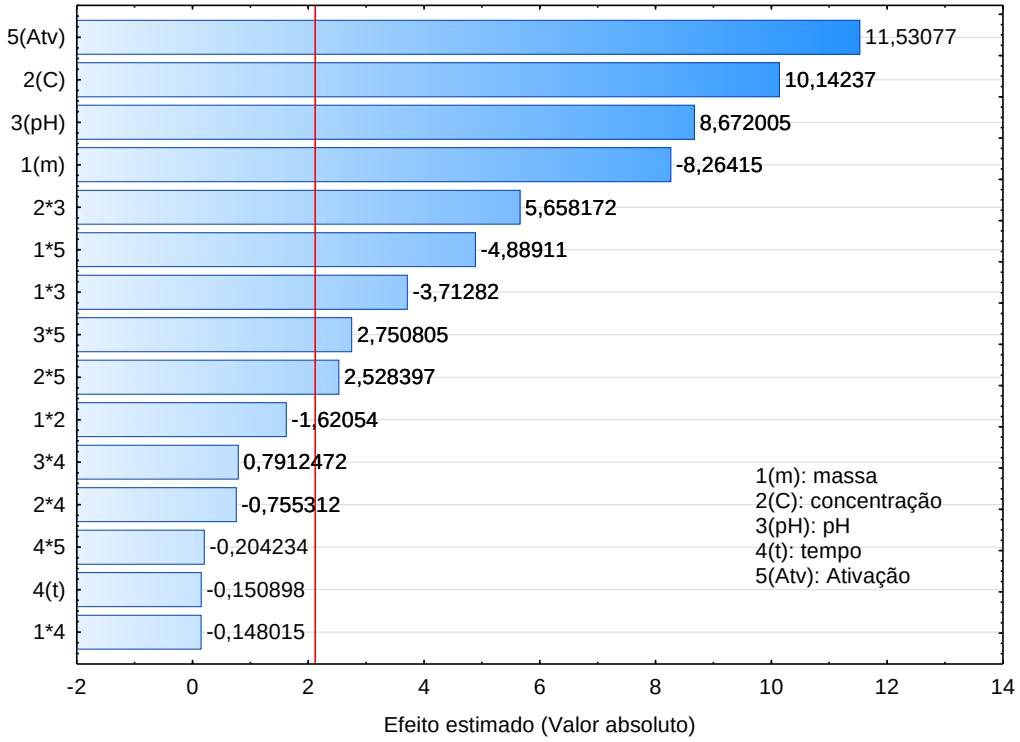
Os experimentos de 16 a 32 apresentam os melhores resultados, estes que foram feitos com a casca ativada com ácido clorídrico, indicando a importância do tratamento químico na *Mimosa tenuiflora* para melhores resultados.

Os experimentos 23 e 31 apresentaram as melhores respostas, esses experimentos possuem os mesmos níveis das variáveis massa, concentração, pH e ativação da casca, com exceção do tempo, que foram diferentes.

Os resultados foram avaliados pelo Diagrama de Pareto, Análise de Variância com 95% confiança na significância no software Statistica 10.

A Figura 12 e 13 apresenta o Diagrama de Pareto para a variável resposta capacidade de adsorção (q) e porcentagem de redução de íons cobre, respectivamente.

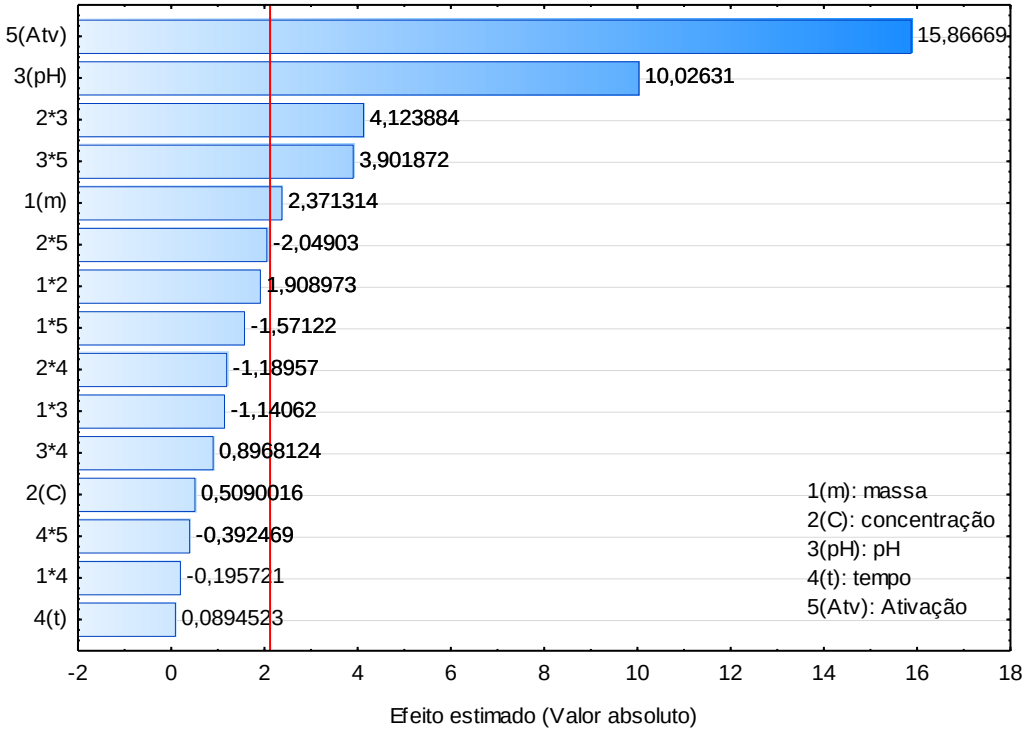
Figura 12 – Diagrama de Pareto do processo de biossorção do íon cobre pela *Mimosa tenuiflora* para variável resposta (q).



Fonte: Elaborada pela autora, 2020.

Na Figura 12 a ativação, concentração e o pH foram estatisticamente representativa contribuindo positivamente para a capacidade de adsorção. Assim como ativação, pH e massa para a redução de íons cobre, Figura 13.

Figura 13 – Diagrama de Pareto do processo de biossorção do íon cobre pela *Mimosa tenuiflora* para resposta (%Red).



Fonte: Elaborada pela autora, 2020.

No Diagrama de Pareto, as barras dos fatores que graficamente ultrapassarem a linha de significância (p=0,05) exercem uma influência estatisticamente significativa sobre o resultado, sendo classificadas por ordem decrescente de importância.

Para ambas as respostas à ativação com ácido clorídrico 0,1 mol L^{-1} da casca foi que exerceu maior influência no resultado, o processo de ativação é o fator mais significativo do processo de adsorção nas condições estabelecidas do planejamento, como o tratamento químico aumentou a área superficial da casca, com maior número de sítios ativos.

Farias (2018) avaliou o uso da casca de laranja (*Citrus sinensis L. osbeck*) como bioadsorvente de íons cobre e a ativação da casca da laranja com ácido clorídrico foi a variável mais importante do processo de biossorção dos íons cobre.

A concentração é significativa apenas para resposta (q), exerce um efeito positivo e importante no nível máximo, ou seja, com o aumento da concentração do metal a capacidade de adsorção aumentaria até a saturação do bioadsorvente. Para a resposta de (%Red) a variável de concentração não exerce uma importância significativa, mas sua interação com o pH influência no processo.

Como a resposta de percentagem de redução (%Red) é calculada pela fórmula (12), onde faz o cálculo pela diferença de concentração, em concentrações baixas a eficiência de

remoção é maior tendo um bom resultado de %Red, mas a capacidade de adsorção do metal não apresenta resultados satisfatórios.

É possível observar que o aumento do pH resultou na maior capacidade de adsorção assim como, na redução dos íons cobre da solução, ou seja, exerce o aumento no valor do pH exerce favorece a biossorção, o que era de se esperar pelo valor encontrado com pH_{PCZ}. Esse resultado pode ser explicado também pelos grupos OH^- nas superfícies de cargas variáveis desprotonam a altos valores de pH, aumentando a atração eletrostática entre o íon metálico e a superfície carregada negativamente (McBRIDE, 1994; PIERANGELI et al., 2001).

Brasil et al. (2007) utilizou a casca de nozes pecã como bioadsorvente de íons cobre e o pH que exerceu maior influência no processo, com o seu aumento.

No caso da massa da casca de *Mimosa tenuiflora*, a quantidade mínima desta variável influencia a obtenção de um maior rendimento na capacidade de adsorção, tendo uma relação diretamente proporcional com a resposta q, por conta do cálculo, Equação 12. Em relação à resposta %Red, a massa no nível máximo é significativa, apesar de seu efeito ser menor em relação aos outros fatores. Farias (2018) e Brasil et al. (2007) também encontraram que menor quantidade de bioadsorvente conduziu uma maior capacidade de adsorção (q).

Para a variável resposta (q) as interações da massa com pH e ativação são influentes na combinação do nível mínimo de massa e máximo de pH e ativação, as interações da concentração com pH e ativação, todos no nível máximo e a interação pH e ativação no nível máximo são significativos e interferem na resposta q.

Já para resposta (%Red) as interações do pH com a concentração e ativação são significativas e influenciam no processo na combinação máxima dos níveis.

O fator tempo e suas respectivas interações não foram significativas para ambas às respostas, ou seja, nesse experimento não há diferença significativa entre 20 e 40 minutos no processo adsorção dos íons cobre com a *Mimosa tenuiflora*.

O modelo matemático com os parâmetros estatisticamente significativos obtidos pela regressão linear dos dados é apresentado nas Equações 15 e 16, para a resposta q e %Red respectivamente.

$$q = 1{,}1083 - 0{,}2986x_1 + 0{,}3665x_2 + 0{,}3133x_3 + 0{,}4166x_5 - 0{,}1342x_1x_3 - 0{,}1766x_1x_5 + 0{,}2044x_2x_3 + 0{,}0913x_2x_5 + 0{,}0994x_3x_5 \quad (15)$$

$$\%Red = 40{,}1928 + 2{,}2348x_1 + 9{,}4488x_3 + 14{,}9529x_5 + 3{,}8864x_2x_3 + 3{,}6772x_3x_5 \quad (16)$$

Onde: x_1 é massa; x_2 é concentração; x_3 é pH; x_5 é ativação.

A estatística F é baseada na razão de quadrados médios obtidos na análise de variância (ANOVA), o teste F é usado para testar a significância do modelo de regressão e comparar os ajustes de diferentes modelos.

A Tabela 3 mostra os valores de $F_{calculado}$, teste F e o coeficiente de determinação (R^2) para as respostas capacidade de adsorção (q) e porcentagem de redução dos íons cobre (%Red) com nível de significância 95% e erro residual.

Tabela 3 – Teste F e coeficiente de determinação das respostas q e %Red do planejamento fatorial completo 2^5.

Respostas	**F (calculado)**	**F (tabelado)**	**Teste F**	**R^2**
Q	32,5	2,35	13,83	0,9667
%Red	26,96	2,35	11,47	0,9619

Fonte: Elaborada pela autora, 2020.

O modelo proposto possui significância estatística, uma vez que o valor de $F_{calculado}$ é maior que o $F_{tabelado}$ e indica que o modelo consegue explicar 96% da variação total em torno da média, aproximadamente para as duas respostas.

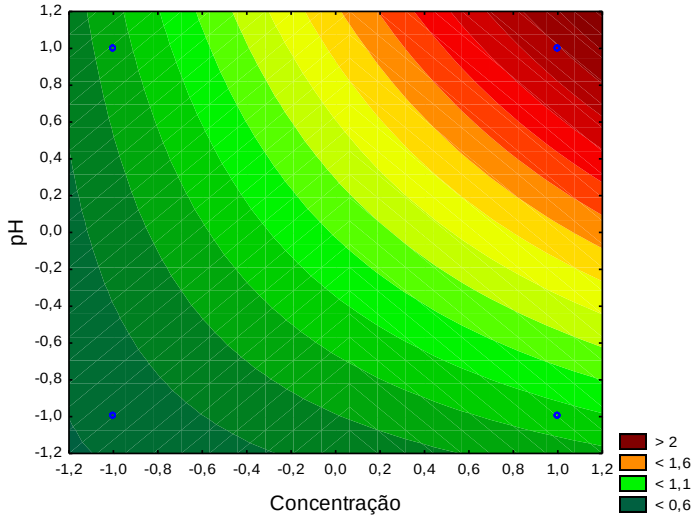
A avaliação do modelo também pode ser feita pelo gráfico dos valores previstos vs observados e os gráficos dos valores previstos vs resíduo, para resposta q e %Red, respectivamente, que estão no APÊNDICE A.

Os resíduos tendem a uma distribuição normal, já que pontos se aproximam da reta identidade e os resíduos atendem aos pressupostos de variância constante, homoscedasticidade (BARROS NETO et al., 2010).

As Figuras 14 e 15 apresentam os gráficos de contorno da interação concentração*pH e massa*ativação, respectivamente, que foram as interações mais significativas para a resposta de capacidade de adsorção, com os fatores no nível médio.

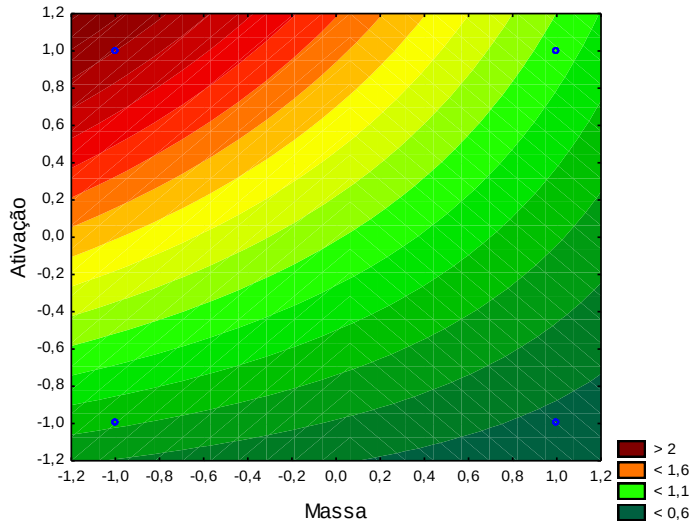
Um gráfico de contorno mostra uma visão bidimensional, na qual os pontos que têm o mesmo valor de resposta estão ligados para produzir linhas de contorno. Os contornos vermelhos indicam a melhor resposta.

Figura 14 – Gráfico de Contorno da interação Concentração*pH para a resposta (q).



Fonte: Elaborada pela autora, 2020.

Figura 15 – Gráfico de Contorno da interação Massa*Ativação para resposta (q).

