

UNESP – UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

CÂMPUS DE BOTUCATU

INSTITUTO DE BIOCÊNCIAS DE BOTUCATU

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOTECNOLOGIA

Aplicação da folha de ipê-roxo (*Handroanthus impetiginosus*) e da semente de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) como biossorventes na adsorção de íons cobalto e cádmio por extração em fase sólida em amostras aquosas

BÁRBARA POSO GREGNANIN

BOTUCATU – SP

2025

Aplicação da folha de ipê-roxo (*Handroanthus impetiginosus*) e da semente de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) como biossorventes na adsorção de íons cobalto e cádmio por extração em fase sólida em amostras aquosas

Dissertação apresentada ao Instituto de Biociências da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, câmpus Botucatu-SP, como parte constituinte dos requisitos para obtenção do título de Mestre no Programa de Pós-graduação em Biotecnologia. Área de concentração: Biotecnologia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Rocha de Castro

Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Adrielli Cristina Peres da Silva

BOTUCATU – SP

2025

FICHA CATALOGRÁFICA

G819a

Gregnanin, Bárbara Poso

Aplicação da folha de ipê-roxo (*Handroanthus impetiginosus*) e da semente de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) como biossorventes na adsorção de íons cobalto e cádmio por extração em fase sólida em amostras aquosas / Bárbara Poso Gregnanin. – Botucatu, 2025

106 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Biociências, Botucatu

Orientador: Gustavo Rocha de Castro

Coorientadora: Adrielli Cristina Peres da Silva

1. Adsorção. 2. Extração em fase sólida. 3. Cobalto. 4. Cádmio. 5.

Biossorventes. I. Título.

BÁRBARA POSO GREGNANIN

Dissertação apresentada ao Instituto de Biociências da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, câmpus Botucatu-SP, como parte constituinte dos requisitos para obtenção do título de Mestre no Programa de Pós-graduação em Biotecnologia. Área de concentração: Biotecnologia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Rocha de Castro

Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Adrielli Cristina Peres da Silva

Botucatu, 25 de junho de 2025

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Gustavo Rocha de Castro (Orientador)

Departamento de Química e Bioquímica, IBB – UNESP Botucatu

Prof.^a Dr.^a Adrielli Cristina Peres da Silva (Coorientadora)

Departamento de Química e Bioquímica, IBB – UNESP Botucatu

Prof.^a Dr.^a Margarida Juri Saeki

Departamento de Química e Bioquímica, IBB – UNESP Botucatu

Prof. Dr. Marco Antônio Utrera Martines

Instituto de Química, INQUI – UFMS Campo Grande

Prof.^a Dr.^a Ivana Cesarino Leão

Departamento de Bioprocessos e Biotecnologia, FCA – UNESP Botucatu

DEDICATÓRIA

À minha mãe, latina-corinthiana, Mônica Toledo Poso, que transformou o amor em verbo e que, por ter gostado muito de mim, me deu confiança para viver, me deu segurança para me exhibir. Não tive medo de ser ridícula; não tenho medo de morrer. Porque fui amada. E porque tive com quem compartilhar o amor. *Gracias, te quiero mucho por siempre*. Thelma & Louise para sempre. Vai, Corinthians!

Ao meu pai, meu papito, Marcelo Gregnanin, que conhece a porta para minha alma. É minha luz nas horas mais escuras e profundas. Agradeço por cada esforço sob o sol, que fez para me permitir florescer na sombra. Obrigada por me mostrar *how deep your love truly is*. “*Danka*”, papito. *I love you forever*, Bibi.

AGRADECIMENTOS

In memoriam do meu avô, Antônio Poso Sierra, visionário que chamava a Biotecnologia de “o futuro” antes mesmo de ser reconhecida. Agradeço por me mostrar cada universidade no prazer de uma caminhada e por me esperar pacientemente nas saídas de todos os vestibulares que prestei. Honro esta conquista em seu nome. Um dia mergulharemos juntos novamente no mar da eternidade.

Ao meu orientador, Gustavo Rocha de Castro, por ter aceitado me orientar, bem como pelas valiosas dicas e conselhos que permitiram que esta pesquisa e trabalho chegassem até aqui. Muito obrigada, professor!

