

Estudo dos fatores influentes no processo de biossorção em batelada de Fe³⁺, Ni²⁺ e Cd²⁺ utilizando bioadsorvente derivado da *Pachira aquatica* Aubl.

Study of influencing factors in the process of biosorption in batches of Fe³⁺, Ni²⁺ and Cd²⁺ using bioadsorbent derived from *Pachira aquatica* Aubl.

Estudio de factores influyentes en el proceso de biosorción en lotes de Fe³⁺, Ni²⁺ y Cd²⁺ utilizando bioadsorbentes derivados de *Pachira aquatica* Aubl.

Recebido: 07/09/2021 | Revisado: 12/09/2021 | Aceito: 14/09/2021 | Publicado: 16/09/2021

Talita Lorena da Silva do Nascimento

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8103-4047>
Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brasil
E-mail: talitalorenasn@gmail.com

Karine Fonseca Soares de Oliveira

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4895-0887>
Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brasil
E-mail: karine_953@hotmail.com

Joemil Oliveira de Deus Junior

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5633-1808>
Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brasil
E-mail: joemiljunior@gmail.com

Dulce Maria de Araújo Melo

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9845-2360>
Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brasil
E-mail: daraujomelo@gmail.com

Alexandre Santos Pimenta

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2134-2080>
Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brasil
E-mail: alexandre_spimenta@hotmail.com

Marcos Antônio de Freitas Melo

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3697-2859>
Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brasil
E-mail: mafm.ufrn@gmail.com

Renata Martins Braga

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6232-0945>
Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brasil
E-mail: renatabraga.r@gmail.com

Resumo

Materiais lignocelulósicos vem sendo estudados como possíveis adsorventes aplicados no tratamento de efluentes contendo íons metálicos. Um exemplo de material é a casca da *Pachira aquatica* que possui características favoráveis para o processo de biossorção. O presente estudo visou contribuir para os estudos de biossorção utilizando a Pachira aquática Aubl., investigando os fatores influentes no processo biossorção de Fe³⁺, Ni²⁺ e Cd²⁺ através do planejamento experimental. Foi utilizado o planejamento fatorial completo com três pontos centrais, utilizando quatro fatores com dois níveis cada (superior e inferior), totalizando 19 experimentos (2⁴+3). O início dos experimentos se deu a partir da preparação do material bioadsorvente e das soluções metálicas, seguida da aplicação destes em ensaios de biossorção em batelada com variação dos fatores temperatura, pH, massa de bioadsorvente e concentração de adsorbato. Ao final dos ensaios obteve-se resultados satisfatórios para remoção dos íons metálicos principalmente quando os fatores pH, massa de bioadsorvente e concentração de adsorbato estavam em seus níveis superiores. O fator temperatura mostrou-se não significativo para adsorção de Fe³⁺ e Cd²⁺ e pouco significativo para Ni²⁺. Dessa forma a utilização do nível inferior de temperatura (30 °C) torna-se adequado, pois promovem processos mais econômicos. Utilizando os fatores em seus valores ótimos ($m_b=0,5\text{g}$ e $c_a=70\text{mg/L}$) houve remoção de 100%, 99% e 100% de Fe³⁺, Ni²⁺ e Cd²⁺, respectivamente. Concluiu-se a partir dos resultados obtidos que o carvão vegetal produzido a partir da *Pachira aquatica* é eficiente para biossorção de Fe³⁺, Ni²⁺ e Cd²⁺.

Palavras-chave: Monguba; Planejamento experimental; Adsorção; Íons metálicos; Biossorção em batelada.

Abstract

Lignocellulosic materials have been studied as possible adsorbents applied in the treatment of effluents containing metallic ions. An example of a material is the *Pachira aquatica*'s peel, which has favorable characteristics for the

biosorption process. The present study aimed to contribute to biosorption studies using the *Pachira* aquatic, investigating the influencing factors in the biosorption process of Fe^{3+} , Ni^{2+} and Cd^{2+} through experimental planning. It was used the complete factorial design with three central points, using four factors with two levels each (upper and lower), totaling 19 experiments (2^4+3). The beginning of the experiments started with the preparation of the bioadsorbent material and metallic solutions, followed by their application in batch biosorption tests with variation of the factors temperature, pH, mass of bioadsorbent and concentration of adsorbate. At the end of the tests, satisfactory results were obtained for the removal of metallic ions, especially when the factors pH, mass of bioadsorbent and adsorbate concentration were at their highest levels. The temperature factor was not significant for Fe^{3+} and Cd^{2+} adsorption and little significant for Ni^{2+} . Thus, the use of the lower temperature level (30°C), because promote more economical processes. Using the factors in their optimal values ($m_b=0,5\text{g}$ e $c_a=70\text{mg/L}$), there was removal of 100%, 99% and 100% of Fe^{3+} , Ni^{2+} and Cd^{2+} , respectively. It was concluded from the results obtained that charcoal produced from *Pachira aquatica* it is efficient for Fe^{3+} , Ni^{2+} and Cd^{2+} biosorption.

Keywords: Monguba; Experimental design; Adsorption; Metal ions; Batch biosorption.

Resumen

Se han estudiado los materiales lignocelulósicos como posibles adsorbentes en el tratamiento de efluentes que contienen iones metálicos. Un ejemplo de material es la corteza de *Pachira aquatica*, que tiene características favorables para el proceso de biosorción. El presente estudio tuvo como objetivo contribuir a los estudios de biosorción utilizando el *Aquatic Pachira*, investigando los factores que influyen en el proceso de biosorción de Fe^{3+} , Ni^{2+} y Cd^{2+} através de la planificación experimental. Fue utilizado el diseño factorial completo con tres puntos centrales, utilizando cuatro factores con dos niveles cada uno, totalizando 19 experimentos (2^4+3). Lo experimento se inició con la preparación del material bioadsorbente y soluciones metálicas, seguido de su aplicación en pruebas de biosorción por lotes con variación de los factores temperatura, pH, masa de bioadsorbente y concentración de adsorbato. Al final de las pruebas, se obtuvieron resultados satisfactorios para la remoción de iones metálicos, especialmente cuando los factores pH, masa bioadsorbente y concentración de adsorbato se encontraban en sus niveles más altos. El factor de temperatura no fue significativo para la adsorción de Fe^{3+} y Cd^{2+} y poco significativo para Ni^{2+} . Así, resulta adecuado el uso de un nivel de temperatura más bajo (30°C), porque promueven procesos más económicos. Usando los factores en sus valores óptimos ($m_b=0,5\text{g}$ e $c_a=70\text{mg/L}$), hubo remoción del 100%, 99% y 100% de Fe^{3+} , Ni^{2+} y Cd^{2+} , respectivamente. De los resultados obtenidos se concluyó que el carbón vegetal producido a partir de *Pachira aquatica* es eficiente para la biosorción de Fe^{3+} , Ni^{2+} y Cd^{2+} .

Palabras clave: Monguba; Diseño experimental; Adsorción; Íones metálicos; Biosorción por lotes.

1. Introdução

O desenvolvimento industrial, atrelado a utilização de metais pesados como matéria prima, torna-se um agravante para poluição aquática quando há o descarte inadequado dos efluentes gerados em suas atividades, e estes apresentam concentrações de metais pesados acima do permitido pela legislação. Essa realidade torna-se um fator de risco para saúde humana e do ecossistema devido à alta toxicidade, mesmo em baixas concentrações, não-biodegradabilidade e bioacumulação dos metais pesados (Batista et. al., 2020; Macedo et. al., 2020).

Dentre os metais pesados de preocupação no tratamento de efluentes e potabilidade da água incluem-se cobre, cromo, chumbo, zinco, ferro, níquel e cádmio (FU & Wang, 2011; Hodaifa et. al., 2013). As principais fontes desses metais são galvanoplastia, formulação de tintas, fundição, fabricação de ligas, pigmentos, mineração, metalúrgica, refino, uso fertilizante de fosfato de Cd-Ni na agricultura, entre outras. (Farooq et. al., 2010; Ventapane & Santos, 2021).

Visando proteger a saúde humana e dos ecossistemas, o Conselho Nacional de Meio Ambiente traz na Resolução CONAMA 430/11 restrições quanto às concentrações máximas de metais pesados permitidas nos efluentes para que estes sejam despejados nos corpos d'água. Para o enquadramento dos efluentes à legislação é necessário a realização de um tratamento eficiente para que haja a remoção dos contaminantes (Xavier et. al., 2021).