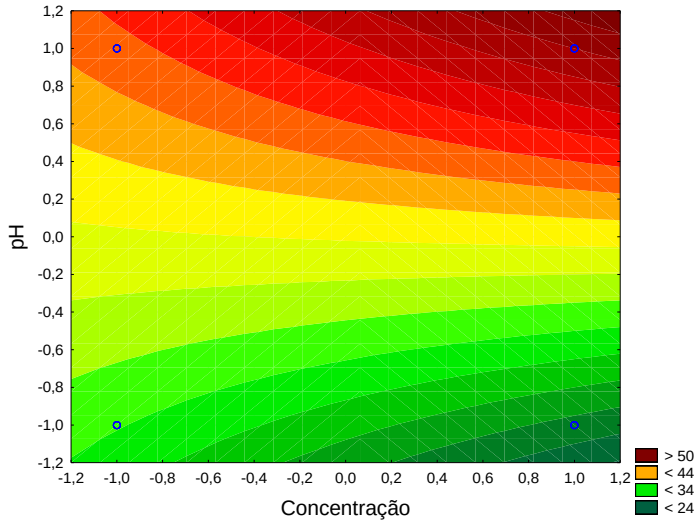


Fonte: Elaborada pela autora, 2020.

Os gráficos de contorno mostram as condições que apresentam os melhores resultados para capacidade de adsorção do íon cobre, onde observa-se que os maiores valores de (q) são quando há um acréscimo na concentração e no pH, e um decréscimo na massa com o material ativado, nível +1.

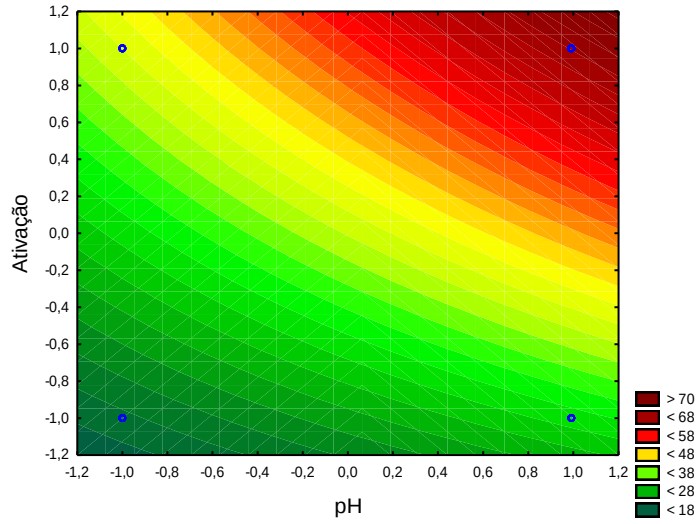
Para a resposta de Redução (%Red), as Figuras 16 e 17 apresentam o gráfico de contorno para interação Concentração*pH e pH*Ativação, respectivamente, que são as interações significativas, com os outros fatores no nível médio.

Figura 16 – Gráfico de Contorno da interação Concentração*pH para resposta (%Red).



Fonte: Elaborada pela autora, 2020.

Figura 17 – Gráfico de Contorno da interação pH*Ativação para resposta (%Red).



Fonte: Elaborada pela autora, 2020.

Observa-se nas Figuras 16 e 17 que para maiores valores da resposta (%Red) os níveis máximos de pH, concentração e ativação da casca favorecem a porcentagem de remoção, concordando os outros gráficos e análises feitas.

O planejamento não foi otimizado, resolveu-se trabalhar com as melhores condições de acordo com a estatística do planejamento avaliando as duas respostas. As melhores condições de trabalho foram nível mínimo da massa (0,2 g), máximo da concentração (40 mg L^{-1}) , máximo do pH e a ativação da casca.

Como o processo de ativação da casca foi fator mais importante no processo de biossorção do cobre, nos estudos de cinética e equilíbrio resolveu trabalhar com a ativação

básica (NaOH 0,1 mol L^{-1}) também, tendo conhecimento pelo planejamento experimental que uma modificação química na casca da *Mimosa tenuiflora* exerce uma grande influência no resultado.

Com esses fatores experimentais definidos foi realizado o estudo de biossorção da casca da *Mimosa tenuiflora* ácida (HCl 0,1 mol L^{-1}) e *Mimosa tenuiflora* básica (NaOH 0,1 mol L^{-1}) para os íons metálicos cobre e níquel.

5.3 Influência do pH

Vimos pelos resultados do planejamento experimental do cobre que o aumento no pH, ou seja, indo do pH 4 ao 8, aumenta significativamente a capacidade de adsorção, assim como a percentagem de remoção dos íons cobres, essa eficiência é questionada por alguns autores, segundo a literatura, o pH básico para o cobre, pode trazer uma interpretação errada dos resultados, devido à precipitação (MOREIRA et al., 2009). O pH afeta a solubilidade e estabilidade dos íons em solução quanto na carga do material adsorvente, ligado aos grupos funcionais. Os íons se encontram em solução através do equilíbrio (SOUSA NETO et al., 2013).

$$M_{aq}^{n+} \leftrightarrow M(OH)_{aq}^{n-1+} + H_{aq}^{+}$$

Em valores de pH baixo, a superfície do adsorvente está associada com os íons hidrônios que limitam a aproximação dos cátions metálicos devido às forças repulsivas, os íons competem com cátion metálico pelos sítios ativos da superfície do adsorvente (MEENA et al., 2005; MOREIRA et al., 2009).

Em valores altos de pH tem-se a formação de complexos de hidróxidos solúveis, com isso a disponibilidade dos íons metálicos diminui, conduzindo um erro, quando associam a eficiência da remoção da solução aquosa (MEENA et al., 2005).

Desta forma, um estudo foi realizado para verificar a precipitação dos íons cobre em vários pH depois de um certo tempo, observou que a partir do pH 6 a solução de cobre começa a ficar turva e com a formação de precipitados, com os resultados escolheu-se trabalhar com o pH da própria solução em torno de 4,8.

De qualquer forma, o pH do efluente sintético seria menor que o PCZ da casca básica. Esta escolha foi feita por estar dentro uma faixa segura, não gastando reagente para alteração de pH, diminuindo o tempo do processo e evitando assim questionamento de resultados.

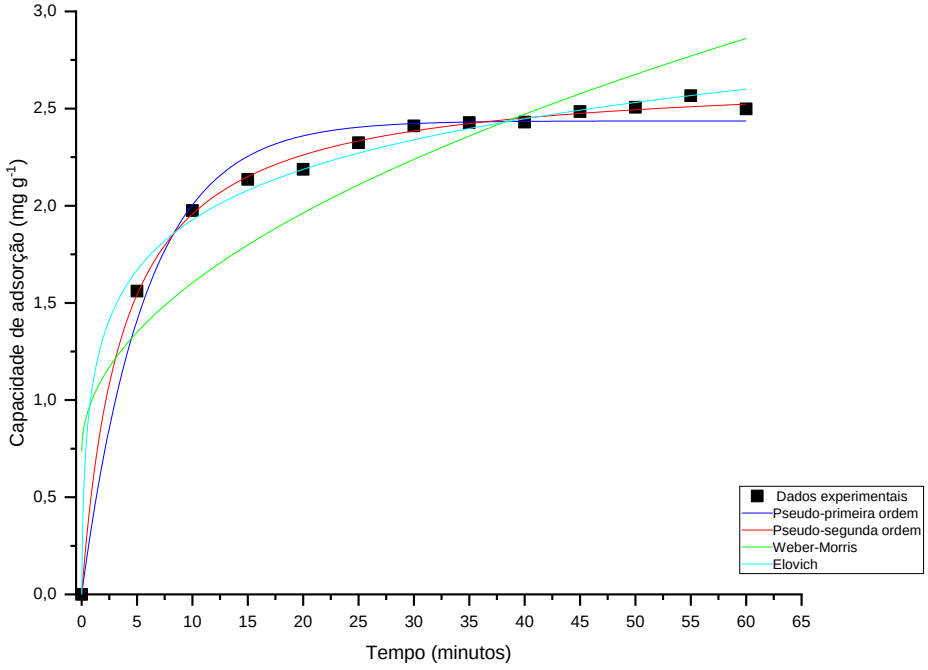
Para o níquel, foi feito um estudo para verificar a formação de precipitados de acordo com o pH, a solução de níquel começa a ficar turva a partir do pH 9. Realizou um estudo de adsorção com o pH do próprio efluente sintético de níquel, mas não obteve resultados satisfatórios, diferente do quê ocorreu com o cobre. O pH para o níquel com melhor resultado, dentro de uma faixa segura, pH maior que o PCZ de todos os bioadsorventes escolhido foi o pH 8.

5.4 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção determina a velocidade que o adsorbato é transferido para a superfície do adsorvente, avaliando a eficiência do processo e o tempo necessário para o sistema atingir o equilíbrio.

A Figura 18 apresenta o ajuste dos modelos para a casca de *Mimosa tenuiflora* ativada com ácido clorídrico 0,1 mol L^{-1} na biossorção do íon cobre.

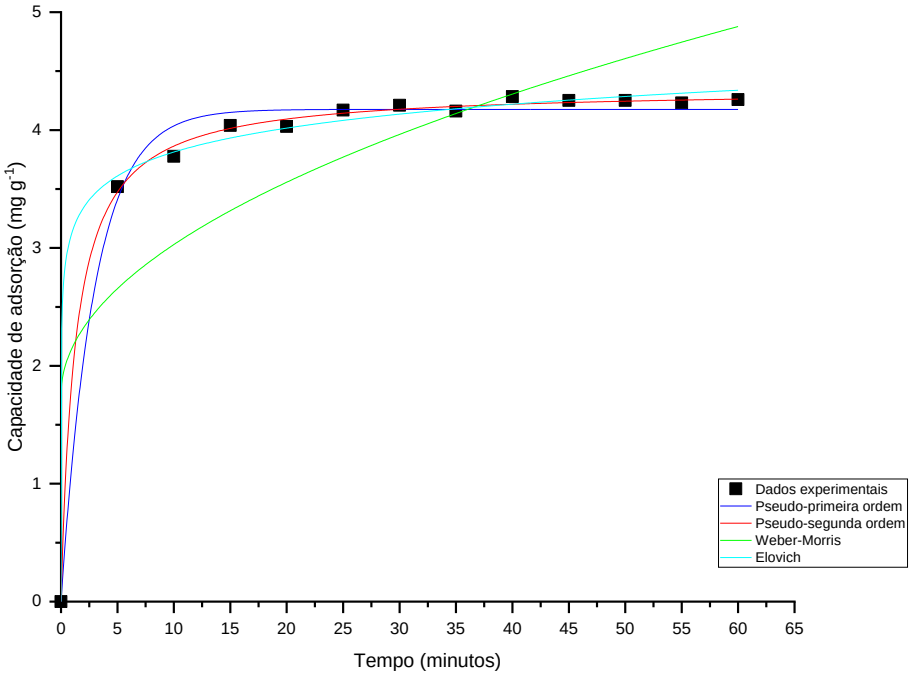
Figura 18 – Cinética de biossorção Cu^{2+} em efluente sintético (40 mg L^{-1}) sobre casca de *Mimosa tenuiflora* ácida (HCl 0,1 mol L^{-1}), pH 4,8 do efluente sintético, agitação 240 rpm com modelos não lineares.



Fonte: Elaborada pela autora, 2020.

A Figura 19 apresenta o ajuste dos modelos para a casca de *Mimosa tenuiflora* ativada com hidróxido de sódio 0,1 mol L^{-1} na biossorção do íon cobre.

Figura 19 – Cinética de biossorção Cu^{2+} em efluente sintético (40 mg L^{-1}) sobre casca de *Mimosa tenuiflora* básica (NaOH 0,1 mol L^{-1}), pH 4,8 do efluente sintético, agitação 240 rpm com modelos não lineares.



Fonte: Elaborada pela autora, 2020.

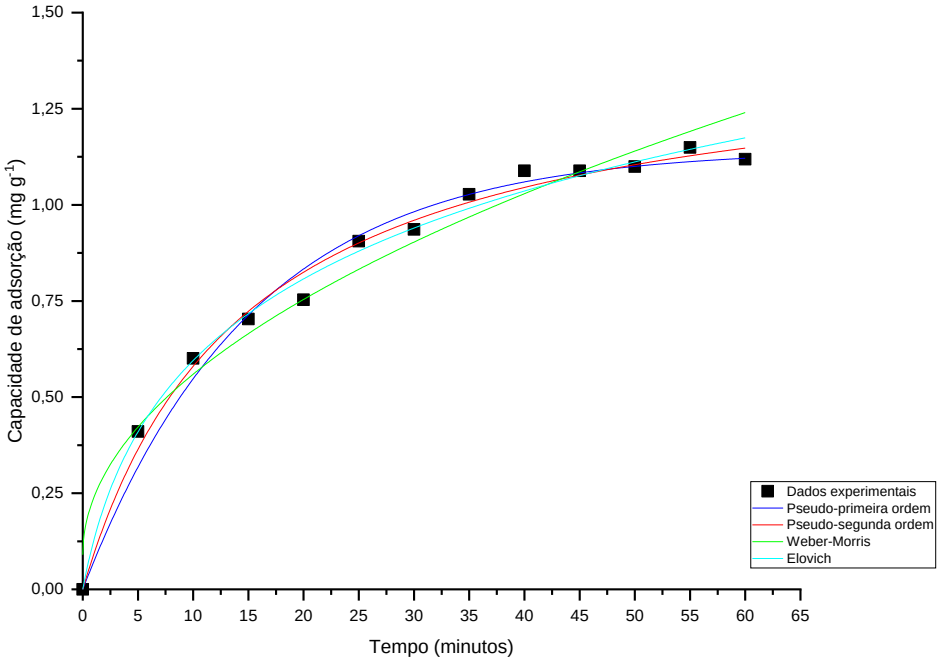
As Figuras 18 e 19 apresentam a capacidade de adsorção (q) em função do tempo para o cobre das cascas de *Mimosa tenuiflora* ácida e básica. A adsorção é rápida, nos primeiros minutos de contato tem resultados interessantes, evidenciando a capacidade de remoção de metais. A casca ácida começa a atingir o equilíbrio depois dos 35 minutos, com a capacidade máxima 2,5661 mg g^{-1}. A casca básica começa a atingir o equilíbrio depois do 15 minutos e apresenta uma capacidade máxima de adsorção 4,2835 mg g^{-1}.

A casca básica apresenta melhores resultados que a casca ácida para íons cobre provavelmente pela área superficial especifica da casca básica ser maior. Esse resultado entre em conflito com o resultado pH_{PCZ}, que mesmo utilizando o pH menor que o pH_{PCZ} da casca básica, ela apresentou um melhor resultado.

Boas et al. (2012) também observou que mesmo o pH_{PCZ} do mesocarpo de macadâmia sendo maior que o pH utilizado para o cobre, o bioadsorvente básico apresentou melhores resultados, fato que pode ser explicado por outras interações e não somente as eletrostáticas.