À minha coorientadora, Adrielli Cristina Peres da Silva, por toda paciência e pelos ensinamentos durante todo o desenvolvimento deste trabalho. Sua ajuda foi imprescindível, muito obrigada por tudo.

Aos professores que aceitaram o convite para integrar a banca de Defesa da Dissertação, e por toda contribuição para conclusão deste trabalho: professora Margarida Juri Saeki, professor Marco Antônio Utrera Martines e professora Ivana Cesarino Leão.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Programa de Pós-graduação em Biotecnologia do Instituto de Biociências da UNESP de Botucatu, pela concessão da bolsa de mestrado e pelo incentivo ao desenvolvimento deste trabalho e pesquisa.

A todos os colegas do laboratório, funcionários e assistentes do Departamento de Química e Bioquímica do Instituto de Biociências da UNESP Botucatu, meu reconhecimento, gratidão e admiração por todo auxílio e dedicação.

À minha tia, Marcia Ferreira Pinto, minha tia de coração, por todo o amor, cuidado e cumplicidade que compartilhou, e continua compartilhando, com a minha mãe ao longo de quase uma vida. Uma amizade que atravessa o tempo e os continentes, pela qual sou imensamente grata.

Ao meu padrinho, Antônio Toledo Poso, por ser meu grande incentivo e inspiração nesta jornada da pós-graduação.

À minha família, por todo apoio e carinho sempre.

Ao meu companheiro, Roberto “Beto” Prado, por ter estado ao meu lado neste percurso, oferecendo companhia, incentivo e amor ao longo desta caminhada. Sou profundamente grata pelo que compartilhamos, pelos momentos vividos e pelos laços que marcaram esta trajetória. E também, aos membros do grupo “*Torrent*” pelo carinho, respeito e boas conversas.

Ao meu amigo Sergio “Sé” Palmieri, pela amizade de mais de 20 anos e por todos os momentos que passamos juntos. Passamos por vários grupos que marcaram nossas vidas e, ao final, a amizade verdadeira permanece. Sou grata por ter você sempre por perto.

Aos meus queridos amigos Giovanna “Ami” Beraldo, Leonardo “Leo” dos Santos, Gustavo “Guh” de Souza e Bárbara “Bá” Figueiredo pela amizade que nasceu de modo inusitado, entre chamadas depois das aulas. Sinto um privilégio imenso por ter tido a chance de conhecê-los e, principalmente, de poder chamá-los de amigos.

Aos amigos que a vida me presenteou, Isabella “Vivida” Lima, Luiz Filipe “Poro” Alvarenga, Julia “Miga” Porfirio e Bruno “Bru” Marcos, que estiveram ao meu lado de formas únicas e especiais, minha gratidão por toda amizade, apoio e momentos compartilhados.

Aos meus amigos do *server* “Miranha”, agradeço por todas as horas de companhia e diversão nas *calls*, especialmente nas noites mais difíceis, quando a presença de vocês fez toda a diferença.

Aos meus cachorrinhos Thor Maroto dos Montanhese Degremon Gregnanin e Miguel Macaxeira dos Anzóis Pereira, pelo amor incondicional que me oferecem. Ao Thor, que esteve comigo até a chegada na universidade, e ao Macaxeira, que acompanha o início da minha jornada na pós-graduação. Amo demais meus companheiros peludos.

Não menos importante, agradeço à minha amada UNESP Botucatu, que foi a melhor escolha entre tantas opções que tive. “Nasceu lá na gloriosa... Botucatu!”. Meu coração bate em laranja e preto.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de financiamento 33004064087P8.