Técnicas como precipitação, coagulação, troca iônica, métodos eletroquímicos, ultrafiltração, separação por membrana e adsorção já estão em operação visando a remoção de íons metálicos. A adsorção, um dos métodos mais conhecidos para remoção de contaminantes resistentes a métodos de degradação biológica, é uma técnica eficiente para remoção de inorgânicos e de fácil operação, que consiste na separação do contaminante presente no fluido e seu acúmulo em outra superfície. Esse processo é influenciado por fatores como temperatura, pH, natureza do solvente propriedades e

concentração do adsorbato e características e quantidade de adsorvente ((Uddin, 2017; Nascimento et. al., 2020).

Embora a adsorção seja a técnica mais utilizada para remoção de íons metálicos em efluentes, o custo dos materiais empregados ainda é um fator limitante. Dentro desse cenário, a bioassorção surge como uma técnica que oferece o uso de biomassas como material alternativo e econômico, barateando o processo de adsorção (Anastopoulos & Kyzas, 2015; Michalack et. al., 2013).

A bioassorção é apresentada na literatura como um processo de alta eficiência, no qual o estado de equilíbrio de adsorção é alcançado muito rapidamente. O mecanismo de bioassorção geralmente envolve a ligação química entre grupos funcionais no bioadsorvente e os íons metálicos ou uma reação de troca iônica (Quintelas et. al., 2009). Além disso, como vantagens adicionais se tem o baixo custo operacional, a possibilidade de recuperação dos metais adsorvidos e a regeneração do bioadsorvente para a reutilização (Gupta et. al., 2015)

Vários tipos de biomassas, tais como: resíduos agrícolas, resíduos orgânicos de alimentos, algas, fungos, ervas daninhas, leveduras, bactérias etc. vêm sendo testados para a remoção de diversos íons metálicos de efluentes aquosos (Bădescu et. al., 2018). Pesquisas afirmam que materiais lignocelulósicos possuem características e componentes que contribuem para bioassorção de íons metálicos, sendo assim uma ótima alternativa para a remoção de íons metálicos em efluentes a partir da bioassorção (Qaiser et. al., 2007).

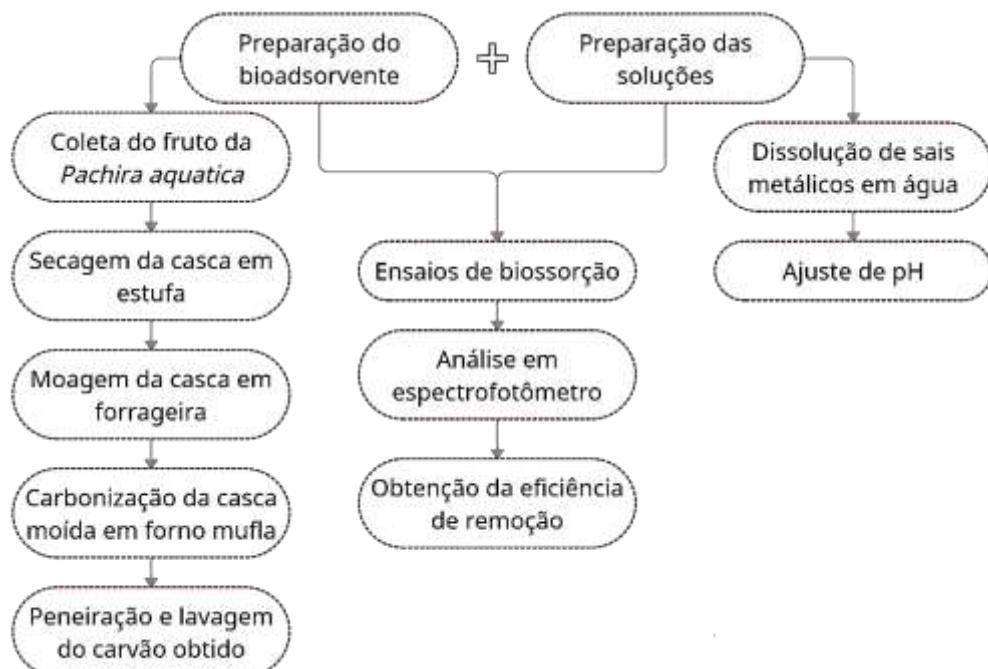
A *Pachira aquatica* Aubl., vulgarmente conhecida como monguba, munguba, castanheira-do-maranhão, castanheira e cacau-selvagem, é uma árvore lenhosa importante para restauração de solos degradados. (Silva et. al., 2015). Os frutos da *Pachira aquatica* são comestíveis, e suas sementes têm alto valor nutricional e potencial para serem aplicados na indústria alimentícia, farmacêutica e cosmética, porém ainda se investigam os potenciais usos para sua casca que ainda não tem aplicação definida (Camacho et. al., 2018; Costa & Altemio, 2021; Correia et. al.; 2022)

Santana et. al. (2016), Carvalho & Virgens (2018) e Júnior et. al. (2021) investigaram a aplicação da casca da *Pachira aquática* in natura, com tratamento alcalino e carbonizada, respectivamente, como bioadsorvente na bioassorção de íons metálicos e obtiveram resultados satisfatórios. Dessa forma, o presente trabalho pretendeu contribuir para os estudos de bioassorção utilizando a *Pachira aquática* Aubl., investigando os fatores influentes no processo bioassorção de Fe^{3+} , Ni^{2+} e Cd^{2+} através do planejamento experimental.

2. Metodologia

Avaliou-se a eficiência do bioadsorvente derivado da casca do fruto da *Paquira aquatica* no processo de bioassorção para remoção de íons metálicos (Fe^{3+} , Ni^{2+} e Cd^{2+}) de solução aquosa em diferentes condições de temperatura ($^{\circ}\text{C}$), pH, massa de bioadsorvente (g) e concentração de adsorbato (mg/L), seguindo as combinações do planejamento experimental. Para a realização dos ensaios foi-se utilizada a metodologia ilustrada na Figura 1.

Figura 1 – Fluxograma da metodologia geral da aplicação da casca do fruto da *Paquira aquatica* como bioadsorvente para remoção de íons metálicos através de um planejamento experimental.



Fonte: Autores (2021).

2.1 Preparação do bioadsorvente

Os frutos da *Pachira aquatica* foram coletados em árvores presentes no município de Natal – RN e após secagem em estufa a 100 °C, as cascas foram submetidas a moagem em forrageira, seguido da carbonização em forno mufla a 450 °C por 4 horas para obtenção do carvão vegetal. O carvão vegetal produzido, denominado neste estudo de CPA, foi peneirado e a fração correspondente a granulometria entre 0,3 e 1,0 mm foi lavada em água deionizada e utilizada como bioadsorvente no processo.

2.2 Preparação do adsorbato

Através da dissolução de sais metálicos $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Synth – 98%), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (VETEC - 97%) e $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Dinâmica - 99%) em água deionizada foi preparada uma solução estoque multielementar com concentração de 50mg/L Fe^{3+} , Ni^{2+} e Cd^{2+} . Em seguida a solução estoque de 50 mg/L foi diluída para obtenção das soluções de 10 e 30 mg/L. Para ajuste do pH foram utilizadas as soluções de NaOH (0,1 mol/L) e HCl (0,1 mol/L).

2.3 Planejamento experimental

O planejamento fatorial 2^4 foi desenvolvido com três pontos centrais conforme descrito em Neto *et. al.* (2001) através do Software STATISTICA 7.0. As variáveis independentes utilizadas no presente estudo foram:

1. Temperatura (T): Temperatura utilizada no processo de bioassorção em batelada;
2. pH: pH utilizado no processo de bioassorção em batelada;
3. Massa de bioadsorvente (mb): Quantidade total de bioadsorvente aplicado no processo de bioassorção em batelada;
4. Concentração de adsorbato (Ca): Concentração total de adsorbato contido na solução aquosa.

A quatro variáveis independentes tiveram 2 níveis cada, indicando a realização de 16 experimentos ($P_k = 2^4$). A parte central do planejamento foi realizada em triplicata, dessa forma o planejamento totalizou 19 ensaios experimentais.

A Tabela 1 apresenta os valores codificados e reais da etapa inicial do planejamento para cada nível de cada variável

independente.

Tabela 1 - Variáveis independentes e seus valores reais e codificados dos limites mínimo e máximo e do ponto central.