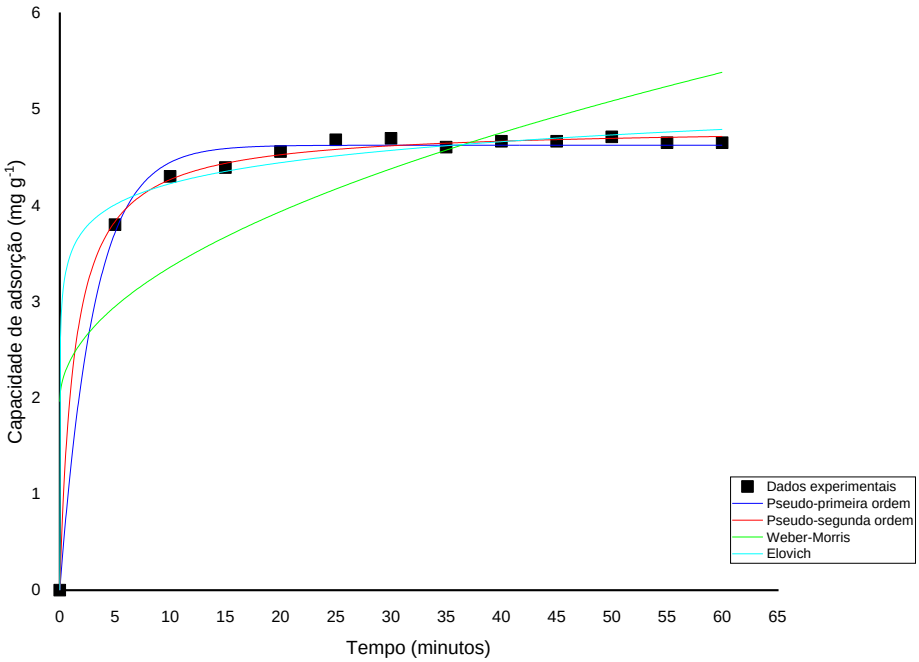
A Figura 20 apresenta a o ajuste dos modelos não lineares para a casca de *Mimosa tenuiflora* ativada com ácido clorídrico 0,1 mol L^{-1} para o íon metálico níquel. A Figura 21 apresenta o ajuste dos modelos não lineares para a casca de *Mimosa tenuiflora* ativada com hidróxido de sódio 0,1 mol L^{-1} para o íon metálico níquel.

Figura 20 – Cinética de biossorção Ni^{2+} em efluente sintético (40 mg L^{-1}) sobre casca de *Mimosa tenuiflora* ácida (HCl 0,1 mol L^{-1}), pH=8, agitação 240 rpm com modelos não lineares.



Fonte: Elaborada pela autora, 2020.

Figura 21 – Cinética de biossorção Ni^{2+} em efluente sintético (40 mg L^{-1}) sobre casca de *Mimosa tenuiflora* básico (NaOH 0,1 mol L^{-1}), pH=8, agitação 240 rpm com modelos não lineares.



Fonte: Elaborada pela autora, 2020.

A capacidade de adsorção do níquel aumenta gradativamente em relação ao tempo para a casca ácida, começando a atingir o equilíbrio aos 45 minutos, com uma capacidade de adsorção máxima de 1,1493 mg g^{-1}.

A adsorção do níquel com a casca básica apresenta uma velocidade maior e uma maior adsorção em relação à casca ácida. Nos primeiros minutos de contato observa-se que a capacidade de adsorção é alta, o equilíbrio começa aos 25 minutos com uma capacidade de adsorção máxima de 4,7164 mg g^{-1}.

Observa-se pelas Figuras 18, 19, 20 e 21 que nos primeiros minutos de contato do bioadsorvente com o efluente, ocorre a maior parte da adsorção, esse desempenho é relacionado à presença de sítios ativos livres, que com o tempo começa a diminuir, reduzindo a velocidade de adsorção, além de ocorrer forças repulsivas das moléculas já adsorvidas inicialmente (PESSÔA, 2017).

Na Tabela 4 tem os modelos cinéticos não lineares que foram ajustados aos resultados experimentais, os valores dos parâmetros dos modelos, o coeficiente de determinação (R^2) e o erro, neste estudo foi utilizado à soma do quadrado dos erros (SSE) que é a função mais utilizada na literatura segundo Nascimento et al. (2014).

O erro SSE fornece o melhor modelo para os dados de altas concentrações, a função é expressa pela Equação 17.

$$SSE = \sum_{i=1}^{p} \left(q_{exp} - q_{cal}\right)^2 \qquad (17)$$

Onde: q_{exp} é a capacidade de adsorção experimental; q_{cal} é a capacidade de adsorção calculada.

O Teste F dos modelos cinéticos não lineares estudados estão no APÊNDICE B, onde observa se a variância total explicada pela regressão é estatisticamente significativa a um nível de confiança de 95%.

Tabela 4 – Valores dos parâmetros dos modelos cinéticos, coeficiente de determinação (R^2) e a soma do quadrado dos erros (SSE) do estudo cinético da casca de *Mimosa tenuiflora* ácida e básica para os íons cobre e níquel.

Modelos	Parâmetros	Casca ácida Cobre	Casca básica Cobre	Casca ácida Níquel	Casca básica Níquel
Pseudo-primeira Ordem	q_t(mg.g^{-1})	2,4365	4,1755	1,1442	4,6296
	K1(min^{-1})	0,1728	0,3394	0,0651	0,3256
	R^2	0,9824	0,9909	0,9838	0,9953
	SSE	0,1017	0,1453	0,0225	0,0919
Pseudo-segunda Ordem	q_t(mg.g^{-1})	2,6777	4,35219	1,4267	4,8219
	K_2 [g (mg^{-1}.min^{-1})]	0,1013	0,1818	0,0480	0,1613
	R^2	0,9979	0,9986	0,9910	0,9984
	SSE	0,0116	0,0227	0,0125	0,0309
Equação de Elovich	α (mg.g^{-1} min^{-1})	14,4061	30512,9006	0,3529	49134,0201
	β (mg.g^{-1})	1,1536	1,4830	1,2152	1,37853
	R^2	0,9935	0,9967	0,9918	0,9928
	SSE	0,0374	0,0529	0,0113	0,1416
Equação Weber-Morris	K_d(mg.g^{-1}.min$^{-0,5}$)	0,2744	0,4036	0,1485	0,4423
	C (mg.g^{-1})	0,7351	1,7524	0,0901	1,9619
	R^2	0,7953	0,4036	0,9691	0,6036
	SSE	1,1821	6,1650	0,0428	7,8329

Fonte: Elaborada pela autora, 2020.

As cascas de *Mimosa tenuiflora* com o tratamento básico (NaOH 0,1 mol L^{-1}) apresentaram um valor superior da constante da taxa de adsorção (K_2) em relação à casca com o tratamento ácido (HCl 0,1 mol L^{-1}) , assim como a capacidade de adsorção (q_t) para ambos os metais, indicando que a remoção dos metais com a casca básica é mais rápida. Sugerem que ocorre a quimisorção entre os íons cobre (II) e níquel (II) e os grupos funcionais da casca de *Mimosa tenuiflora* básica envolvendo forças de valência (OFOMAJA et al., 2010).

O melhor ajuste de modelo cinético para o cobre e para o níquel com as cascas de *Mimosa tenuiflora* ácida e básica foi o modelo de pseudo-segunda ordem. Este modelo melhor se ajustou aos dados experimentais com o maior coeficiente de determinação, explicando bem os dados e apresentou os menores erros. E os valores de q_t experimental foram coerentes com o do modelo.

O teste F considerando um nível de confiança de 95%, uma vez que o FCal < FTab (APÊNDICE B).

A pseudo-segunda ordem baseia-se na quimisorção, também foi interpretada como um tipo de cinética de Langmuir, nesta linha assume que: a concentração de adsorvido é constante no tempo; o número de locais de ligação depende da quantidade adsorvida em equilíbrio (GUPTA e BHATTACHARYYA, 2011).

Resultados semelhantes para o cobre (II) onde o pó de pinha e pó de pinha modificado com NaOH se ajustaram melhor a equação de pseudo-segunda ordem, onde a amostra modificada com o NaOH obteve um valor da taxa e da capacidade maior (OFOMAJA et al., 2010). Ben-Ali et al. (2017) estudou a casca de romã na biossorção de cobre (II) e os dados experimentais se ajustaram melhor a equação de pseudo-segunda ordem, com uma adsorção rápida e com a capacidade máxima em 30 minutos.

Kumar et al. (2011) avaliou o comportamento da casca da castanha de caju na adsorção de níquel (II), mostrando que a adsorção pode ser descrita pelo modelo pseudo-segunda ordem, sugerindo que o processo de adsorção é químico. Alomá et al. (2012) avaliou a viabilidade do bagaço de cana de açúcar na remoção de níquel (II) e o processo de sorção foi bem explicado pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

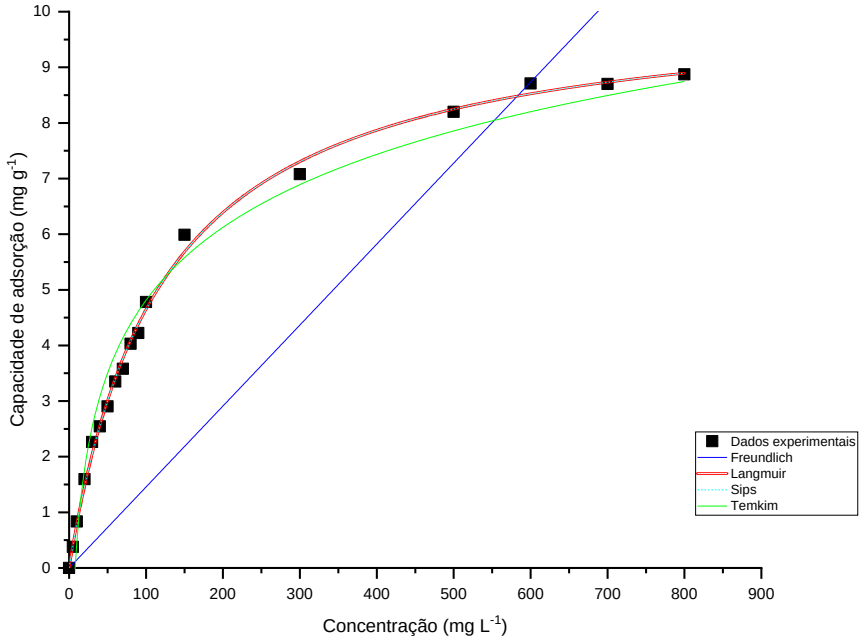
Apesar da equação do modelo cinético de pseudo-segunda ordem ter se ajustado melhor aos dados experimentais, o modelo de primeira ordem possuem resultados aceitáveis, ou seja, a adsorção física está presente nas reações. No estudo da cinética da biossorção, não se sabe sobre todos os mecanismos de reação, por ser extremamente complexos e vários mecanismos são envolvidos, tornando complicado determinar exatamente a ordem do processo (LIU e LIU, 2008).

5.5 Isotermas de equilíbrio

Os gráficos foram plotados com os dados da concentração do efluente sintético versus a capacidade de adsorção (q), nesta relação mostra a capacidade de adsorção aumenta com a concentração dos íons metálicos, atingindo a saturação em altas concentrações, o equilíbrio. Os modelos não-lineares usados foram a Equações de Langmuir, Freundlich, Sips e Temkim.

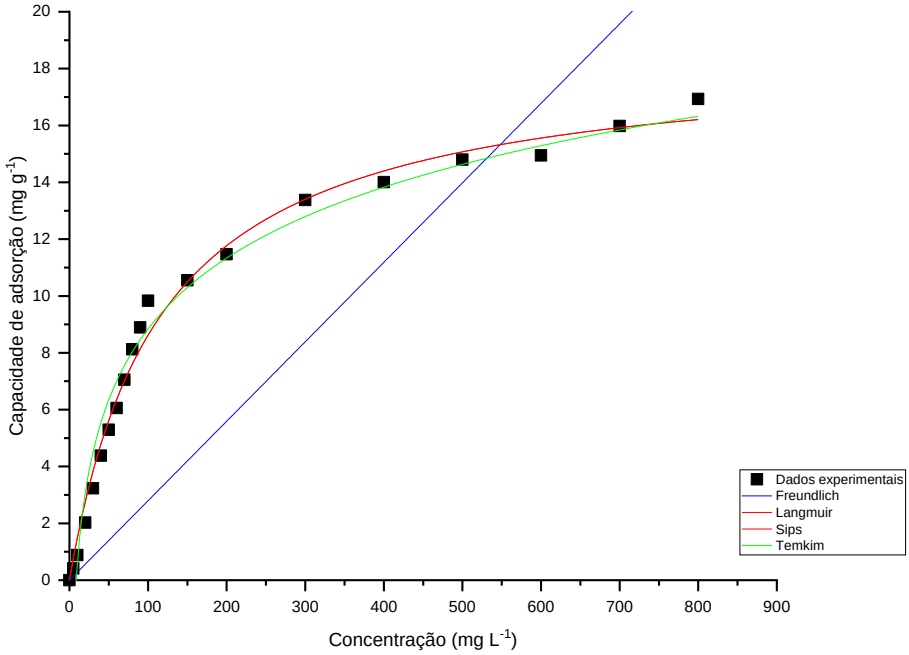
A Figura 22 e 23 apresentam os dados experimentais ajustado nos modelos não lineares para biossorção do cobre (II) com a casca de *Mimosa tenuiflora* modificada com ácido clorídrico (HCl 0,1 mol L^{-1}) e a casca modificada com hidróxido de sódio (NaOH 0,1 mol L^{-1}), respectivamente.

Figura 22 - Isotermas de biossorção do cobre com 0,2g para casca de *Mimosa tenuiflora* ativação ácida (HCL 0,1 mol L^{-1}), pH do efluente, tempo de 95 minutos e agitação 240 rpm.



Fonte: Elaborada pela autora, 2020.

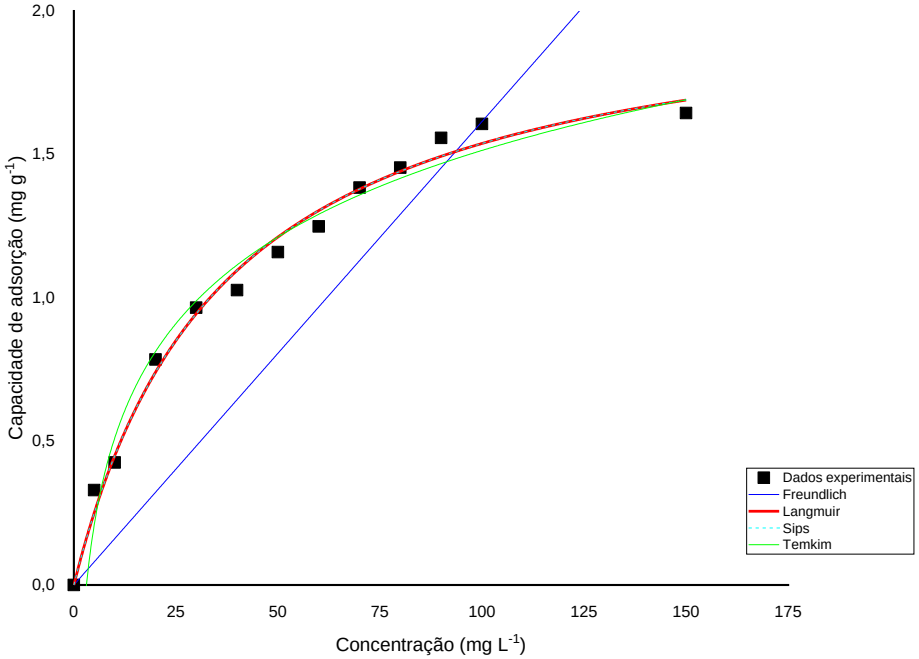
Figura 23 - Isotermas de biossorção do cobre com 0,2g para casca de *Mimosa tenuiflora* ativação básica (NaOH 0,1 mol L^{-1}), pH da solução, tempo de 80 minutos e agitação 240 rpm.