EPÍGRAFE

“Os livros me ensinaram a pensar; e o pensamento me fez livre”

Ricardo León

RESUMO

A contaminação de águas residuais, causada pela presença de efluentes, estimulou um aprofundamento nas pesquisas para o desenvolvimento de metodologias e técnicas capazes de analisar, monitorar e remediar esses contaminantes. Dentre os poluentes mais preocupantes, os metais destacam-se devido à sua alta toxicidade e capacidade de serem facilmente absorvidos por plantas e animais, de modo que muitos são persistentes, acumulando-se nos organismos e desencadeando o fenômeno de biomagnificação ao longo da cadeia alimentar. Assim, esse estudo avaliou o potencial da folha de ipê-roxo (*Handroanthus impetiginosus*) e da semente de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) como biossorventes naturais para remoção dos íons metálicos Co(II) e Cd(II) em meio aquoso, utilizando a técnica de extração em fase sólida. Os biomateriais foram caracterizados utilizando técnicas como análise elementar, MEV, EDX, FTIR, RMN, potencial zeta e determinação do ponto de carga zero (pH_{PCZ}). As análises de FTIR, RMN, EDX e análise elementar confirmaram a presença de grupos funcionais que favorecerem a interação entre os íons metálicos Co(II) e Cd(II) e a superfície dos materiais. O potencial zeta indicou estabilidade moderada (-14,7 mV) para a folha de ipê-roxo, enquanto a semente de açaí atingiu diferentes picos. O pH_{PCZ} foi de 6,7 para a folha de ipê-roxo e 6,5 para a semente de açaí, auxiliando na definição do pH ideal para a adsorção. As imagens obtidas pela técnica de MEV revelaram superfícies heterogêneas e porosas, típicas de materiais lignocelulósicos. A cinética de adsorção foi mais bem descrita pelo modelo de pseudo-segunda ordem. Quanto ao estudo de influência do pH, o valor favorável para o processo foi de 5-6 para ambas as biomassas. A capacidade máxima de adsorção para Co(II) foi de 0,757 mmol g⁻¹ para a folha de ipê-roxo e 0,275 mmol g⁻¹ para a semente de açaí, enquanto para Cd(II), foi de 0,276 mmol g⁻¹ e 0,087 mmol g⁻¹, respectivamente. O modelo que melhor descreveu o processo foi o de Langmuir, com coeficiente de correlação de 0,999. Os biossorventes selecionados apresentaram eficiência na retenção dos íons metálicos estudados em amostras aquosas, configurando-se como alternativas sustentáveis e promissoras para o tratamento de águas residuais contaminadas.

Palavras-chave: adsorção; extração em fase sólida; cobalto; cádmio; folha ipê-roxo; semente de açaí

ABSTRACT

Wastewater contamination, caused by the presence of effluents, has led to increased research efforts to develop methodologies and techniques capable of analyzing, monitoring, and remediating these pollutants. Among the most concerning contaminants, metals stand out due to their high toxicity and ability to be easily absorbed by plants and animals. Many are persistent, accumulating in organisms and triggering biomagnification throughout the food chain. This study evaluated the potential of purple ipe leaves (*Handroanthus impetiginosus*) and açai seeds (*Euterpe oleracea* Mart.) as natural biosorbents for the removal of Co(II) and Cd(II) metal ions in aqueous solutions, using the solid-phase extraction technique. The biomaterials were characterized using techniques such as elemental analysis, SEM, EDX, FTIR, NMR, zeta potential and point of zero charge (pH_{PZC}) determination. The FTIR, NMR, EDX, and elemental analysis confirmed the presence of functional groups that favor interactions between Co(II) and Cd(II) metal ions and the materials' surfaces. The zeta potential indicated moderate stability (-14.7 mV) for purple ipe leaves, while açai seeds reached different peaks. The pH_{PZC} was 6.7 for purple ipe leaves and 6.5 for açai seeds, helping to define the optimal pH for adsorption. SEM images revealed heterogeneous and porous surfaces, typical of lignocellulosic materials. The adsorption kinetics for Co(II) and Cd(II) ions were best described by the pseudo-second-order model. Regarding pH influence, the favorable range for adsorption was 5–6 for both biomasses. The maximum adsorption capacities were 0.757 mmol g⁻¹ for Co(II) and 0.276 mmol g⁻¹ for Cd(II) in purple ipe leaves, while açai seeds showed capacities of 0.275 mmol g⁻¹ and 0.087 mmol g⁻¹, respectively. The Langmuir model best described the process, with a correlation coefficient of 0.999. The selected biosorbents demonstrated efficiency in retaining the studied metal ions in aqueous samples, proving to be sustainable and promising alternatives for treating contaminated wastewater.