Valores codificados	Valores reais			
	Temperatura	pH	Massa de bioadsorvente	Massa de adsorbato
	T (°C)	pH	m _b (g)	C _a (mg/L)
-1	30	3	0,1	10
0	40	5	0,3	30
+1	50	7	0,5	50

Fonte: Autores (2021).

A Tabela 2 apresenta o número total de ensaios experimentais do planejamento fatorial 2⁴ com três pontos centrais, e seus valores codificados e reais.

Tabela 2 – Número total de ensaios do planejamento experimental fatorial 2⁴ com três pontos centrais e seus valores codificados e reais.

Tipos	Experimento	Valores codificados				Valores reais				
		Variáveis independentes				Variáveis independentes				
		T	pH	m _b	C _a	T	(°C)	m _b	C _a	
	1	-1	-1	-1	-1	=	30	3	0,1	10
	2	+1	-1	-1	-1	=	50	3	0,1	10
	3	-1	+1	-1	-1	=	30	7	0,1	10
	4	+1	+1	-1	-1	=	50	7	0,1	10
	5	-1	-1	+1	-1	=	30	3	0,5	10
	6	+1	-1	+1	-1	=	50	3	0,5	10
	7	-1	+1	+1	-1	=	30	7	0,5	10
Planejamento	8	+1	+1	+1	-1	=	50	7	0,5	10
fatorial	9	-1	-1	-1	+1	=	30	3	0,1	50
	10	+1	-1	-1	+1	=	50	3	0,1	50
	11	-1	+1	-1	+1	=	30	7	0,1	50
	12	+1	+1	-1	+1	=	50	7	0,1	50
	13	-1	-1	+1	+1	=	30	3	0,5	50
	14	+1	-1	+1	+1	=	50	3	0,5	50
	15	-1	+1	+1	+1	=	30	7	0,5	50
	16	+1	+1	+1	+1	=	50	7	0,5	50
Planejamento	17	0	0	0	0	=	40	5	0,3	30
central	18	0	0	0	0	=	40	5	0,3	30
	19	0	0	0	0	=	40	5	0,3	30

Fonte: Autores (2021).

2.4 Ensaio de bioassorção

Os ensaios de bioassorção ocorreram em batelada através da utilização de frasco de Erlenmeyer de 125mL contendo 25 mL da solução multielementar (Fe^{3+} , Ni^{2+} e Cd^{2+}) e a massa de bioadsorvente (CPA) que foram vedados e colocados na incubadora com agitação orbital TE-420 da Tecnal sob condições constantes de agitação (150 rpm) e temperatura (30, 40 ou 50 °C de acordo com o planejamento experimental).

2.5 Determinação da concentração dos metais

A determinação residual dos íons metálicos após o processo de bioassorção foi realizada através do espectrofotômetro de absorção atômica (EAA) da marca Shimadzu e modelo AA_6300 com atomização por chama. Os padrões utilizados nas curvas de calibração, comprimentos de onda de ressonância e os gases utilizados na chama estão explicitados na Tabela 3.

Tabela 3 – Condições operacionais do espectrofotômetro de absorção atômica.

Padrão (1000 mg/L)	Comprimento de onda λ (nm)	Tipo de chama
Fe^{3+}	248,3	Ar/Acetileno
Ni^{2+}	232,0	Ar/Acetileno
Cd^{2+}	228,8	Ar/Acetileno

Fonte: Autores (2021).

2.6 Obtenção da variável resposta

A variável resposta que se pretende obter no presente estudo é a eficiência de remoção de íons metálicos (adsorbato) através do processo de bioassorção utilizando o CPA. Para obtenção deste parâmetro, foi-se utilizado os valores iniciais e finais de íons metálicos na solução aquosa, obtidos segundo as análises da solução antes e após o tratamento, respectivamente.

A Equação 01 descreve a eficiência de remoção de íons metálicos.

$$\eta = \frac{C_{ai} - C_{af}}{C_{ai}} * 100 \quad \text{Eq 01}$$

No qual: η = Eficiência de remoção de íons metálicos (%); C_{ai} = Concentração inicial de adsorbato (mg/L); C_{af} = Concentração final de adsorbato (mg/L).

3. Resultados e Discussão

A análise estatística realizada por meio do software STATISTICA demonstrou que todas as variáveis independentes tiveram efeitos significativos no processo de bioassorção do Ni^{2+} , porém para Fe^{3+} e Cd^{2+} a temperatura foi não significativa. Esses resultados, tal como as significâncias das interações entre os fatores, podem ser vistos na Tabela 4 em que os resultados **não significativos** são apresentados **em negrito**.

Tabela 4 – Efeito dos fatores T, pH, m_b e C_a e suas interações na utilização do CPA no processo de biossorção para remoção de íons metálicos (Fe³⁺, Ni²⁺ e Cd²⁺).

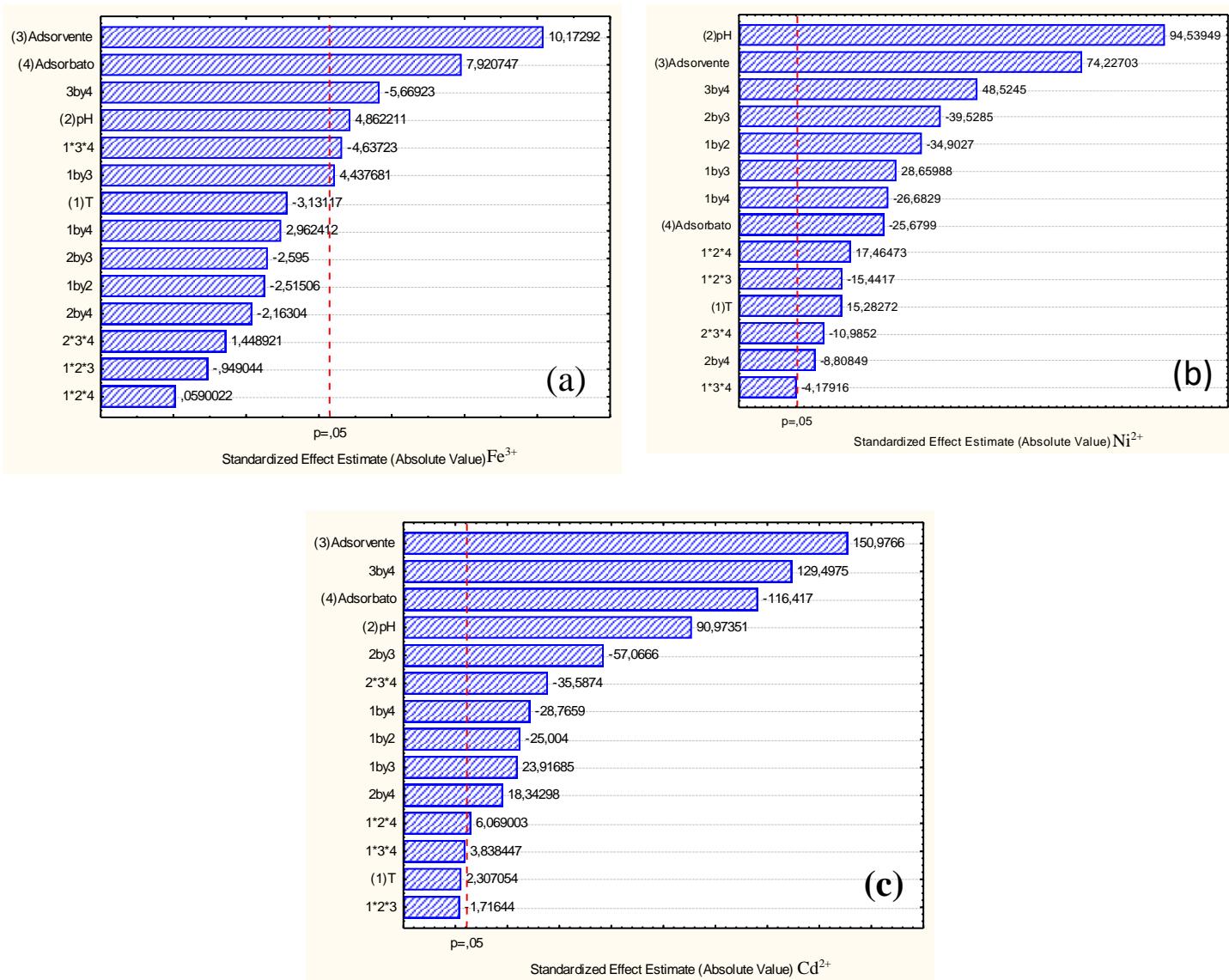
Íon	Fator	Efeito	Erro	P	R ²
Fe ³⁺	Interseção	0,804544	0,013053	0,000263	0,9801
	(1) T	-0,089078	0,028449	0,088644	
	(2) pH	0,138324	0,028449	0,039792	
	(3) Bioadsorvente	0,289407	0,028449	0,009525	
	(4) Adsorbato	0,225336	0,028449	0,015568	
	1 por 2	-0,071550	0,028449	0,128349	
	1 por 3	0,126247	0,028449	0,047212	
	1 por 4	0,084277	0,028449	0,097559	
	2 por 3	-0,073825	0,028449	0,121928	
	2 por 4	-0,061536	0,028449	0,163016	
	3 por 4	-0,161283	0,028449	0,029733	
	1*2*3	-0,026999	0,028449	0,442768	
Ni ²⁺	1*2*4	0,001679	0,028449	0,958315	0,9251
	1*3*4	-0,131924	0,028449	0,043492	
	2*3*4	0,041220	0,028449	0,284374	
	Interseção	0,808026	0,001401	0,000003	
	(1) T	0,046660	0,003053	0,004254	
	(2) pH	0,288638	0,003053	0,000112	
	(3) Bioadsorvente	0,226622	0,003053	0,000181	
	(4) Adsorbato	-0,078403	0,003053	0,001513	
	1 por 2	-0,106561	0,003053	0,000820	
	1 por 3	0,087501	0,003053	0,001215	
	1 por 4	-0,081465	0,003053	0,001402	
Cd ²⁺	2 por 3	-0,120685	0,003053	0,000639	0,93811
	2 por 4	-0,026893	0,003053	0,012644	
	3 por 4	0,148150	0,003053	0,000424	
	1*2*3	-0,047145	0,003053	0,004168	
	1*2*4	0,053322	0,003053	0,003262	
	1*3*4	-0,012759	0,003053	0,052765	
	2*3*4	-0,033539	0,003053	0,008185	
	Interseção	0,905408	0,000531	0,000000	
	(1) T	0,002671	0,001158	0,147434	
	(2) pH	0,105336	0,001158	0,000121	
	(3) Bioadsorvente	0,174812	0,001158	0,000044	
Cd ²⁺	(4) Adsorbato	-0,134796	0,001158	0,000074	0,93811
	1 por 2	-0,028951	0,001158	0,001596	
	1 por 3	0,027693	0,001158	0,001744	
	1 por 4	-0,033307	0,001158	0,001206	
	2 por 3	-0,066076	0,001158	0,000307	
	2 por 4	0,021239	0,001158	0,002959	
	3 por 4	0,149942	0,001158	0,000060	