Fonte: Elaborada pela autora, 2020.

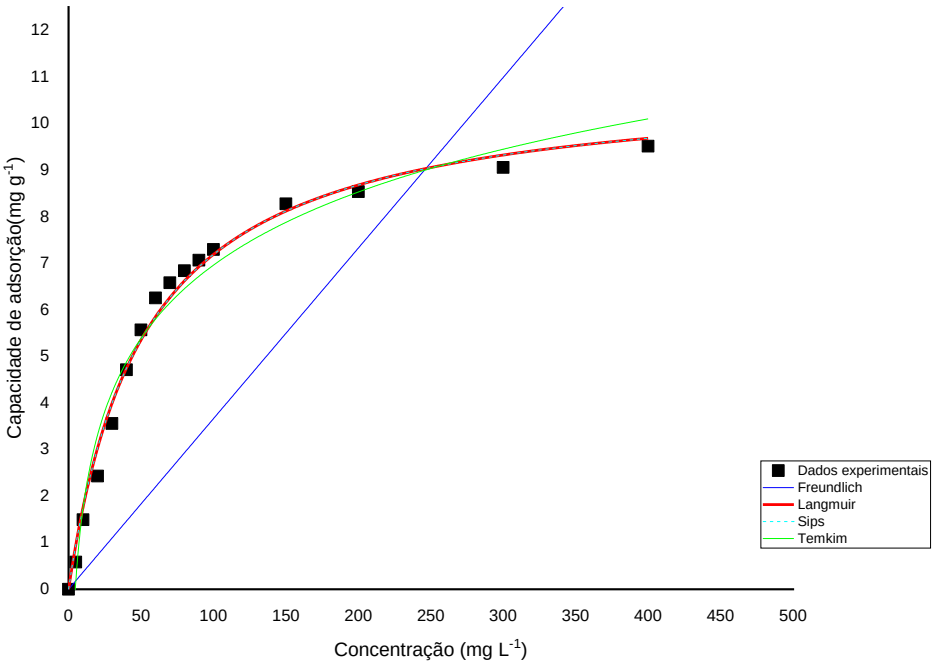
As Figuras 24 e 25 mostram as isotermas de biossorção do níquel para as cascas de *Mimosa tenuiflora* ácida e básica, respectivamente.

Figura 24 - Isotermas de biossorção do níquel com 0,2g para casca de *Mimosa tenuiflora* ácida (HCl 0,1 mol L^{-1}), pH=8, tempo de 60 minutos e agitação 240 rpm.



Fonte: Elaborada pela autora, 2020.

Figura 25 - Isotermas de biossorção do níquel com 0,2g para casca de *Mimosa tenuiflora* ativação básica (NaOH 0,1 mol l-1), pH=8, tempo de 90 minutos e agitação 240 rpm.



Fonte: Elaborada pela autora, 2020.

A capacidade adsortiva do cobre foi crescente para ambas as cascas, atingindo o equilíbrio em até 800 mg L^{-1} de íons cobre. As capacidades máximas de adsorção são atingidas em concentrações altas.

Pois quanto maior a concentração inicial dos íons, maior a possibilidade de interação com a superfície do bioadsorvente, resultando na maior capacidade de adsorção, até que o equilíbrio seja atingido (RUTHVEN, 1984; COONEY, 1999).

A adsorção foi crescente à medida que aumentava a concentração, o equilíbrio de biossorção do níquel para a casca ácida foi em 150 mg L^{-1}, a casca básica foi em 400 mg L^{-1}. A saturação das cascas para níquel ocorreu mais rápido, em relação ao cobre. A capacidade máxima de adsorção do níquel foi em concentrações menores em relação ao cobre, para as duas cascas.

Na Tabela 5 observam-se os parâmetros dos modelos das isotermas estudadas, coeficiente de determinação (R^2) e a soma do quadrado dos erros (SSE) dos dados experimentais.

Tabela 5 – Valores dos parâmetros das isotermas aplicadas Langmuir, Freundlich, Sips e Temkin na biossorção do cobre e níquel com as cascas de *Mimosa tenuiflora* ácida e básica.

Isotermas	Parâmetros	Casca ácida Cobre	Casca básica Cobre	Casca ácida Níquel	Casca básica Níquel
	$q_{máx}$ experimental	8,8725	16,9322	1,6445	9,5129
Langmuir	$q_{máx}$(mg g^{-1})	10,2312	18,5411	2,1041	10,9494
	K (mg L^{-1})	0,0083	0,0087	0,0272	0,0191
	R^2	0,9976	0,9909	0,9908	0,9908
	SSE	0,3511	5,2442	0,0306	1,2865
Freundlich	K ($mg^{1-1/n}$ g^{-1} $L^{1/n}$)	0,0020	0,0034	0,0080	0,0036
	n	0,1372	0,1209	0,4981	0,0976
	R^2	0,4166	0,3799	0,5096	0,0710
	SSE	87,2581	358,3477	1,6348	149,4855
Sips	K(mg L^{-1})$^{-1/ns}$	0,0334	1,6730E42	0,0273	0,0041
	n	4,0218	1,9255E44	1,0046	0,2171
	$q_{máx}$(mg g^{-1})	10,2316	18,5403	2,1045	10,9487
	R^2	0,9976	0,9909	0,9908	0,9907
	SSE	0,3511	5,2441	0,0306	1,2864
Temkin	K (L mg^{-1})	0,1272	0,1165	0,3239	0,2156
	B (J mol^{-1})	1305,7549	686,3470	5673,9526	1090,1253
	R^2	0,9740	0,9757	0,9832	0,9788
	SSE	3,8863	14,0693	0,0560	2,9519

Fonte: Elaborada pela autora, 2020.

Esses modelos de isotermas fornecem informações importantes sobre a distribuição dos locais de adsorção disponíveis em toda a superfície do adsorvente e as características de adsorção do sistema (ZHANG et al., 2016).

As Isotermas de Langmuir, Sips e Temkin são côncavas, ou seja, é favorável ao processo de adsorção, a massa retida do adsorvato é alta para baixas concentrações. A isoterma de Freundlich é representada por uma reta, que diz que a massa de adsorvato retida é proporcional à concentração.

Percebe-se que o modelo de Sips está assumindo ao modelo da isoterma de Langmuir, o quê nos diz que estamos trabalhando com altas concentrações.

A partir dos valores das avaliações dos modelos que estão na Tabela 8, entende-se por meio desses resultados que, o modelo de Langmuir se adequa melhor aos resultados com menor erro, maior coeficiente de determinação e com $F_{calculado} > F_{tabelado}$ (APÊNDICE C). Os valores da capacidade de adsorção máxima se aproximam do valor experimental (Tabela 8).

O modelo da isoterma de adsorção de Langmuir baseia-se que a adsorção de íons metálicos ocorre em um número fixo de locais localizados idênticos, que são independentes entre si, uma distribuição homogênea de sítios ativos (KUMAR et al., 2017). E é representativo da adsorção em monocamada que ocorre na superfície uniforme, característica de processos químicos que denotam maior seletividade na adsorção, resultado coerente com o estudo da cinética, com o modelo de pseudo-segunda ordem.

Zhu et al. (2009) percebeu que as isotermas de adsorção de Cu^{2+} em casca de amendoim o comportamento de Langmuir, Kumar et al. (2017) estudou adsorção em copolímeros enxertados à base de celulose e os dados experimentais de adsorção se ajustam melhor à isoterma de adsorção de Langmuir, assim como Ben-Ali (2017) que estudou a adsorção de cobre em casca de romã.

Alomá et al. (2012) avaliou que a biossorção do níquel em bagaço de cana se ajustou a isoterma de Langmuir. O modelo de Langmuir se ajustou melhor aos dados experimentais também da biossorção de níquel por semente de lichia, *Litchi chinensis* (FLORES-GARNICA et al., 2013).

A casca de *Mimosa tenuiflora* com a ativação básica apresenta um maior desempenho, uma maior capacidade de adsorção em relação à casca ácida. A capacidade de adsorção máxima experimental para biossorção do cobre foi de 8,8725 e 16,9322 mg g^{-1} para a casca ácida e básica, respectivamente. Na biossorção do níquel foi 1,6445 mg g^{-1} para ácida e 9,5129 mg g^{-1} para a básica.

Este resultado implica que o tratamento básico com o hidróxido de sódio na casca da *Mimosa tenuiflora*, resultou na descamação, hidrólise alcalina, degradação e decomposição de grupos funcionais presentes na casca, aumentando a quantidade de carboxilato e a formação de novos locais, sítios ativos, aumentando a adsorção (VELAZQUEZ-JIMENEZ et al., 2013).

O tratamento com NaOH causa inchaço na matriz da parede celular da estrutura lignocelulósica, permitindo a modificação química dos grupos funcionais, provocando a presença de mais grupos funcionais com cargas negativas na superfície da casca (HENDRIKS e ZEEMAN, 2009). A superfície carregada negativamente, com os grupos funcionais já presentes na casca, formando carboxil, hidroxilas que são favoráveis para reação, interação e ligação com os íons metálicos.

Os resultados de capacidade de adsorção para o íon cobre foi melhor em relação ao níquel, a afinidade da casca de *Mimosa tenuiflora* pelo íon cobre, pode ser explicado pelo raio iônico. Os íons com maior raio iônico possuem menor raio hidratado e são preferencialmente adsorvidos, pois os íons com maior raio hidratado interagem com as moléculas de água, sendo menos adsorvidos. O cobre possue maior raio iônico em relação ao níquel, ou seja, possui um menor raio hidratado, facilitando a adsorção por não interagir com as moléculas de água.

O íon cobre é mais eletronegativo do que o níquel, um íon metálico mais eletronegativo será fortemente atraído para a superfície negativa do bioadsorvente.

Como as soluções estoques foram feitos de sulfato de cobre e nitrato de níquel, que são compostos diferentes e podem ter afinidades diferentes, interferindo no resultado de comparação.

A Tabela 6 mostra a comparação de diferentes bioadsorventes publicados na literatura e o material de estudo neste trabalho, comparando suas capacidades de adsorção, para os dois metais.

Como não tem trabalhos publicados utilizando a casca de *Mimosa tenuiflora* como bioadsorvente, não é possível fazer uma comparação de bioadsorvente iguais, na Tabela 6 tem bioadsorventes que são bastante estudados como cana de açúcar, coco, casca de arroz, casca de banana.

Tabela 6 – Comparação da capacidade de adsorção máxima ($q_{máx}$) de diferentes bioadsorventes.

Metal	**Bioadsorvente**	**Concentração (mol L^{-1})**	**$q_{máx}$ (mg g^{-1})**	**Referência**
Cu^{2+}	Palha de arroz fermentada	10-300	4.75	Wang et al., 2016
Cu^{2+}	Casca de banana	10	8.24	Liu et al., 2012
Cu^{2+}	Bagaço da cana de açúcar	10	9.48	Liu et al., 2012
Cu^{2+}	Pirólise de palha de milho	250	12,52	Chen et al., 2011
Cu^{2+}	Pirólise de madeira de lei	250	6,79	Chen et al., 2011
Cu^{2+}	Carvão ativado de casca de banana	85	14,3	Thuan et al., 2017
Cu^{2+}	Casca de romã	10-100	30,12	Ben-Ali et al., 2017
Cu^{2+}	*Mimosa tenuiflora* Ácida	5-800	8,87	Este estudo
Cu^{2+}	*Mimosa tenuiflora* básica	5-800	16,93	Este estudo
Ni^{2+}	Bagaço da cana de açúcar	10-200	2,23	Alomá et al., 2012
Ni^{2+}	Casca de coco verde	100	2,98	Sousa et al., 2010
Ni^{2+}	Casca de amendoim	107 a 554	7.49	Shukla e Pai, 2005
Ni^{2+}	Casca de arroz	200	5,4	Krishnani et al., 2008
Ni^{2+}	Carvão ativado de casca de banana	90	27,4	Thuan et al., 2017
Ni^{2+}	Casca de castanha de caju	10-50	18,868	Kumar et al., 2011
Ni^{2+}	Alga *Hizikia fusiformis*	200	13,89	Shin e Kim, 2014
Ni^{2+}	*Mimosa tenuiflora* Ácida	150	1,64	Este estudo
Ni^{2+}	*Mimosa tenuiflora* Básica	400	9,51	Este estudo

Fonte: Elaborada pela autora, 2020.

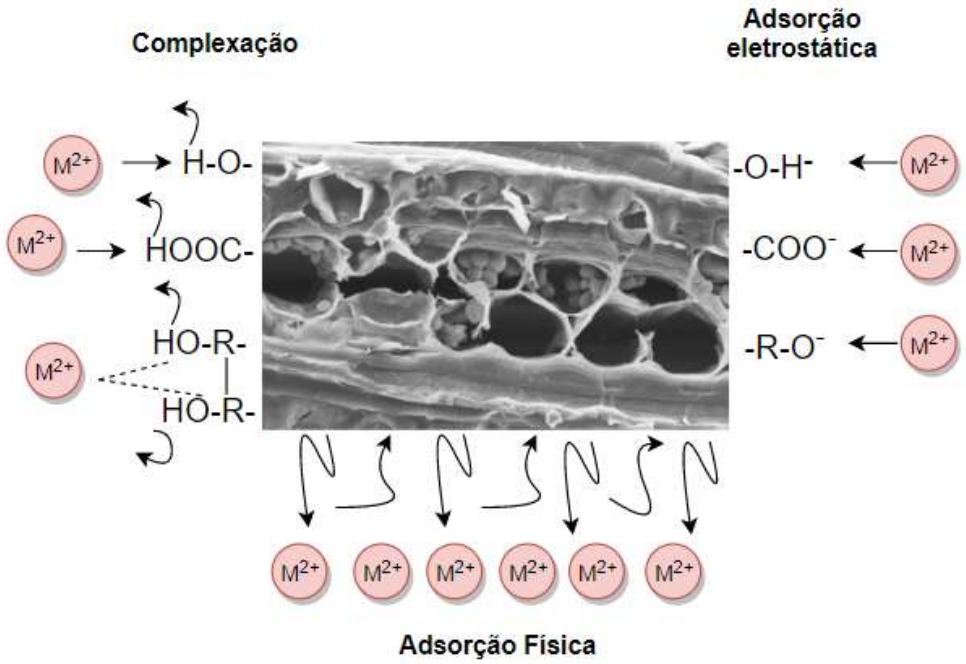
As cascas de *Mimosa tenuiflora* utilizadas neste trabalho são adsorventes em potencial quando comparados com outros bioadsorventes, em relação à capacidade de adsorção, tendo em vista que, é necessário ter as mesmas condições de trabalho para ter uma comparação justa, mas serve como base, para indicar que a *Mimosa tenuiflora* é um material promissor. Outros trabalhos na literatura apresentam maiores capacidades de adsorção, porém com condições de diferentes.

5.6 Mecanismos de adsorção

A ligação de metais a superfície do bioadsorvente pode assumir diferentes formas de realização, os materiais lignocelulósico (lignina, celulose, hemicelulose), taninos que permitem a ligação de compostos químicos devido à presença em sua estrutura de grupos funcionais específicos como (hidroxila, carboxila, carbonila e outras). A presença desses grupos indica que eles participam da ligação dos íons metálicos (WITEK-KROWIAK, 2012).

Os mecanismos possíveis sobre a remoção de íons de metais pesados pela *Mimosa tenuiflora* estão representados na Figura 26.

Figura 26 – Mecanismos propostos para biossorção de Cu^{2+} e Ni^{2+} na *Mimosa tenuiflora*.



Fonte: Elaborada pela autora, 2020.

Atração eletrostática, complexação, adsorção física podem ser os mecanismos possíveis e podem ocorrer simultaneamente em graus variados (NGUYEN et al., 2013).

Segundo Gadd (2009) os complexos de superfície envolvem a coordenação de íons metálicos com átomos doadores de oxigênio e liberação de prótons e a formação de complexos de superfície mono e bidentados. Ou os cátions se aproximam dos grupos negativos na superfície, com $pH>pH_{PCZ}$, com uma distância crítica.

$$R\text{-}OH + M^{2+} \leftrightarrow R\text{-}OM^{+} + H^{+}$$

$$\begin{array}{l} \text{- R-OH} \\ \quad | \\ \text{- R-OH} \end{array} + M^{2+} \leftrightarrow \begin{array}{l} \text{- R-O}\diagdown \\ \quad | \quad M \\ \text{- R-O}\diagup \end{array} + 2H^{+}$$

Onde R representa um local da superfície e R-R locais interconectados e M os íons metálicos.

Um mecanismo importante é ligação do metal com o grupo carboxilato na estrutura da casca da *Mimosa tenuiflora,* criando forças iônicas com os átomos de oxigênio carboxílico, que exibe carga negativa devido à dissociação do grupo carboxílico, formando complexo carboxilato na superfície.

$$COO^{-} + M^{+} \leftrightarrow COO\text{-}M$$

Para ter uma noção mais exata sobre os mecanismos precisaria fazer análises como Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscópica de Energia Dispersiva de Raios-X na casca antes e após o processo de biossorção.

Cid et al. (2018) estudou a biossorção do cobre na alga marrom *Lessonia nigrescens,* e a interação da alga com o metal é devido principalmente aos grupos carboxila e hidroxila por ligações iônicas e coordenadas bidentadas.

Long et al. (2018) avaliou a biossorção de níquel em *Streptomyces roseorubens* SY e o mecanismo demostrou que os grupos hidroxila, carboxila e amino estavam envolvidos no processo.

5.7 Estudo de dessorção

O processo de dessorção é aplicado para liberar os sítios de adsorção, retirando os íons metálicos, permitindo reutilização em novos ciclos de adsorção.

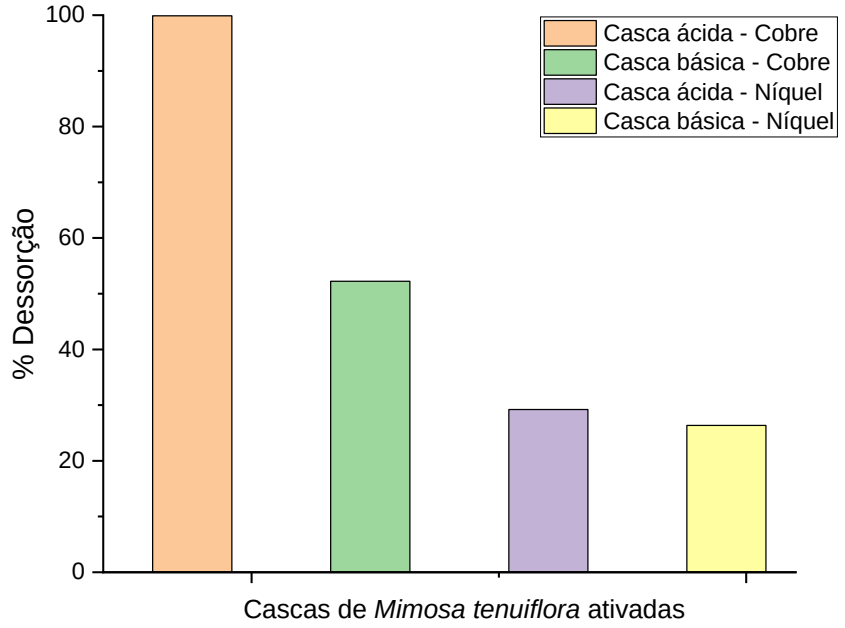
A dessorção de íons metálicos da biomassa carregada de metal pode fornecer algumas informações sobre a extensão da penetração dos íons metálicos na estrutural celular do bioadsorvente (SALEEM e BHATTI, 2011).

O processo de dessorção apresentado foi realizado com ácido clorídrico (0,1 mol L^{-1}), o HCl apresentou melhor desempenho em relação ao hidróxido de sódio e o EDTA, em teste iniciais.

Os resultados do estudo de dessorção são mostrados na Figura 27, a Equação 14 foi utilizada. As porcentagens de cobre e níquel dessorvidos a partir 0,2 g da casca de *Mimosa*

tenuiflora ácida e básica com solução de ácido clorídrico 0,1 mol L^{-1} como solvente, com 60 minutos de adsorção e 60 minutos de dessorção.

Figura 27 – Eficiência da dessorção do cobre e níquel do efluente sintético a 40 mg L^{-1} da casca da *Mimosa tenuiflora* ácida e básica no tempo de 60 minutos, com o ácido clorídrico 0,1 mol L^{-1} como solvente



Fonte: Elaborada pela autora, 2020.

A casca de *Mimosa tenuiflora* ácida para o cobre apresentou melhor resultado de dessorção, a casca básica apresentou uma percentagem de 52,24 de dessorção. Para o níquel o processo de dessorção não apresentou resultados satisfatórios, menores que 30%. A troca iônica, ligações mais fracas entre o cobre e a superfície da casca ácida pode explicar esse capacidade de dessorção alta.

Esse resultado indica que o processo de quimissorção realmente teve a maior contribuição na adsorção do níquel e do cobre para casca básica.

Ofomaja et al. (2010) obteve uma percentagem de dessorção do cobre próximo a 35 e 60%, usando o ácido clorídrico como solvente, no pó de pinha e no pó de pinha tratado com NaOH 0,15 mol L^{-1}, respectivamente, mas seu melhor resultado foi o ácido nítrico.

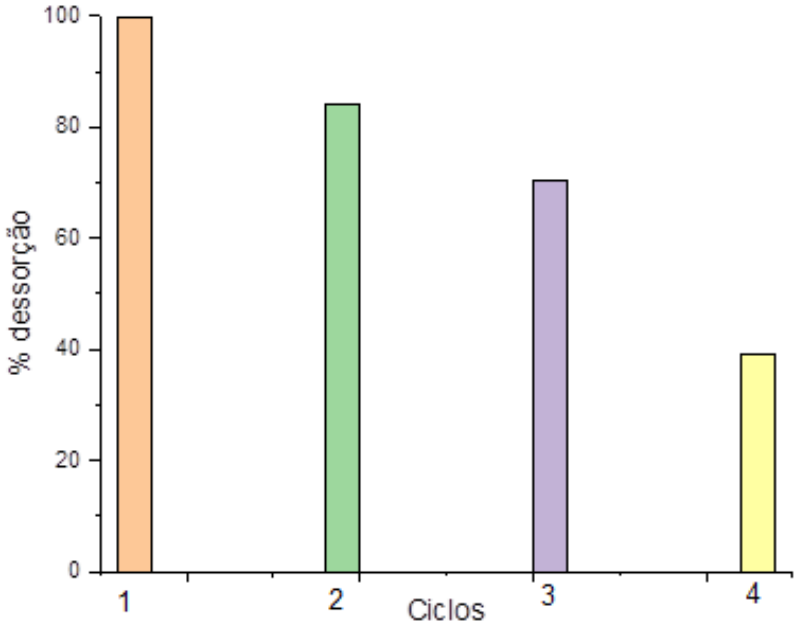
Kumar et al. (2011) obteve 67.89% de dessorção do níquel na casca de castanha de caju com o ácido clorídrico como solvente.

A dessorção do níquel das cascas ativadas não foi eficiente assim como o processo de reutilização. A reutilização da casca de *Mimosa tenuiflora* básica como bioadsorvente não teve bons resultados para o cobre.

Já casca ácida na adsorção do cobre teve um bom resultado de dessorção (Figura 27) e de reutilização (Figura 28), conseguindo até 3 ciclos com eficiência maior que 70%.

A Figura 28 mostra a porcentagem de dessorção em 4 ciclos da casca de *Mimosa tenuiflora* ácida para o cobre.

Figura 28 – Resultado da eficiência de dessorção da reutilização da casca de *Mimosa tenuiflora* ácida na biossorção do cobre (40 mg L^{-1}), com 0,2 g de casca no tempo de 60 minutos e o ácido clorídrico (0,1 mol L^{-1}) como solvente de dessorção.



Fonte: Elaborada pela autora, 2020.

A cada ciclo houve diminuição na eficiência dessorção, indicando um limite no número de ciclos de reutilização da casca de *Mimosa tenuiflora* ácida para o cobre, após o terceiro ciclo começa a saturar o bioadsorvente, tendo 38,6% no ciclo 4. Esse resultado mostra a eficiência da casca ácida na remoção repetidamente dos íons cobre.

A reutilização do bioadsorvente é um fator importante do ponto de vista econômico, pois possibilita o reuso do adsorvente quanto do adsorvato.

6 CONCLUSÃO

Com os resultados apresentados conclui-se que:

- O pH_{PCZ} indica que a modificação química altera a densidade de cargas da superfície do bioadsorvente.
- Nos espectros do FTIR foi possível identificar vários picos, indicando um material complexo, correspondendo aos grupos funcionais –OH, -COOH, -CH, -C=O, -COH, -COC característicos de um material lignocelulósico, principalmente pela presença de hidróxido de álcoois e fenóis, carbonila e carboxila.
- O MEV mostrou um material "*in natura*" regular, o material ativado com HCl e com NaOH apresenta poros, cavidades, rugosidade e irregularidade na estrutura, com aumento na área superficial.
- O planejamento fatorial completo 2^5 para o cobre verificou a influência principalmente da ativação do material com ácido clorídrico (0,1 mol L^{-1}) em relação ao material sem tratamento químico, massa do adsorvente, pH e a concentração do adsorvato para as respostas q e %Red, em relação ao íon cobre.
- A ativação química ácida na casca da *Mimosa tenuiflora* foi a variável de maior efeito no planejamento, por esse motivo os estudos de cinética, equilíbrio e dessorção foram feitos também com a casca com tratamento básico com NaOH 0,1 mol L^{-1}.
- A influência do pH indicou resultados semelhantes de capacidade de adsorção para o pH do próprio efluente de cobre (4,8), evitando custos com o ajuste com reagentes químicos.
- O estudo de cinética de biossorção mostrou uma adsorção rápida, com melhor ajuste dos dados experimentais ao modelo de pseudo-segunda ordem para cobre e níquel e com maior taxa de adsorção para a casca básica.
- A capacidade máxima de biossorção de Cu^{2+} foi 8,8725 mg g^{-1} e 16,9322 mg g^{-1} pela *Mimosa tenuiflora* ácida e básica, respectivamente. E o níquel foi 1,6445 mg g^{-1} e 9,5129 mg g^{-1}. O modelo da isoterma de Langmuir se ajustou melhor aos dados experimentais indicando adsorção em monocamadas e superfície

uniforme do bioadsorvente, indicando que a biossorção ocorre por processos químicos.

- Os mecanismos possíveis de adsorção são atração eletrostática, complexação e adsorção física.
- Os resultados de dessorção não foram satisfatórios para o níquel, já para o íon cobre apresentou eficiência, principalmente a casca de *Mimosa tenuiflora* ácida, podendo ser reutilizada por 3 vezes com eficiência maior que 70%.

Diante do exposto conclui-se que a casca da *Mimosa tenuiflora* apresenta-se como um excelente bioadsorvente com atraentes valores de capacidade de adsorção para os íons metálicos cobre e níquel, a *Mimosa tenuiflora* que é uma árvore predominante da região Nordeste, inovadora nessa área, biotecnológico e de baixo custo, possui grande potencial como bioadsorvente.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Otimizar o planejamento fatorial.
- Estudar a adsorção da *Mimosa tenuiflora* em outros íons metálicos.
- Avaliar o comportamento da *Mimosa tenuiflora* em sistemas multicomponentes, determinando a capacidade máxima de adsorção, visando uma maior representação da realidade em efluentes industriais.
- Determinar os parâmetros termodinâmicos no processo de biossorção, verificando se o mesmo é termodinamicamente favorável.
- Avaliar a eficiência do pó da casca e também a aplicação do carvão ativado a partir da *Mimosa tenuiflora*, verificando se ocorre uma maior adsorção dos metais pela formação de micro e mesoporos.
- Estudar outras formas de dessorção e a possibilidade de regeneração dos adsorventes após o uso.

REFERÊNCIAS

ABDOLALI, A.; GUO, W.S.; NGO, H.H.; CHEN, S.S.; NGUYEN, N.C.; TUNG, K.L. Typical lignocellulosic wastes and by-products for biosorption process in water and wastewater treatment: A critical review. **Bioresource Technology**, v.160, p.57-66, 2014.

ACHEAMPONG, M.A; PAKSHIRAJAN, K.; ANNACHHATRE, A. P.; LENS, D. P. N. L. Removal of Cu(II) by biosorption onto coconut shell in fixed-bed column systems. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v.19, p.841-848, 2013.

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

ALBERT, Q. LELEYTER, L.; LEMOINE, M.; HEUTTE, N.; RIOULT, J.P.; SAGE, L.; BARAUD, F.; GARON, D. Comparison of tolerance and biosorption of three trace metals (Cd, Cu, Pb) by the soil fungus *Absidia cylindrospora*. **Chemosphere**, v.196, p.386-392, 2018.

ALOMÁ, I.; MARTÍN-LARA, M.A.; RODRÍGUEZ, I.L.; BLÁZQUEZ, G.; CALERO, M. Removal of nickel (II) ions from aqueous solutions by biosorption on sugarcane bagasse. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v.43, p. 275-281, 2012.

ALVARES, A. B. C.; DIAPER, C.; PARSONS, S. A. Partial Oxidation by ozone to remove recalcitrance from wastewaters - A review. **Environmental Technology**, v.22, p.409-427, 2001.

ANASTOPOULOS, I.; KYZAS, G. Z. Progress in batch biosorption of heavy metals onto algae. **Journal of Molecular Liquids**, v.209, p.77–86, 2015.

ANTON, R.; JIANG, Y.; WENIGER, B.; BECK, J.P.; RIVIER, L. Pharmacognosy of Mimosa tenuiflora (Willd.) Poiret. **Journal of Ethnopharmacology,** v.38(2), p.145-152, 1993.