1*2*3	-0,001987	0,001158	0,228219
1*2*4	0,007027	0,001158	0,026092
1*3*4	0,004444	0,001158	0,061661
2*3*4	-0,041206	0,001158	0,000789

Fonte: Autores (2021).

A Figura 2 exibe os diagramas de Pareto para significância estatística a um limite de confiança de 95%, no qual é possível visualizar graficamente a significância dos fatores e das interações entre eles na remoção dos metais através da linha que separa os efeitos estatisticamente significativos dos não significativos.

Figura 2 – Diagrama de Pareto para (a) Fe³⁺, (b) Ni²⁺ e (c) Cd²⁺



Fonte: Autores (2021).

Pode- se afirmar com 95% de confiança que os fatores de maior influência na remoção dos íons metálicos foi a massa de bioadsorvente para Fe³⁺ e Cd²⁺, e pH para Ni²⁺. Para o Fe³⁺, a temperatura só foi significativa na interação com o

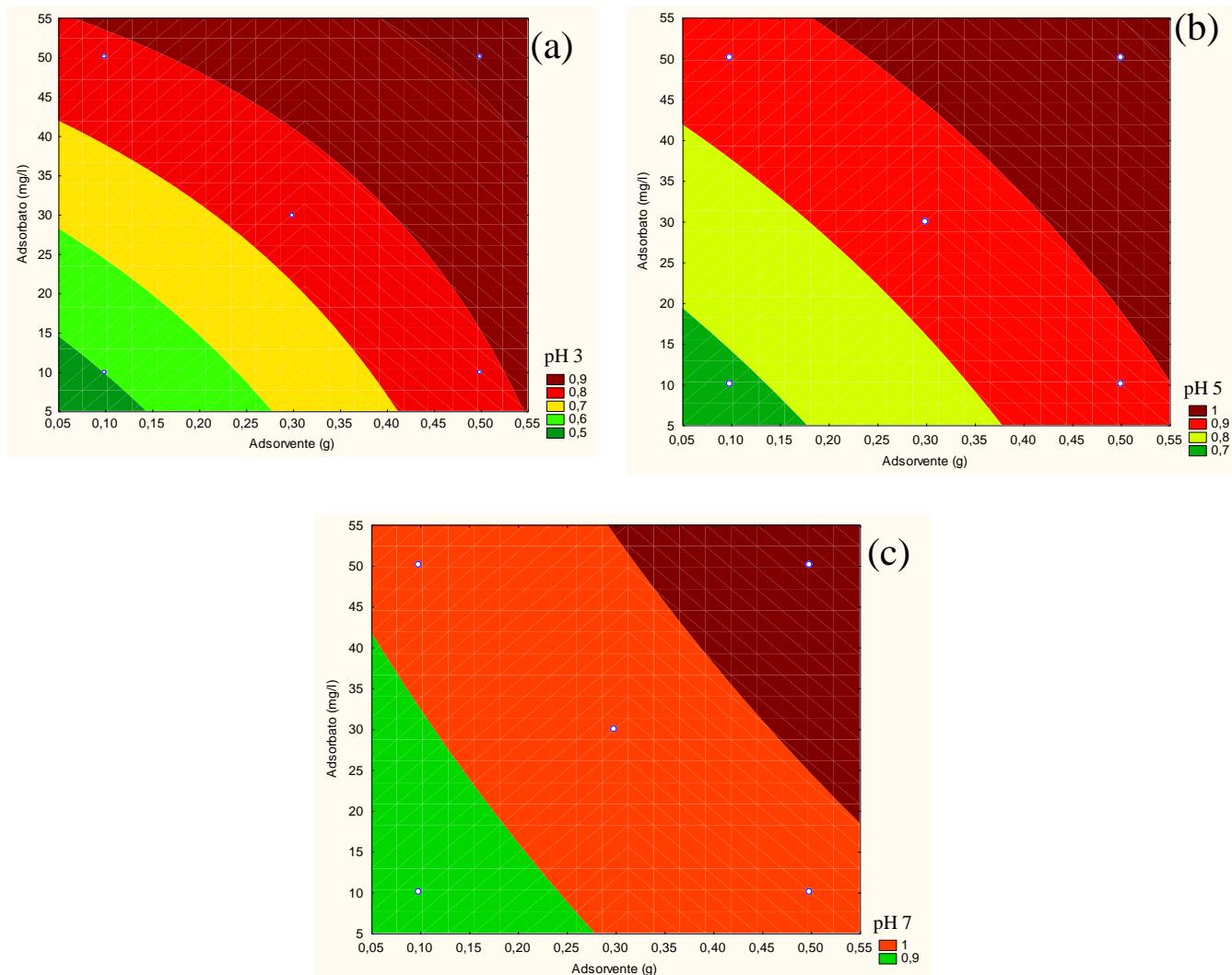
bioadsorvente e na interação entre temperatura, bioadsorvente e adsorbato. E embora o pH seja significativo para o processo, todas as interações envolvendo esse fator foram não significativas. Portanto, pelo gráfico de Pareto podemos determinar que a massa de bioadsorvente e a concentração de adsorbato foram os maiores influenciadores na remoção de íons de Fe^{3+} utilizando o CPA.

Todos os fatores e suas interações, exceto pela interação entre temperatura, adsorvente e adsorbato, foram significativos para remoção de Ni^{2+} . Já para Cd^{2+} , além da interação entre temperatura, bioadsorvente e adsorbato, teve-se também a interação temperatura, pH e bioadsorvente como não significativa, além do fator temperatura, que embora não tenha significância isoladamente no processo, quando em interação com os outros fatores, apresenta significância.

As superfícies de contorno para o Fe^{3+} , Ni^{2+} e Cd^{2+} em temperatura de 30 °C e pH 3, 5 e 7 encontram-se nas Figura 1 aFonte: Autores (2021).