ARAUJO, M.C.U.; SALDANHA, T.C.B.; GALVÃO, R.K.H.; YONEYAMA, T.; CHAME, H.C.; VISANI, V. The successive projections algorithm for variable selection in spectroscopic multicomponent analysis. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v.57, p.65–73, 2001.

AZEVEDO, F.G. **Estudo da Biossorção de Pb2+ E Cu2+ com leveduras e casca de camarão**. 2016. 166p. Tese de Doutorado – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2016.

AZEVEDO, T.K.B.; PAES, J.B.; CALEGARI, L.; SANTANA, G.M. Teor de Taninos Condensados Presente na Casca de Jurema-Preta (Mimosa tenuiflora) em Função das Fenofases. **Floresta e Ambiente**, v.24, 2017.

BANO, A.; HUSSAIN, J.; AKBAR, A.; MEHMOOD, K.; ANWAR, M.; HASNI, M. S. ULLAH, S.; SAJID, S.; ALI, I. Biosorption of heavy metals by obligate halophilic fungi. **Chemosphere**, v.199, p.218-222, 2018.

BARAKAT, M.A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. **Arabian Journal of Chemistry**, v.4, p.361–377, 2011.

BARQUILHA, C.E.R.; COSSICH, E.S.; TAVARES, C.R.G.; SILVA, E.A. Biosorption of nickel(II) and copper(II) ions in batch and fixed-bed columns by free and immobilized marine algae Sargassum sp. **Journal of Cleaner Production**, v.150, p.58-64, 2017.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R.E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 4.ed. Porto Alegre: Bookman, 2010.

BEN-ALI, S.; JAOUALI, I.; SOUISSI-NAJAR, S.; OUEDERNI, A. Caracterization and adsorption capacity of raw pomegranate peel biosorbent for copper removal. **Journal of Cleaner Production**, v.142(4), p.3809-3821, 2017.

BOAS, N.V.; CASARIN, J.; CAETANA, J.; GONÇALVES JUNIOR, A.C.; TARLEY, C.R.T.; DRAGUNSKI, D.C. Biossorção de cobre utilizando-se o mesocarpo e o endocarpo da macadâmia natural e quimicamente tratados. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola Ambiental**, v.16, n.12, p.1359–1366, 2012.

BRASIL, J. L.; VAGHETTI, J. C. P.; ROYER, B.; SANTOS JR, A. A. DOS; SIMON, N. M.; PAVAN, F. A.; DIAS, S. L. P.; & LIMA, E. C. Planejamento estatístico de experimentos como uma ferramenta para otimização das condições de biossorção de Cu(II) em batelada utilizando-se casca de nozes pecã como biossorvente. **Química Nova**, v.30(3), p.548-553, 2007.

BRASIL. Ministério das Cidades. Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental – SNSA. Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento: **Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos** – 2016. Brasília: SNSA/MCIDADES, 2018. 218 p.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, dos Recursos Hídricos e da Amazônia Legal. **Portaria nº 430, de 13 de maio de 2011**. Aprova o Regimento Interno do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646 (Acesso em 13 de outubro de 2018).

BURAKOV**,** A. E.; GALUNIN, E. V.; BURAKOVA, I. V.; KUCHEROVA, A. E.; AGARWAL, S.; TKACHEV, A. G.; GUPTA, V. K. Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v.148, p.702-712, 2018.

CANILHA, L.; MILAGRES, A.; da SILVA, S.; SILVA, J.; FELIPE, M.; ROCHA, G.; FERRAZ, A.; CARVALHO, W. Sacarificação da biomassa lignocelulósica através de pré-hidrólise ácida seguida por hidrólise enzimática: uma estratégia de “desconstrução” da fibra vegetal. **Revista Analytica**, n. 44, p. 48-54, 2010.

CAROLIN, C. F.; KUMAR, S.; SARAVANAN A.; JOSHIBA, G. J.; NAUSHAD, M. Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.5, p.2782–2799, 2017.

ÇELEKLI, A.; BOZKURT, H.Biosorption of cadmium and nickel using Spirulina platensis: Kinetic and equilibrium studies. **Desalination**, v.275, p.141-147, 2011.

CHEMMÉS, C. S.; SILVA, F. C.; SOUZA, L. S.; JUNIOR, R. A. A.; CAMPOS, L. M. A. Estudo de métodos físico-químicos no pré-tratamento de resíduos lignocelulóticos para produção de etanol de segunda geração. **XII SEPA - Seminário Estudantil de Produção Acadêmica**, UNIFACS, Salvador, 2013.

CHEN, X.; CHEN, G.; CHEN, L.; CHEN, Y.; LEHMANN, J.; MCBRIDE, M.B.; HAY, A.G. Adsorption of copper and zinc by biochars produced from pyrolysis of hardwood and corn straw in aqueous solution. **Bioresource Technology**, v.102(19), p.8877-8884, 2011.

CID, H.A.; FLORESB, M.I.; PIZARROC, J.F.; CASTILLOC, X.A.; BARROSA, D.E.; MORENO-PIRAJÁND, J.C.; ORTIZ, C.A. Mechanisms of Cu2+ biosorption on Lessonia nigrescens dead biomass: Functional groups interactions and morphological characterization. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.6, p.2696–2704, 2018.

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

CUMBERLAND, S.A.; WILSON, S.A.; ETSCHMANN, B.; KAPPEN, P.; HOWARD, D.; PATERSON, D.; BRUGGER, J. Rapid immobilisation of U(VI) by Eucalyptus bark: Adsorption without reduction. **Applied Geochemistry**, v.96, p.1-10, 2018.

CUTILLAS-BARREIRO, L.; PARADELO, R.; IGREXAS-SOTO, A.; NÚÑEZ-DELGADO, A.; FERNÁNDEZ-SANJURJO, M.J.; ÁLVAREZ-RODRIGUEZ, E.; GARROTE, G.; NÓVOA-MUÑOZ, J.C.; ARIAS-ESTÉVEZ, M. Valorization of biosorbent obtained from a forestry waste: Competitive adsorption, desorption and transport of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v.131, p.118–126, 2016.

DA SILVA, J.E.; RODRIGUES, F.I.L.; PACÍFICO, S.N.; SANTIAGO, L.F.; MUNIZ, C.R.; SARAIVA, G.D.; NASCIMENTO, R. F.; SOUSA NETO, V.O. Estudo de Cinética e Equilíbrio de Adsorção Empregando a Casca do Coco Modificada Quimicamente para a Remoção de Pb(II) de Banho Sintético. **Revista Virtual de Quimica**, no prelo, v.10(5), 2018.

DA SILVA, L.B.; DOS SANTOS, F.A.R.; GASSON, P.; CUTLER, D. Estudo comparativo da madeira de Mimosa ophthalmocentra Mart. ex Benth e Mimosa tenuiflora (Willd.) Poir. (Fabaceae-Mimosoideae) na caatinga nordestina. **Acta Botanica Brasilica,** v.25(2), p.301-314, 2011.

DA'NA, E. Adsorption of heavy metals on functionalized-mesoporus sílica: A review. **Microporus and Mesoporous Materials**, v.247, p.145-157, 2017.

DABROWSKI, A. Adsorption – from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v.93, p.135-224, 2001.

De GISI, S.; LOFRANO, G.; GRASSI, M.; NOTARNICOLA, M. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. **Sustainable Materials and Technologies**, v.9, p.10-40, 2016.

DELVEUVILLE, C.; DANLOY, E.; WANG, L.; SU, B. Single cyanobacteria@silica porous microcapsules via a sol–gel layer by layer for heavy-metal remediation. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v.89, p.244-252, 2019.

DING, Y.; JING, D.; GONG, H.; ZHOU, L., YANG, X. Biosorption of aquatic cadmium(II) by unmodified rice straw. **Bioresource Technology,** v.114, p.20-25, 2012.

DJILANIA, C.; ZAGHDOUDI, R.; MODARRESSI, A.; ROGALSKI, M.; DJAZI, F. LALLAM, A. Elimination of organic micropollutants by adsorption on activated carbono prepared from agricultural waste. **Chemical Engineering Journal**, v.189-190, p.203-212, 2012.

DUFFUS, J.H. "Heavy metals" a meaningless term? (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v.74, n.5, p.793-807, 2002.

ESTEVES, B.; MARQUES, A.V.; DOMINGOS, I.; PEREIRA, H. Chemical changes of heat treated pine and eucalypt wood monitored by FTIR. **Maderas, Ciencia y tecnologia**, v.15(2), p.245-258, 2013.

FARIA, R.A.D.; SOARES, R.B.; RODRIGUES, C.G. Avaliação do emprego de casca de eucalipto na biossorção de hidrocarbonetos leves de petróleo contaminante em corpos hídricos simulados. **Revista Matéria**, v.23, n.4, 2018.

FARIAS, C.K.L. **Avaliação da casca da laranja *(Citrus sinensis l. Osbeck)* como adsorvente de íons cobre (Cu^{2+}) em águas residuárias industriais**. 2018. 84p. Dissertação de Mestrado- Universidade Estadual da Paraíba, 2018.

FEBRIANTO, J.; KOSASIH, A.N.; SUNARSO, J.; JU, Y.H.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v.162, p.616-645, 2009.

FENG, N.C.; GUO, X.Y. Characterization of adsorptive capacity and mechanisms on adsorption of copper, lead and zinc by modified orange peel. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v.22(5), p.1224-1231, 2012.

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

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood Chemistry, Ultrastruture, Reactions**. Walter de Gruyter: Berlin, 1984.

FIGUEREDO, N. A. DE; COSTA, L. M. DA; MELO, L. C. A., SIEBENEICHLERD, E. A.; TRONTO, J. Characterization of biochars from different sources and evaluation of release of nutrients and contaminants. **Rev. Ciênc. Agron.**, v. 48, n. 3, p. 3-403, 2017.

FLORES-GARNICA, J.G.; MORALES-BARRERA, L.; PINEDA-CAMACHO, G.; CRISTIANI-URBINA, E. Biosorption of Ni(II) from aqueous solutions by *Litchi chinensis* seeds. **Bioresource Technology**, v.136, p.635-643, 2013.

FOMINA, M.; GADD, G.M. Biosorption: current perspectives on concept, definition and application. **Bioresource Technology**, v.160, p.3-14, 2014.

FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. **Journal of Environmental Management**, v.92, p.407-418, 2011.

GADD, G. M. Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v.89(1), p.13-28, 2009.

GONTIJO, E. S. J.; MONTEIRO, A. S. C.; ROSA, A. H. Especiação de Metais e Metaloides em Ambientes Aquáticos: Conceitos, Técnicas e Aplicações. **Revista Virtual Química**, v.9(5), p.1910-1929, 2017.

GONULTAS, O.; CANDAN, Z. Chemical characterization and ftir spectroscopy of thermally compressed eucalyptus wood panels. **Maderas, Ciencia y tecnologia**, v.20(3), p.431-442, 2018.

GUIZA, S. Biosorption of heavy metal from aqueous solution using cellulosic waste orange peel.**Ecological Engineering**, v.99, p.134-140, 2017.

GUPTA, S.S.; BHATTACHARYYA, K.G. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v.162, p.39-58, 2011.

HALMENSCHELAGER, P.T.; da ROCHA, J.B.T. Biochemical $CuSO_4$ Toxicity in Drosophila melanogaster Depends on Sex and Developmental Stage of Exposure. **Biological Trace Element Research**, v.189, p.574-585, 2019.

HENDRIKS, A.T.W.M; ZEEMAN, G. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass**. Bioresource Technology,** v.100, p.10-18, 2009.

HESS, S. **Ensaios sobre a poluição e doenças no Brasil**. 1.ed. São Paulo: Outras Expressões, 2018.

HO, Y. S.; McKAY, G. Sorption of Dye from Aqueous Solution by Peat. **Chemical Engineering Journal**, v.70(9), 1998.

HUANG, J.; LIU, D.; LU, J.; WANG, H.; WEI, X.; LIU, J. Biosorption of reactive black 5 by modified Aspergillus versicolor biomass: Kinetics, capacity and mechanism studies. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.492, p.242-248, 2016.

IBRAHIM, H. S.; JAMIL, T. S.; HEGAZY, E. Z. Application of zeolite prepared from Egyptian kaolin for the removal of heavy metals: II. Isotherm models. **Journal of Hazardous Materials,** v.182, p.842-847, 2010.

JIANG, L.; ZHOU, W.; LIU, D.; LIU T.; WANG, Z. Biosorption isotherm study of Cd2+, Pb2+ and Zn2+ biosorption onto marine bacterium Pseudoalteromonas sp. SCSE709-6 in multiple systems. **Journal of Molecular Liquids**, v.247, p.230–237, 2017.

KRISHNANI, K.K.; MENG, X.; CHRISTODOULATOS, C.; BODDU, V.M. Biosorption mechanism of nine different heavy metals onto biomatrix from rice husk. **Journal of Hazardous Materials**, v.153, p. 1222-1234, 2008.

KUMAR, P. S.; RAMALINGAM, S.; KIRUPHA, S.D.; MURUGESAN, A.; VIDHYADEVI, T.; SIVANESAN, S. Adsorption behavior of nickel(II) onto cashew nut shell: Equilibrium, thermodynamics, kinetics, mechanism and process design. **Chemical Engineering Journal**, v.167, p.122-131, 2011.

KUMAR, R.; SHARMA, R. K.; SINGH, A. P. Cellulose based grafted biosorbents – Journey from lignocellulose biomass totoxic metal ions sorption applications – A review. **Journal of Molecular Liquids**, v.232, p.62-93, 2017.

LAGERGREN, S.Y. **Zur Theorie der sogenannten Adsorção gelöster Stoffer** Kungliga Svenska Vetenskapsakad. Handlingar , v.24 , p. 1-39, 1898.
LARGITTE, L.; PASQUIER, R. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbono. **Chemical Engineering Research and Design**, v.109, p.495–504, 2016.

LEYVA-RAMOS, R.; LANDIN-RODRIGUEZ, L.E.; LEYVA-RAMOS, S.; MEDELLIN-CASTILLO, N.A. Modification of corncob with citric acid to enhance its capacity for adsorbing cadmium(II) from water solution. **Chemical Engineering Journal**, v.180, p.113–120, 2012.

LIMA, V. F.; MERÇON, F. Metais Pesados no Ensino de Química. **Química Nova na Escola**, v.33, n.4, 2011.

LITEFTI, K., FREIRE, MS, STITOU, M. Adsorção de um corante aniônico (vermelho do Congo) de soluções aquosas por casca de pinheiro. **Scientific Reports**, *v.*9, n.16530, 2019.

LIU, C.; NGO, H. H.; GUO, W.; TUNG, K.L. Optimal conditions for preparation of banana peels, sugarcane bagasse and watermelon rind in removing copper from water. **Bioresource Technology**, v.119, p.349–354, 2012.

LIU, Y.; LIU, Y.J. Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. **Separation and Purification Technology**, v.61, p.229-242, 2008.