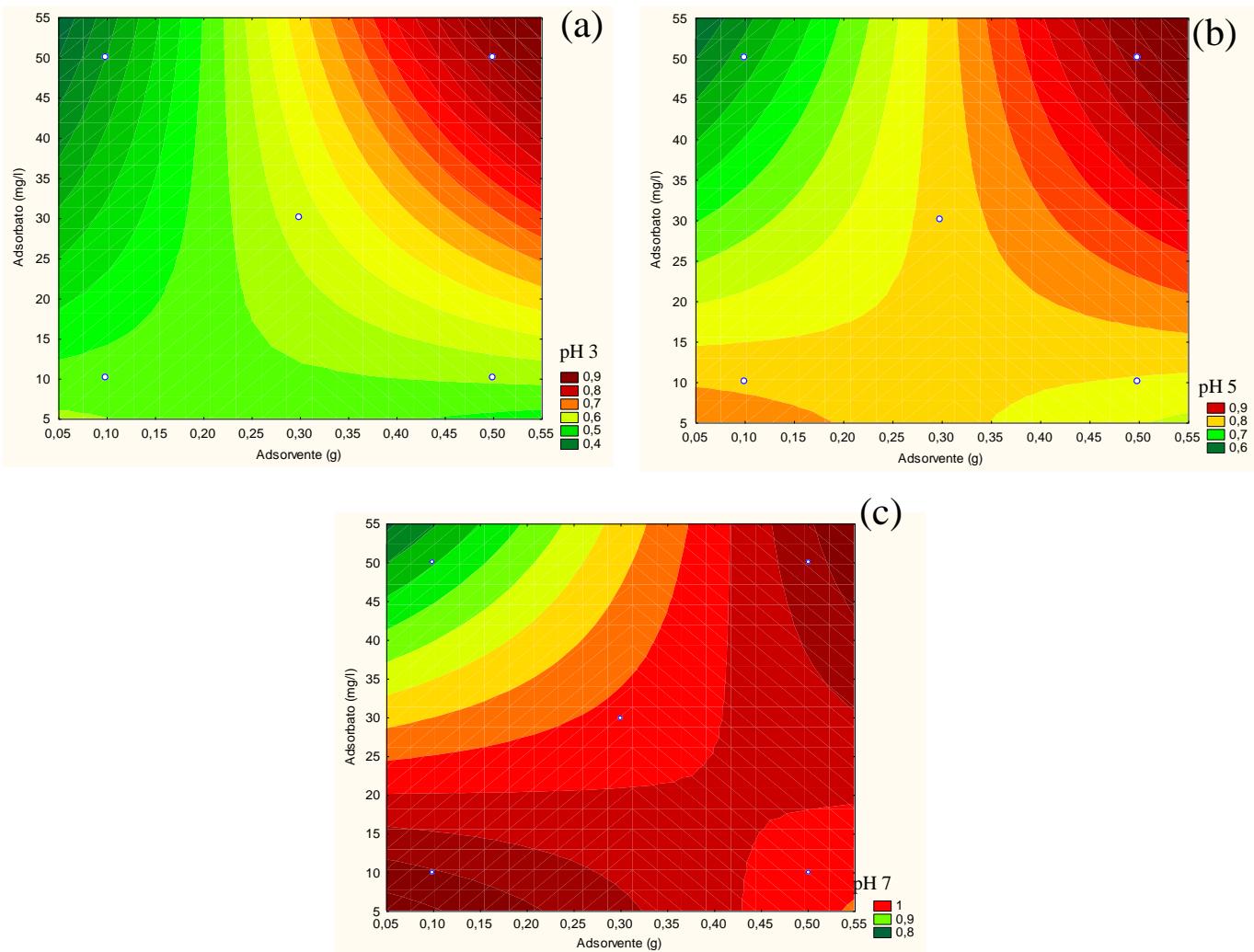
Figura 3. É possível observar que para o pH 7 a remoção dos íons foi maior que 90% para Fe^{3+} e maior que 80% para Ni^{2+} e Cd^{2+} em todas as quantidades de massa de bioadsorvente e concentração de adsorbato, sendo o melhor resultado obtido dentre todos os pH.

Figura 1 – Superfície de contorno para remoção de íons de Fe^{3+} pelo processo de biossorção usando o CPA a uma temperatura de 30 °C e (a) pH = 3, (b) pH=5 e (c) pH=7.



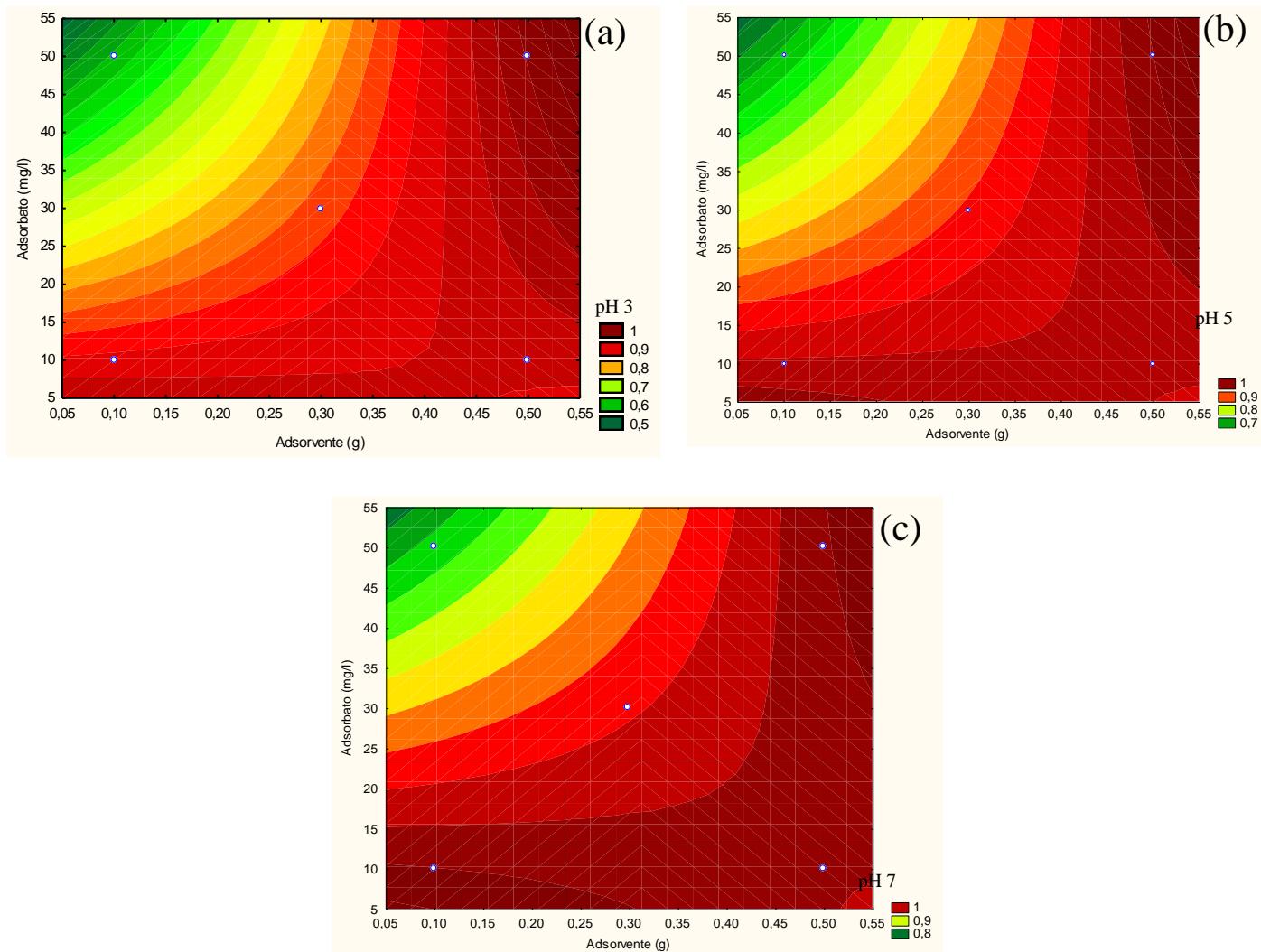
Fonte: Autores (2021).

Figura 2 – Superfície de contorno para remoção de íons de Ni^{2+} pelo processo de biossorção usando o CPA a uma temperatura de 30 °C e (a) pH = 3, (b) pH=5 e (c) pH=7.



Fonte: Autores (2021).

Figura 3 – Superfície de contorno para remoção de íons de Cd²⁺ pelo processo de biossorção usando o CPA a uma temperatura de 30 °C e (a) pH = 3, (b) pH=5 e (c) pH=7.



Fonte: Autores (2021).

A carga superficial de um bioadsorvente pode ser modificada pela alteração do pH da solução, dessa forma o pH é um dos parâmetros que mais afetam o processo de biossorção de íons metálicos. Isso foi observado no presente estudo através da significância deste fator nos três íons metálicos estudados.

O pH ideal para a biossorção de Ni²⁺ é em torno de 6, no qual em pH inferior ocorre a inibição da biossorção desse íon devido à competição que haverá com os íons hidrogênio pelos sítios de biossorção, o que restringe a aproximação dos cátions metálicos em decorrência das forças repulsivas. Para o Cd²⁺, há aumento da capacidade de biossorção do bioadsorvente em pH igual a 7 atribuído aos processos de troca iônica. Acima dessa faixa ocorre a precipitação do Cd²⁺ em Cd(OH)₂, o que prejudica o processo de remoção (Quintelas *et. al.*, 2009; Hashem *et. al.*, 2020). A adsorção de Fe³⁺ aumenta com o aumento do pH devido à diminuição do efeito inibitório de H⁺, com a liberação destes dos sítios ativos o que aumenta a biossorção dos íons metálicos. (NGAH *et. al.*, 2005; ÜÇER *et. al.*, 2006).

A forte influência do pH na biossorção de metais também está relacionada com os grupos funcionais de superfície do bioadsorvente utilizado, como por exemplo a ocorrência de associação-dissociação dos grupos carboxila e hidroxila presentes na biomassa, e a não dissociação de grupos carboxílicos em baixo pH que impede a ligação destes aos íons metálicos em

solução (PINO *et. al.*, 2006). De fato, a caracterização do CPA realizada por Júnior *et. al.* (2021) identificou a presença de grupos carboxila, hidroxila e carboxílicos, o que valida a relação dos grupos funcionais com a influência do pH no processo de adsorção realizado pelo CPA.

A quantidade de massa de bioadsorvente é importante para o processo de biossorção uma vez que, para quantidades fixas de concentração de adsorbato inicial, o aumento desse fator pode fornecer maior área de superfície e disponibilidade de mais sítios ativos, levando ao aumento da remoção de íons metálicos (OJEDOKUN & BELLO, 2016).

Foi verificado no presente estudo que o fator massa de bioadsorvente também foi altamente significativo no processo biossorção dos íons metálicos pelo CPA, sendo o fator mais relevante para Fe^{3+} e Cd^{2+} . Analisando as superfícies de contorno é possível identificar que em todos os casos o aumento da quantidade de massa de bioadsorvente proporcionou aumento do percentual de remoção. Esse resultado é esperado pois, relaciona-se com o aumento do número de sítios ativos disponíveis para a biossorção, que se manteve dentro da faixa ideal, pois acima dessa faixa a biossorção diminui em decorrência da sobreposição do bioadsorvente e não saturação dos sítios ativos, além da diminuição da força motriz para transferência de massa, quando a concentração de íons metálicos em solução é baixa em relação a quantidade de bioadsorvente (Beni & Esmaeli, 2020; Farnane *et al.*, 2017).

A influência da massa de bioadsorvente relaciona-se também à concentração de adsorbato utilizada. Ojedokun & Bello, (2016) afirmam que para determinadas massas de bioadsorvente, ao aumentar a concentração inicial de íons metálicos, a capacidade de biossorção aumenta. Isso pode ser visto nas superfícies de contorno (Figura 1, Fonte: Autores (2021)).

Figura 2 e Fonte: Autores (2021).

Figura 3) em que o aumento da concentração de adsorbato, foi favorável para a remoção dos íons metálicos, à medida que aumentou-se a quantidade de massa de bioadsorvente. Julga-se que o aumento da concentração do adsorbato causou aumento da competição dessas moléculas pelos mesmos sítios ativos disponíveis na superfície do bioadsorvente, provocando aumento na quantidade de íons metálicos removidos.

As superfícies de contorno em temperaturas de 40 e 50 °C não foram apresentadas, pois esse fator não foi significativo para os íons Fe^{3+} e Cd^{2+} e apresentou baixa significância para o Ni^{2+} . A temperatura é um fator que afeta a solubilidade e a estabilidade das espécies de íons metálicos, porém é reportado na literatura que esse fator é menos influente que a massa de bioadsorvente e pH da solução, e em alguns casos não afeta a capacidade de biossorção. (GOMEZ-GONZALEZ *et al.*, 2016).

Sabendo que com o aumento da temperatura, há um aumento na taxa de difusão das moléculas do adsorbato através da camada limite externa e dos poros internos do bioadsorvente, devido à diminuição da viscosidade da solução, quando a temperatura não afeta significativamente o processo de biossorção, têm-se que a camada limite não é um fator limitante para a absorção (FARNANE *et al.*, 2017).

A partir da utilização do software STATISTICA foi possível obter um modelo matemático que correlaciona as variáveis independentes definidas para esse estudo, Temperatura (T), pH, concentração de adsorvente (m_b) e concentração de adsorbato (C_a), com a remoção de Fe^{3+} , Ni^{2+} e Cd^{2+} através do processo de biossorção utilizando o CPA.

O modelo obtido foi de primeira ordem, ou seja, linear, e é representado pelas Equações 02, 03 e 04 referentes ao Fe^{3+} , Ni^{2+} e Cd^{2+} respectivamente, onde as parcelas **não significativas** são apresentadas em **negrito**.

$$\begin{aligned}\eta \text{ Fe}^{3+} = & 0,92994 - 0,03089x_T + 0,14210x_{\text{pH}} - 1,74013x_{m_b} - 0,00840x_{c_a} - \mathbf{0,00084}x_T x_{\text{pH}} + 0,09791x_T x_{m_b} + \mathbf{0,00069}x_T \\ & x_{c_a} - \mathbf{0,03457}x_{\text{pH}} x_{m_b} - \mathbf{0,00163}x_{\text{pH}} x_{c_a} + \mathbf{0,03292}x_{m_b} x_{c_a} - \mathbf{0,00337}x_T x_{\text{pH}} x_{m_b} - 0,00165x_T x_{m_b} x_{c_a} + \mathbf{0,00258}x_{\text{pH}} x_{m_b} x_{c_a}\end{aligned} \quad 02$$

$$\eta \text{ Ni}^{2+} = -0,27657 + 0,01492x_T + 0,22446x_{\text{pH}} - 1,79419x_{\text{mb}} + 0,01058x_{\text{ca}} - 0,00290x_T x_{\text{pH}} + 0,05613x_T x_{\text{mb}} - 0,00049x_T x_{\text{ca}} + 0,14776x_{\text{pH}} x_{\text{mb}} - 0,00237x_{\text{pH}} x_{\text{ca}} + 0,03538x_{\text{mb}} x_{\text{ca}} - 0,00589x_T x_{\text{pH}} x_{\text{mb}} + 0,00007x_T x_{\text{pH}} x_{\text{ca}} - \mathbf{0,00016x_T x_{\text{mb}} x_{\text{ca}}} - 0,00210x_{\text{pH}} x_{\text{mb}} x_{\text{ca}}$$

$$\eta \text{ Cd}^{2+} = 0,719491 + 0,005619x_T + 0,056481x_{\text{pH}} - 0,358527x_{\text{mb}} - 0,008429x_{\text{ca}} - 0,000913x_T x_{\text{pH}} + 0,006499x_T x_{\text{mb}} - 0,000144x_T x_{\text{ca}} + \mathbf{0,004603x_{\text{pH}} x_{\text{mb}}} + 0,000687x_{\text{pH}} x_{\text{ca}} + 0,029397x_{\text{mb}} x_{\text{ca}} - \mathbf{0,000248x_T x_{\text{pH}} x_{\text{mb}}} + 0,000009x_T x_{\text{pH}} x_{\text{ca}} + \mathbf{0,000056x_T x_{\text{mb}} x_{\text{ca}}} - 0,002575x_{\text{pH}} x_{\text{mb}} x_{\text{ca}}$$

No qual: η é eficiência de remoção e x_T , x_{pH} , x_{mb} , x_{ca} , referem-se aos valores de temperatura ($^{\circ}\text{C}$), pH, massa de adsorvente (g) e concentração de adsorbato (mg/L), respectivamente.