LONG, J.; CHEN, D.; XIA, J.; LUO, D.; ZHENG, B.; CHEN, Y. Equilibrium and kinetics studies on biosorption of thallium (I) by dead biomass of Pseudomonas fluorescens. **Polish Journal of Environmental Studies**, v.26(4), p.1591-1598, 2017.

LONG, J.; GAO, X.; SU, M.; LI, H.; CHEN, D.; ZHOU, S. Performance and mechanism of biosorption of nickel (II) from aqueous solutions by nonliving Streptomuces roseorubens SY. **Colloids and Surfaces A**: Physicochemical and Engineering Aspects, v.548, p.125-133, 2018.

MALAMIS, S.; KATSOU, E. A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: Examination of process parameters, kinetics and isotherms. **Journal of Hazardous Materials**, v.252–253, p.428–461, 2013.

MARTEL-ESTRADA, S.A.; OLIVAS-ARMENDÁRIZ, I.; SANTOS-RODRÍGUEZ, E.; MARTÍNEZ-PÉREZ, C.A.; GARCÍA-CASILLAS, P.E.; HERNÁNDEZ-PAZ, J.; RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ, C.A.; CHAPA-GONZÁLEZ, C. Evaluation of in vitro bioactivity of Chitosan/Mimosa tenuiflora composites. **Materials Letters**, v.119, p.146–149, 2014.

MARTEL-ESTRADA, S.A.; RODRÍGUEZ-ESPINOZA, B.; SANTOS-RODRÍGUEZ, E.; JIMÉNEZ-VEJA, F.; GARCÍA-CASILLAS, P.E.; MARTÍNEZ-PÉREZ, C.A.; ARMENDÁRIZ, I.O. Biocompatibility of chitosan/Mimosa tenuiflora scaffolds for tissue engineering. **Journal of Alloys and Compounds**, v.643, p.S119–S123, 2015.

McBRIDE, M.B. **Environmental chemistry of soils**. 406p. New York, Oxford University Press, 1994.

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

MEENA, A.K.; MISHRA, G.K.; RAI, P.K. ; RAJAGOPAL, C.; NAGAR, P.N. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent. **Journal of Hazardous Materials**, v.B122, p.161–170, 2005.

MICHALAK, I., CHOJNACKA, K., KROWIAK, A.W. State of the art for the biosorption process—a review. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v.170(5), p.1389(28), 2013.

MIMURA, A.M.S.; VIEIRA, T.V.A.; MARTELLI, P.B.; GORGULHO, H.F. Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons Cu2+, Al3+, Ni2+ e Zn2+. **Quimica Nova**, v.33, n.6, p.1279-1284, 2010.

MOREIRA, S.A.; SOUSA, F.W.; OLIVEIRA, A.G.; NASCIMENTO, R.F.; BRITO, E.S. Remoção de metais de solução aquosa usando bagaço de caju. **Química Nova**, v.32, n.7, p.1717-1722, 2009.

NADERI, P.; SHIRANI, M.; SEMNANI, A.; GOLI, A. Efficient removal of crystal violet from aqueous solutions with Centaurea stem as a novel biodegradable bioadsorbent using response surface methodology and simulated annealing: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. **Ecotoxicology and Environmental Safety,** v.163, p.372–381, 2018.

NASCIMENTO, J. M.; SANTOS, J. J. S.; OLIVEIRA, J. D. Uso da serragem de madeira de Teca (Tectona grandis) modificada com ácido cítrico na biossorção de íons Cd (II) e Pb (II). **Ambiência - Revista do Setor de Ciências Agrárias e Ambientais**, v.12, n.4, 2016.

NASCIMENTO, J.M.; OLIVEIRA, J.D. Caracterização das biomassas serragem de madeira teca (*Tectona granis*), casca de pequi (*Caryocar brasiliense Camb*) e orelha de pau (*Pycnoporus sanguineus)* pelo efeito do ponto de carga zero. **Revista Virtual de Química**, v.9, n.3, 2017.

NASCIMENTO, R. F. et al. **Uso de bioadsorventes lignocelulósicos na remoção de poluentes de efluentes aquosos**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NERIS, J.B.; LUZARDO, F.H.M. ; SANTOS, P.F.; ALMEIDA, O.N.; VELASCO, F.G. Evaluation of single and tri-element adsorption of Pb2+, Ni2+ and Zn2+ ions in aqueous solution on modified water hyacinth (Eichhornia crassipes) fibers. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.7, p. 102885, 2019.

NEVES, M. S. **Estudo fitoquímico e avaliação da atividade anticolinesterásica de extratos da casca da raiz da Mimosa tenuiflora (Willd.) Poiret**. 2015. 95p. Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Feira De Santana, 2015.

NGUYEN, T.A.; NGO, H.H.; GUO, W.S.; ZHANG, J.; LIANG, S.; YUE, Q.Y.; LI, Q.; NGUYEN, T.V. Applicability of agricultural waste and by-products for adsorptive removal of heavy metals from wastewater. **Bioresource Technology**, v.148, p.574-585, 2013.

OFOMAJA, A.E.; NAIDDO, E.B.; MODISE, S.J. Dynamic studies and pseudo-second order modeling of copper (II) biosorption onto pine cone powder. **Desalination**, v.251, p.112-122, 2010.

OTTO, M.; WEGSCHEIDER,W. Spectrophotometric Multicomponent Analysis Applied to Trace Metal Determinations. **Analytical Chemistry**, v.57, p.63-69, 1985.

PARADELO, R.; CONDE-CID, M.; ARIAS-ESTEVEZ, M.; NOVOA-MUNOZ, J.C.; ALVAREZ-RODRÍGUEZ, E.; FERNANDEZ-SANJURJO, M.J.; NÚNEZ-DELGADO, A. Removal of anionic pollutants by pine bark is influenced by the mechanism of retention. **Chemosphere**, v.167, p.139-145, 2017.

PAVIA, D.L., LAMPMAN, G.M., KRIZ, G.S., VYVYAN, J.R.. **Introdução à Espectroscopia**. Cengage Learning, 2010.

PENG,W.; WANG, L.; OHKOSHI, M.; ZHANG, M. Separation of hemicelluloses from eucalyptus species: investigating the residue after alkaline treatment. **Cellulose chemistry and technology**, v.49(9-10), p.757-764, 2015.

PESSÔA, N.T. **Avaliação do uso de adsorventes preparados a partir da casca de amendoim para adsorção de cádmio e níquel**. Dissertação de mestrado – Universidade Federal de Pernambuco, 2017.

PIERANGELI, M.A.; GUILHERME, L.R.G.; CURI, N.; SILVA, M.L.N.; OLIVEIRA, L.R.; LIMA, J.M. Efeito do pH na adsorção-dessorção de chumbo em latossolos brasileiros. **Revista Brasileira Ciência do Solo**, v.25, p.269-277, 2001.

QIU, H.; LU, L.V.; PAN, B.; ZHANG, Q.; ZHANG, W.; ZHANG, Q. Critical review in adsorption kinetic models. **Journal of Zhejiang University-SCIENCE A**, v.10(5), p.716-724, 2009.

RANGABHASHIYAMA, S.; BALASUBRAMANIAN, P. Characteristics, performances, equilibrium and kinetic modeling aspects of heavy metal removal using algae. **Bioresource Technology Reports**, v.5, p.261–279, 2019.

REDDY, D. H. K.; YUN, Y.S. Spinel ferrite magnetic adsorbents: Alternative future materials for waterpurificat ion. **Coordination Chemistry Reviews**, v.315, p.90-111, 2016.

RIBEIRO, J.A.S. Cobre. **Balanço Mineral Brasileiro**, 2011.

RIVERA-ARCE, E.; GATTUSO, A,C, M.; ALVARADO, R.; ZARATE, E.; AGUERO, J.; FERIA, I.; LOZOYA, X. Pharmacognostical studies of the plant drug Mimosae tenuiflorae córtex. **Journal of Ethnopharmacology**, v.113, p.400–408, 2007b.

ROCKER, C.; CAETANO, J.; GONÇALVES JUNIOR, A.C.; MEES, J.B.R.; DRAGUNSKI,D.C. Biossorção de íons Cr (III) a partir de soluções aquosas sintéticas e efluentes de curtume, utilizando os macrófitos Pistia stratiotes. **Eng. Sanit. Ambiente**, v. 24, n. 2, p. 335-346, abr. 2019.

RODRIGUES, M. A.; SILVA, P.P.; GUERRA, W. Elemento Químico: Cobre. **Química Nova na Escola,** v.34, n.3, p.161-162, 2012.

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

SAHMOUNE, M.N. Performance of Streptomyces rimosus biomass in biosorption of heavy metals from aqueous solutions. **Microchemical Journal**,v.141, p.87–95, 2018.

SALAZAR-RABAGO, J.J.; LEYVA-RAMOS, R. Novel biosorbent with high adsorption capacity prepared by chemical modification of white pine (Pinus durangensis) sawdust. Adsorption of Pb(II) from aqueous solutions. **Journal of Environmental Management**, v.169, p.303-312, 2016.

SALEEM, N.; BHATTI, H. Adsorptive removal and recovery of U(VI) by citrus waste biomass. **Bioresources**, v.6, p.2522-2538, 2011.

SANTOS, A.N. dos. **Desenvolvimento de um coagulante orgânico catiônico preparado com extrato de Mimosa tenuiflora para tratamento de água**. 2017.70p. Dissertação de Mestrado-Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2017.

SANTOS, F. A.; QUEIRÓZ, J. H. DE; COLODETTE, J. L.; FERNANDES, S. A.; GUIMARÃES, V. M.; REZENDE, S.T. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, v.*35*(5), p.1004-1010, 2012.

SARANYA, K.; SUNDARAMANICKAM, A.; SHEKHAR, S.; MEENA, M.; SATHISHKUMAR, R.S.; BALASUBRAMANIAN, T. Biosorption of multi-heavy metals by coral associated phosphate solubilising bacteria Cronobacter muytjensii KSCAS2. **Journal of Environmental Management,** v.222, p.396-401, 2018.

SEGOVIA-SANDOVAL, S.J.; OCAMPO-PÉREZ, R.; BERBER-MENDOZA, M.S.; LEYVA-RAMOS, R.; JACOBO-AZUARAC, A.; MEDELLÍN-CASTILLO, N.A. Walnut shell treated with citric acid and its application as biosorbent in the removal of Zn(II). **Journal of Water Process Engineering**, v.25, p.45-53, 2018.

SENGIL, I.A.; OZACAR, M. Biosorption of Cu (II) from aqueosus solutions by mimosa tannin gel. **Journal of Hazardous Materials**, v.157, p. 277-285, 2008.

SHIN, W.S.; KIM, Y.K. Biosorption characteristics of heavy metals (Ni2+, Zn2+, Cd2+, Pb2+) from aqueous solution by *Hizikia fusiformis*. **Environ Earth Sci**, v.71, p.4107–4114, 2014.

SHUKLA, S.R.; PAI, R.S. Adsorption of Cu(II), Ni(II) and Zn(II) on dye loaded groundnut shells and sawdust. **Separation and Purification Technology**, v.43, p.1-8, 2005.

SILVA, C. S. **Introdução ao Níquel**. In: Balanço mineral brasileiro, 2001.

SOUSA NETO, V.O.; RAULINO, G.S.C.; FREIRE, P.T.C.; ARAÚJO-SILVA, M.A.; NASCIMENTO, R.F. **Equilibrium and kinetic studies in adsorption of toxic metal ions for wastewater treatment**. Nova Science Publishers, cap.8, 2013.

SOUSA, F. W.; OLIVEIRA, A. G.; RIBEIRO, J. P.; ROSA, M. F.; KEUKELEIRE, D.; NASCIMENTO, R. F. Green coconut shells applied as adsorbent for removal of toxic metal ions using fixed-bed column technology. **Journal of Environmental Management**, v.91, p.1634-1640, 2010.

SPIRO, T.G.; STIGLIANI, W.M.; YAMAMOTO, S.M. **Química Ambiental**. São Paulo: Pearson Prentice-Hall, 2009.

TAN, X.; LIU, Y.; ZENG, G.; WANG, X.; HU, X.; GU, Y.; YANG, Z. Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. Chemosphere, v.125, p.70-85, 2015.

THUAN, T. V.; QUYNH, B. T. P.; NGUYEN, T. D.; HO, V. T. T.; BACH, L. G. Response surface methodology approach for optimization of Cu2+, Ni2+ and Pb2+ adsorption using KOH-activated carbon from banana peel. **Surfaces and Interfaces**, v.6, p.209-217, 2017.

TOLAZZI, N.; STEFFANI, E.; BARBOSA-COUTINHO, E.; SEVERO JÚNIOR, J.B.; PINTO, J.C.; SCHWAAB, M. Adsorption equilibrium models: Computation of confidence regions of parameter estimates. **Chemical Engineering Research and Design**, v.138, p.144-157, 2018.

TORAB-MOSTAEDI, M.; ASADOLLAHZADEH, M.; HEMMATI, A.; KHOSRAVI, A. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for biosorption of cádmium and nickel on grapefruit peel. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v.44, p.295-302, 2013.

UDDIN, M. K. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. **Chemical Engineering Journal,** v.308, p.438-462, 2017.

VALENCIA-GÓMEZ, L.E.; MARTEL-ESTRADA, S.A.; VARGAS-REQUENAC, C.; RIVERA-ARMENTA, J.L.; ALBA-BAENAA, N.; RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ, C.; OLIVAS-ARMENDÁRIZ, I. Chitosan/Mimosa tenuiflora films as potential cellular patch for skin regeneration. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.93, p.1217–1225, 2016.

VELAZQUEZ-JIMENEZ, L.H.; PAVLICK,A.; RANGEL-MENDES, J.R. Chemical characterization of raw and treated agave bagasse and its potencial as adsorbent of metal cátions from water. **Industrial Crops & Products**, v.43, p.200-206, 2013.

VIJAYARAGHAVAN, K. ; BALASUBRAMANIAN, R. Is biosorption suitable for decontamination of metal-bearing wastewaters? A critical review on the state of the art of biosorption processes and future directions. **Journal of Environmental Management**, v.160, p.283-296, 2015.

VINODH, R.; PADMAVATHI, R.; SANGEETHA, D. Separation of heavy metals from water samples using anion exchange polymersby adsorption process. **Desalination**, v.267(2), p.267-276, 2011.

WANG, J.Y.; CUI, H.; CUI, C.W.; XING, D.F. Biosorption of copper(II) from aqueous solutions by Aspergillus niger-treated rice straw. **Ecological Engineering**, v.95, p.793-799, 2016.

WANG, P.; DU, M.; ZHU, H.; BAO, S.; YANG, T.; ZOU, M. Structure regulation of silica nanotubes and their adsorption behaviors for heavy metal ions: pH effect, kinetics, isotherms and mechanism. **Journal of Hazardous Materials**, v.286, p.533–544, 2015.

WEBER, W.J.; MORRIS, J.C. Kinectics of adsorption on carbono from solution**. Journal of the Sanitary Engineering Division**, v.89, p.31-60, 1963.

WITEK-KROWIAK, A. Analysis of temperature-dependent biosorption of Cu2+ ions on sunflower hulls: Kinetics, equilibrium and mechanism of the process. **Chemical Engineering Journal,** v.192, p.13-20, 2012.