A partir dos modelos foi possível obter resultados teóricos de remoção dos íons metálicos e compará-los com os resultados experimentais. Esses resultados encontram-se na Tabela 5.

Tabela 5 – Valores experimentais (Exp) e valores preditos (Pre) para remoção de íons metálicos pelo processo de bioassorção com o CPA pelo modelo matemático obtido a partir do planejamento fatorial completo 2^4 com três pontos centrais e os resíduos (Res) entre Exp e Pre.

Nº	T ($^{\circ}\text{C}$)	pH	Fatores		Fe ³⁺			Ni ²⁺			Cd ²⁺		
			Biodsorvente (g)	Adsorbato (mg/l)	Exp	Pre	Res	Exp	Pred	Res	Exp	Pre	Res
1	30	3	0,1	10	53%	50%	3%	55%	54%	1%	88%	88%	0%
2	50	3	0,1	10	6%	12%	-6%	62%	68%	-6%	90%	93%	-3%
3	30	7	0,1	10	81%	86%	-5%	100%	100%	0%	100%	100%	0%
4	50	7	0,1	10	42%	39%	3%	98%	97%	1%	100%	100%	0%
5	30	3	0,5	10	73%	78%	-5%	50%	55%	-6%	88%	91%	-3%
6	50	3	0,5	10	100%	97%	3%	100%	99%	1%	100%	100%	0%
7	30	7	0,5	10	100%	97%	3%	100%	99%	1%	100%	100%	0%
8	50	7	0,5	10	89%	95%	-6%	96%	100%	-5%	100%	100%	0%
9	30	3	0,1	50	72%	78%	-6%	37%	43%	-6%	55%	58%	-3%
10	50	3	0,1	50	85%	82%	3%	33%	32%	1%	53%	54%	0%
11	30	7	0,1	50	96%	93%	3%	86%	85%	1%	83%	83%	0%
12	50	7	0,1	50	83%	89%	-6%	68%	73%	-5%	73%	75%	-2%
13	30	3	0,5	50	95%	92%	3%	84%	83%	1%	97%	98%	0%
14	50	3	0,5	50	95%	100%	-5%	92%	97%	-5%	98%	100%	-2%
15	30	7	0,5	50	100%	100%	0%	99%	100%	-1%	100%	100%	0%
16	50	7	0,5	50	98%	95%	3%	99%	98%	1%	99%	100%	0%

17	40	5	0,3	30	85%	80%	5%	93%	81%	12%	98%	91%	7%
18	40	5	0,3	30	93%	80%	13%	92%	81%	11%	99%	91%	8%
19	40	5	0,3	30	83%	80%	3%	93%	81%	12%	98%	91%	7%

Fonte: Autores (2021).

Segundo os resultados obtidos na superfície de contorno, as condições ideais para o ensaio de biossorção utilizando o CPA para a remoção de Fe^{3+} , Ni^{2+} e Cd^{2+} são as condições preditas no ensaio de número 15. Conforme apresentado na Tabela esse ensaio proporcionou resultados ótimos de remoção e os valores preditos apresentaram resultados muito próximos aos dados experimentais, indicando a eficácia da abordagem do planejamento experimental proposto.

A Tabela 6 apresenta a análise de variância (ANOVA) para o processo de biossorção dos íons metálicos Fe^{3+} , Ni^{2+} e Cd^{2+} utilizando o CPA. Foi possível observar os resultados tidos como significativos e **não significativos** (apresentados em **negrito**) dados pelo valor de p, que quando menor que 0,05 indica significância estatística com 95% de confiança.

Tabela 6 – Análise de variância (ANOVA) do processo de bioassorção com CPA para remoção de íons metálicos Fe³⁺, Ni²⁺ e Cd²⁺

Íon metálico	Fonte de Variação	Soma quadrática (SS)	Grau de liberdade (df)	Média quadrática (MS)	F	p
	(1) Temperatura	0,031740	1	0,031740	9,8042	0,088644
	(2) pH	0,076534	1	0,076534	23,6411	0,039792
	(3) Bioadsorvente	0,335026	1	0,335026	103,4882	0,009525
	(4) adsorbato	0,203105	1	0,203105	62,7382	0,015568
	1 por 2	0,020478	1	0,020478	6,3255	0,128349
	1 por 3	0,063753	1	0,063753	19,6930	0,047212
	1 por 4	0,028410	1	0,028410	8,7759	0,097559
	2 por 3	0,021800	1	0,021800	6,7340	0,121928
Fe ³⁺	2 por 4	0,015147	1	0,015147	4,6787	0,163016
	3 por 4	0,104048	1	0,104048	32,1401	0,029733
	1*2*3	0,002916	1	0,002916	0,9007	0,442768
	1*2*4	0,000011	1	0,000011	0,0035	0,958315
	1*3*4	0,069615	1	0,069615	21,5039	0,043492
	2*3*4	0,006796	1	0,006796	2,0994	0,284374
	Falta de ajuste	0,047240	2	0,023620	7,2961	0,120539
	Erro puro	0,006475	2	0,003237		
	Total SS	1,033093	18			
	(1) Temperatura	0,008709	1	0,008709	233,562	0,004254
	(2) pH	0,333249	1	0,333249	8937,716	0,000112
	(3) Bioadsorvente	0,205431	1	0,205431	5509,652	0,000181
	(4) adsorbato	0,024588	1	0,024588	659,458	0,001513
	1 por 2	0,045421	1	0,045421	1218,197	0,000820
	1 por 3	0,030626	1	0,030626	821,389	0,001215
	1 por 4	0,026546	1	0,026546	711,975	0,001402
	2 por 3	0,058259	1	0,058259	1562,505	0,000639
Ni ²⁺	2 por 4	0,002893	1	0,002893	77,589	0,012644
	3 por 4	0,087794	1	0,087794	2354,627	0,000424
	1*2*3	0,008891	1	0,008891	238,447	0,004168
	1*2*4	0,011373	1	0,011373	305,017	0,003262
	1*3*4	0,000651	1	0,000651	17,465	0,052765
	2*3*4	0,004499	1	0,004499	120,674	0,008185
	Falta de ajuste	0,068661	2	0,034331	920,744	0,001085
	Erro puro	0,000075	2	0,000037		
	Total SS	0,917666	18			
	(1) Temperatura	0,000029	1	0,000029	5,32	0,147434
	(2) pH	0,044382	1	0,044382	8276,18	0,000121
	(3) Bioadsorvente	0,122237	1	0,122237	22793,94	0,000044
	(4) adsorbato	0,072680	1	0,072680	13552,94	0,000074
	1 por 2	0,003353	1	0,003353	625,20	0,001596
	1 por 3	0,003068	1	0,003068	572,02	0,001744

1 por 4	0,004437	1	0,004437	827,48	0,001206
2 por 3	0,017464	1	0,017464	3256,60	0,000307
2 por 4	0,001804	1	0,001804	336,47	0,002959
3 por 4	0,089930	1	0,089930	16769,59	0,000060
1*2*3	0,000016	1	0,000016	2,95	0,228219
1*2*4	0,000198	1	0,000198	36,83	0,026092
1*3*4	0,000079	1	0,000079	14,73	0,061661
2*3*4	0,006792	1	0,006792	1266,46	0,000789
Falta de ajuste	0,024167	2	0,012084	2253,29	0,000444
Erro puro	0,000011	2	0,000005		
Total SS	0,390646	18			

Fonte: Autores (2021).

A significância dos fatores e suas interações apresentados na **Tabela** é determinante para a construção do modelo matemático para predição da remoção dos íons metálicos a partir da bioassorção utilizando o CPA, tendo em vista que a partir dessa análise se identifica quais fatores e interações farão parte da equação que irá predizer os dados.

4. Conclusão

O uso da casca da *Pachira aquatica* Aubl. carbonizada como bioadsorvente provou-se eficiente para remoção dos metais Fe^{3+} , Ni^{2+} e Cd^{2+} em diferentes condições de temperatura, pH, massa de bioadsorvente e concentração de adsorbato. As condições que proporcionaram melhores resultados foram $T = 30^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7$, $m_b = 0,5 \text{ g}$ e $C_a = 50 \text{ mg/l}$, no qual houve remoção de 100%, 99% e 100% de Fe^{3+} , Ni^{2+} e Cd^{2+} , respectivamente.