YANG, F.; ZHAO, M.; ZHENG, B.; XIAO, D.; WU, L.; GUO, Y. Influence of pH on the Fluorescence Properties of Graphene Quantum Dots Using Ozonation Pre-oxide Hydrothermal Synthesis. Electronic Supplementary Material (ESI). **Journal of Materials Chemistry**, The Royal Society of Chemistry, 2012.

ZAZYCKI, M. A.; TANABE, E. H.; BERTUOL, D. A.; DOTTO, G. L. Adsorption of valuable metals from leachates of mobile phone wastes using biopolymers and activated carbon. **Journal of Environmental Management**, v.188, p.18-25, 2017.

ZELDOWITSCH, J. Über Den mechanismus Der katalytischen oxydation Von CO an MnO2. **Acta Physicochemical**, v.1, p.449-464, 1934.

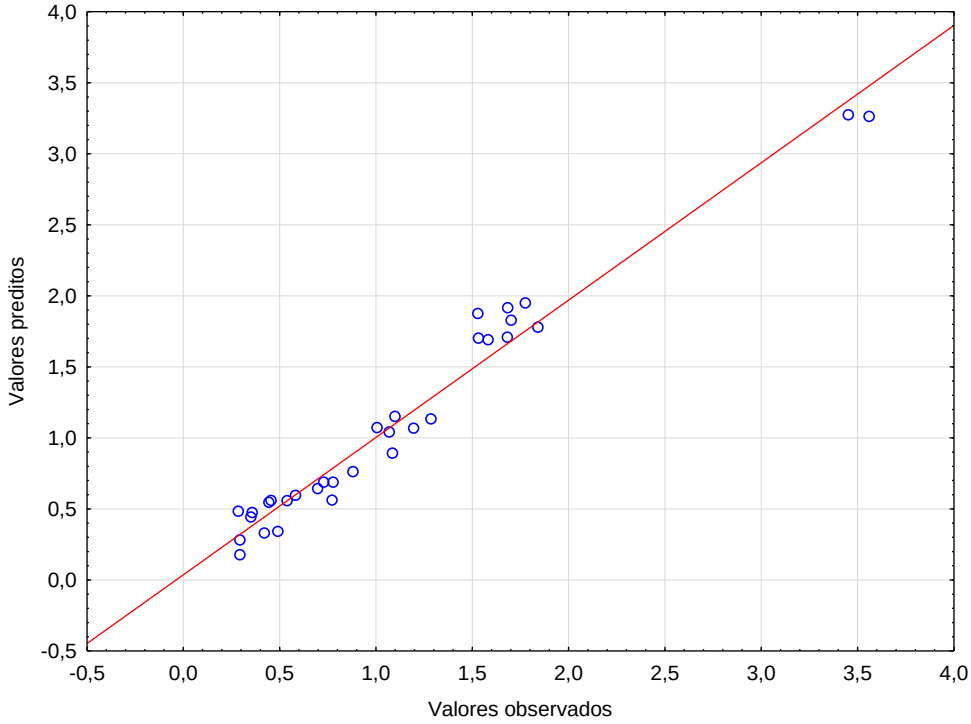
ZHANG, L.; ZENG, Y. CHENG, Z. Removal of heavy metal ions using chitosan and modified chitosan: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v.214, p.175-191, 2016.

ZHU, C.S.; WANG, L.P.; CHEN, W. Removal of Cu(II) from aqueous solution by agricultural by product: peanut hull. **Journal Hazard Mater**, v.168, v.739-746, 2009.

ZORODDU, M. A.; AASETH, J.; CRISPONI, G.; MEDICI, S.; PEANA, M.; NURCHI, V. M. The essential metals for humans: a brief overview. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v.195, p.120-129, 2019.

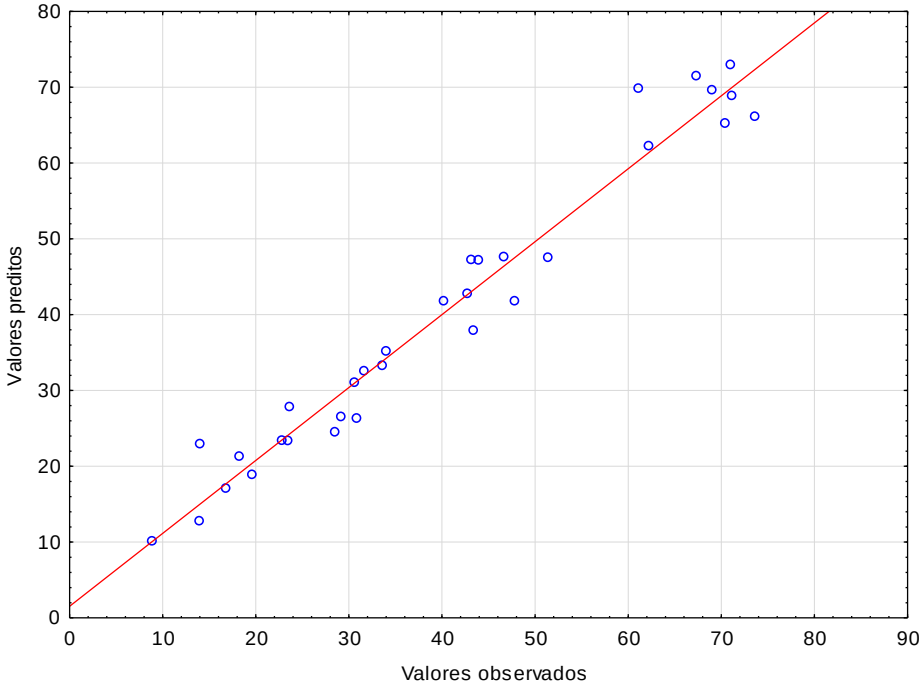
APÊNDICE A – GRÁFICOS PARA AVALIAÇÃO DO PLANEJAMENTO

Figura 1 – Valores previsto vs observados do planejamento fatorial completo 2^5 para resposta (q).



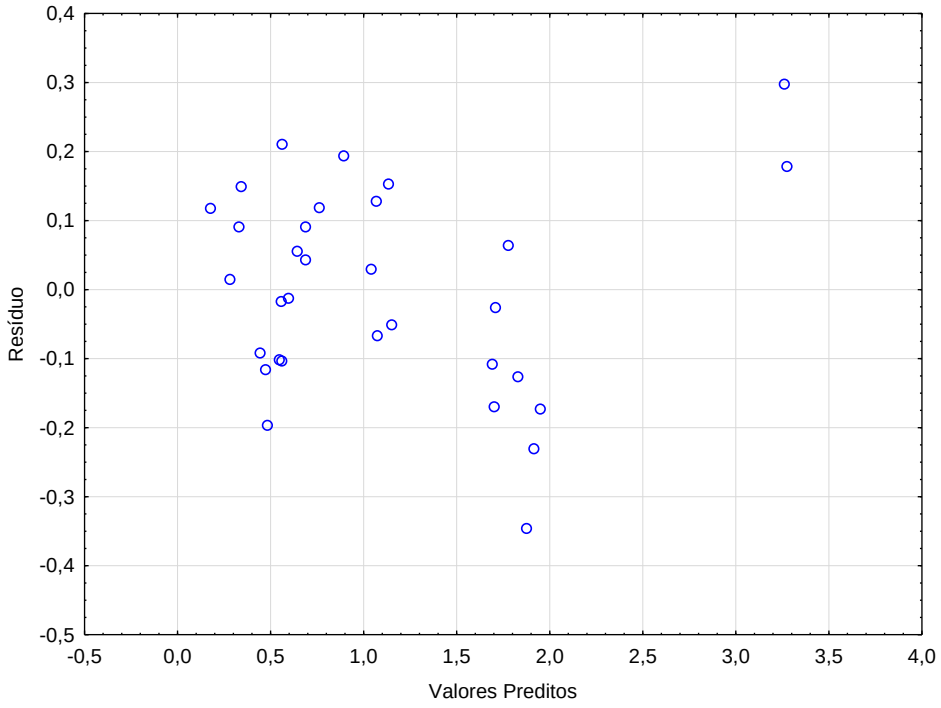
Fonte: Elaborada pela autora, 2020.

Figura 2 – Valores previsto vs observados do planejamento fatorial completo 2^5 para resposta (%Red).



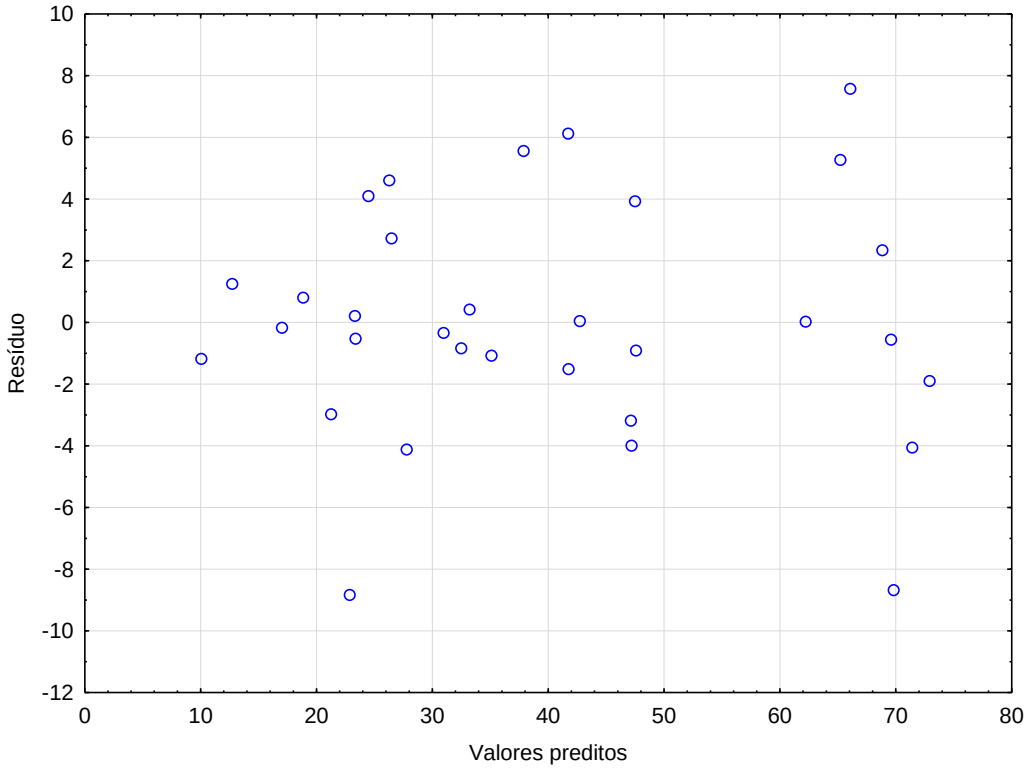
Fonte: Elaborada pela autora, 2020.

Figura 3 – Valores previsto vs resíduo do planejamento fatorial completo 2^5 para resposta (q).



Fonte: Elaborada pela autora, 2020.

Figura 4 – Valores previsto vs resíduo do planejamento fatorial completo 2^5 para resposta (%Red).



Fonte: Elaborada pela autora, 2020.

APÊNDICE B – TABELAS COM OS TESTES F DO ESTUDO DE CINÉTICA

Tabela 1 – Teste F dos modelos cinéticos do estudo de biossorção da casca de *Mimosa tenuiflora* ácida para o cobre.

Modelo	F (calculado)	F (tabelado)	Teste F
Pseudo Primeira ordem	3453,7970	3,98	867,7882
Pseudo Segunda ordem	30274,0198	3,98	7606,5326
Elovich	9401,30016	3,98	2362,1357
Weber Morris	42,72795	3,98	10,7356

Fonte: Elaborada pela autora, 2020.

Tabela 2 – Teste F dos modelos cinéticos do estudo de biossorção da casca de *Mimosa tenuiflora* básica para o cobre.

Modelo	F (calculado)	F (tabelado)	Teste F
Pseudo Primeira ordem	7647,6684	3,98	1921,5247
Pseudo Segunda ordem	48909,7675	3,98	12288,8863
Elovich	20987,2365	3,98	5273,175
Weber Morris	17,7194	3,98	4,4521

Fonte: Elaborada pela autora, 2020.

Tabela 3 – Teste F dos modelos cinéticos do estudo de biossorção da casca de *Mimosa tenuiflora* ácida para o níquel.

Modelo	F (calculado)	F (tabelado)	Teste F
Pseudo Primeira ordem	2561,8302	3,98	643,6759
Pseudo Segunda ordem	4622,1387	3,98	1161,3413
Elovich	5088,8608	3,98	1278,6082
Weber Morris	345,0924	3,98	86,7066

Fonte: Elaborada pela autora, 2020.

Tabela 4 – Teste F dos modelos cinéticos do estudo de biossorção da casca de *Mimosa tenuiflora* básica para o níquel.

Modelo	F (calculado)	F (tabelado)	Teste F
Pseudo Primeira ordem	14820,3599	3,98	3723,7985
Pseudo Segunda ordem	43983,6961	3,98	11051,1799
Elovich	9610,7250	3,98	2414,7550
Weber Morris	16,74732	3,98	4,2078

Fonte: Elaborada pela autora, 2020.

APÊNDICE C – TABELAS COM OS TESTES F DAS ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO

Tabela 1 – Teste F das isotermas de equilíbrio de biossorção da casca de *Mimosa tenuiflora* ácida para o cobre.

Modelo	F (calculado)	F (tabelado)	Teste F
Freundlich	36,7322	3,63	10,1191
Langmuir	11109,7979	3,63	3060,5503
Sips	6943,6194	3,29	2110,5226
Temkin	996,3623	3,63	274,4799

Fonte: Elaborada pela autora, 2020.

Tabela 2 – Teste F das isotermas de equilíbrio de biossorção da casca de *Mimosa tenuiflora* básica para o cobre.

Modelo	F (calculado)	F (tabelado)	Teste F
Freundlich	41,0617	3,55	11,5667
Langmuir	3411,8514	3,55	961,0849
Sips	2148,2027	3,20	671,3133
Temkin	1266,0844	3,55	356,6434

Fonte: Elaborada pela autora, 2020.

Tabela 3 – Teste F das isotermas de equilíbrio de biossorção da casca de *Mimosa tenuiflora* ácida para o níquel.

Modelo	F (calculado)	F (tabelado)	Teste F
Freundlich	53,5431	3,98	13,4530
Langmuir	3144,8452	3,98	790,1621
Sips	1905,9630	3,71	513,7366
Temkin	1716,8213	3,98	431,3621

Fonte: Elaborada pela autora, 2020.

Tabela 4 – Teste F das isotermas de equilíbrio de biossorção da casca de *Mimosa tenuiflora* básica para o níquel.

Modelo	F (calculado)	F (tabelado)	Teste F
Freundlich	22,0629	3,74	5,8991
Langmuir	3370,1273	3,74	901,1035
Sips	2086,2702	3,41	611,8094
Temkin	1464,7200	3,74	391,6363

Fonte: Elaborada pela autora, 2020.