A aplicação do planejamento experimental demonstrou que para Fe^{3+} e Cd^{2+} os fatores significativos foram massa de bioadsorvente, concentração de adsorbato e pH, seguindo essa ordem, porém o fator temperatura foi não significativo. Para o Ni^{2+} os fatores significativos, também em ordem de significância, foram pH, massa de bioadsorvente, concentração de adsorbato e temperatura, em que este último apresentou baixa significância. Pode-se concluir então que de todos os fatores estudados, a temperatura foi a menos significativa no presente processo.

Através planejamento experimental completo com três pontos centrais obteve-se um modelo matemático que se mostrou eficaz para predição dos dados, no qual houve similaridade entre resultados experimentais e preditos, principalmente em condições indicadas como mais eficiente. Dessa forma esse tipo de planejamento foi tido como adequado para avaliação do processo estudado.

Para trabalhos futuros, sugere-se a realização de estudo de bioassorção com soluções contendo outros íons metálicos a fim de verificar se as condições estudadas ainda serão válidas e se o CPA atuará com tamanha eficiência. Por fim, sugere-se a aplicação do bioadsorvente em outros tipos de experimentos de adsorção, tais como isoterma, cinética, termodinâmica e coluna de adsorção para validar a eficácia do novo material.

Referências

- Anastopoulos, I. & Kyzas, G. Z. (2015). Progress in batch biosorption of heavy metals onto algae. *Journal of Molecular Liquids*. 209, 77-86.
- Arooq, U., Kozinski, J. A., Khan, M. A., Athar, M. (2010). Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents – A review of the recent literature. *Bioresource Technology*. 101 (14), 5043-5053.
- Bădescu, I. S., Bulgariu, D., Ahmad, I., Bulgariu, L. (2018). Valorisation possibilities of exhausted biosorbents loaded with metal ions – A review. *Journal of Environmental Management*. 224, 288-297.

Batista, R. M., Barony, F. J. de A.; Santos, A. E. dos, Campos, K. B. E. do N., Moreira, J. M. Q., Penna, L. F. da R., Fioravante, I. A. (2020). Análise do teor de prata no efluente gerado pelo setor de radiologia em um hospital do Município de Governador Valadares, Minas Gerais, Brasil. *Research, Society and Development*. 9 (7), 1-15.

Beni, A. A. & Esmaeili, A. (2020). Biosorption, an efficient method for removing heavy metals from industrial effluents: a review. *Environmental Technology & Innovation*. 17, 100503.

Brasil, Ministério do Meio Ambiente. (2011). Resolução CONAMA 430/2011, de 13 de maio de 2011.

Camacho, M. E., Tatis, H. A., Ayala, C. C. (2018). Correlations and path analysis between fruit characteristics and seeds of Pachira aquatica Aubl. *Revista Facultad Nacional de Agronomía Medellín*, 71 (1), 8387-8394.

Carvalho, M. S. & Virgens, C. F. (2018). Effect of alkaline treatment on the fruit peel of Pachira aquatic Aubl.: physico-chemical evaluation and characterization. *Microchemical Journal*. 143, 410-415.

Correia, L. A. da S., Silva, J. E. da, Calixto, G. Q., Melo, D. M. de A., Braga, R. M. (2022). Pachira aquatica fruits shells valorization: renewables phenolics through analytical pyrolysis study. *Ciência Rural*. v. 52 (2), 1-11.

Costa, A. K. B. & Altemio, A. D. C.; Desenvolvimento e caracterização sensorial de Paçoca de Munguba (Pachira aquática Aubl.). (2021). *Research, Society and Development*, v. 10 (8), 1-14.

Farnane, M., Tounsiadi, H., Elmoubarki, R., Mahjoubi, F.Z., Elhalil, A., Saqrane, S., Abdennouri, M., Qourzal, S., Barka, N. (2017) Alkaline treated carob shells as sustainable biosorbent for clean recovery of heavy metals: kinetics, equilibrium, ions interference and process optimisation. *Ecological Engineering*. 101, 9-20.

Fu, F. & Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *Journal of Environmental Management*. 92 (3), 407-418.

Gupta, V. K., Nayak, A., Agarwal, S. (2015). Bioadsorbents for remediation of heavy metals: current status and their future prospects. *Environmental Engineering Research*. 20 (1), 1-18.

Hashem, A., Badawy, S. M., Farag, S., Mohamed, L. A., Fletcher, A. J., Taha, G. M. (2020) Non-linear adsorption characteristics of modified pine wood sawdust optimised for adsorption of Cd(II) from aqueous systems. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 8 (4), 1-12.

Junior, J. O. D., Oliveira, K. F. S., Nascimento, T. L. S., Braga, R. M. (2021) Estudo cinético da remoção de íons metálicos de efluente aquoso utilizando finos de carvão provenientes da Pachira Aquatica Aubl. In: *Anais do congresso brasileiro de catálise*. 21º, 2021, Rio de Janeiro, Anais eletrônicos, Campinas, Galoá.

Hodaifa, G., Ochando-Pulido, J. M., Alami, S. B. D., Rodriguez-Vives, S., Martinez-Ferez, A. (2013). Kinetic and thermodynamic parameters of iron adsorption onto olive stones. *Industrial Crops and Products*. 49, 526-534.

Macedo, L. H. C., Silva, M. L. Q., Silva, J. H., Caldas, F. R. de L. (2020). Sensibilidade a antibióticos e metais pesados em Escherichia coli e Klebsiella pneumoniae isoladas de diferentes fontes de água do Cariri Cearense, Brasil. *Research, Society and Development*. 9 (9), 1-24.

Michalak, I., Chojnacka, K., Witek-Krowiak, A. (2013). State of the Art for the Biosorption Process—a Review. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 170 (6), 1389-1416.

Nascimento, R. F., Lima, A. C. A., Vidal, C. B., Melo, D. Q., Raulino, G. S. C. (2020) *Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais*. (2 ed., p. 309). Fortaleza, CE: Imprensa Universitária.

Neto, B. B., Scarminio, I. S., Bruns, E. R. (2001). *Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*. (2 ed., p. 412). Campinas, SP: Editora da Unicamp.

Ngah, W., Ghani, S. A., Kamari, A. (2005). Adsorption behaviour of Fe(II) and Fe(III) ions in aqueous solution on chitosan and cross-linked chitosan beads. *Bioresource Technology*. 96 (4), 443-450.

Pino, G. H., Mesquita, L. M. S., Torem, M. L., Pinto, G. A. S. (2006) Biosorption of cadmium by green coconut shell powder. *Minerals Engineering*. 19 (5), 380-387.

Qaiser, S., Saleemi, A. R., Ahmad, M. M. (2007). Heavy metal uptake by agro based waste materials. *Electronic Journal of Biotechnology*. 10 (3), 409-416.

Quintelas, C., Rocha, Z., Silva, B., Fonseca, B., Figueiredo, H., Tavares, T. (2009). Removal of Cd(II), Cr(VI), Fe(III) and Ni(II) from aqueous solutions by an E. coli biofilm supported on kaolin. *Chemical Engineering Journal*. 149 (1), 319-324.

Santana, A. J., Santos, W. N. L dos, Silva, L. O. B., Virgens, C. F. das. (2016). Removal of mercury (II) ions in aqueous solution using the peel biomass of Pachira aquatica Aubl: kinetics and adsorption equilibrium studies. *Environmental Monitoring and Assessment*. 188 (5), 1-11.

Silva, B. de L. de A., Azevedo, C. C. de; Azevedo, F. de L. A. A. (2015). propriedades funcionais das proteínas de amêndoas da munguba (Pachira aquatica Aubl.). *Revista Brasileira de Fruticultura*. 37 (1), 193-200.

Ücer, A., Uyanik, A., Aygün, Ş. F. (2006) Adsorption of Cu(II), Cd(II), Zn(II), Mn(II) and Fe(III) ions by tannic acid immobilised activated carbon. *Separation and Purification Technology*. 47 (3), 113-118.

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

Xavier, C. S. F., Vieira, F. F., Alves, M. P., Sousa, J. T. de. (2021). Utilização do bagaço de cana-de-açúcar na adsorção de corantes têxteis em soluções aquosas. *Research, Society and Development*. 10 (7), 1-17.

Ventapane, A. L. de S. & Santos, P. M. L. dos. (2021) Aplicação de princípios de Química Verde em experimentos didáticos: um reagente de baixo custo e ambientalmente seguro para detecção de íons ferro em água. *Química Nova na Escola*. 43 (2), 201-205.