Keywords: adsorption; solid-phase extraction; cobalt; cadmium; purple ipe leaf; açai seed

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Diferença entre bioacumulação e biomagnificação	10
Figura 2 – Representação da diferenciação entre quimissorção e fisissorção, respectivamente	15
Figura 3 – Gráfico de possíveis isotermas de adsorção	16
Figura 4 – Diferenças entre as definições de ácido-base de Arrhenius, Brønsted e Lewis	22
Figura 5 – Distribuição da família Bignoniaceae.....	23
Figura 6 – Anatomia do fruto do açaizeiro: (1) endosperma, (2) endocarpo, (3) mesocarpo e (4) embrião	26
Figura 7 – Coleta e preparo do material folhas de ipê-roxo.....	29
Figura 8 – Representação esquemática dos componentes do MEV	33
Figura 9 – Procedimento para análise MEV e EDX.....	34
Figura 10 – Esquematização do Estudo em Batelada.....	38
Figura 11 – Espectro de infravermelho referente aos materiais folha de ipê-roxo e semente de açaí.....	42
Figura 12 – Espectro de RMN de polarização cruzada $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C (linha sólida grossa) e polarização com inversão de fase (linha pontilhada fina) comparativa entre a folha de ipê-roxo e a semente de açaí	43
Figura 13 – Espectro de RMN de polarização cruzada $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C (linha preta) e polarização com inversão de fase (linha azul) da semente de açaí	44
Figura 14 – Imagens obtidas pelo MEV da folha de ipê-roxo triturada com magnificação de a) 200 vezes, b) 500 vezes, c) 1000 vezes, d) 2000 vezes, e) 2500 vezes, f) 5000 vezes	46
Figura 15 – Imagens obtidas pelo MEV da semente de açaí triturada com magnificação de a) 200 vezes, b) 500 vezes, c) 1000 vezes, d) 2000 vezes, e) 2500 vezes, f) 5000 vezes	48
Figura 16 – Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}) da folha de ipê-roxo.....	52
Figura 17 – Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}) da semente de açaí	53
Figura 18 – Distribuição de potencial zeta da folha de ipê-roxo	54
Figura 19 – Distribuição de potencial zeta da semente de açaí	55
Figura 20 – Influência do pH na adsorção do íon metálico Co(II) pela folha de ipê-roxo e semente de açaí.....	57

Figura 21 – Influência do pH na adsorção do íon metálico Cd(II) pela folha de ipê-roxo e semente de açaí	57
Figura 22 – Estudo cinético da adsorção do material folha de ipê-roxo em meio aquoso com Co(II) e Cd(II).....	59
Figura 23 – Estudo cinético da adsorção do material semente de açaí em meio aquoso com Co(II) e Cd(II).....	60
Figura 24 – Linearização do gráfico da cinética de adsorção da folha de ipê-roxo aplicado ao modelo de pseudo-segunda ordem: a) com Co(II) e b) com Cd(II)	63
Figura 25 – Linearização do gráfico da cinética de adsorção da semente de açaí aplicado ao modelo de pseudo-segunda ordem: c) com Co(II) e d) com Cd(II)	63
Figura 26 – Estudo da capacidade máxima de adsorção da espécie metálica Co(II) e Cd(II) pela folha de ipê-roxo	64
Figura 27 – Estudo da capacidade máxima de adsorção da espécie metálica Co(II) e Cd(II) pela semente de açaí	64
Figura 28 – Linearização do gráfico da capacidade máxima de adsorção de a) Co(II) e b) Cd(II), aplicado ao modelo de Langmuir, pela folha de ipê-roxo	69
Figura 29 – Linearização do gráfico da capacidade máxima de adsorção de c) Co(II) e d) Cd(II), aplicado ao modelo de Langmuir, pela semente de açaí	69
Figura 30 – Tipo de isotermas de Giles	70
Figura 31 – Classificação das isotermas de Giles comparada aos resultados obtidos no presente trabalho para a folha de ipê-roxo.....	72
Figura 32 – Classificação das isotermas de Giles comparada aos resultados obtidos no presente trabalho para a semente de açaí	72

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Ácidos duros, intermediários e moles.....	22
Tabela 2 – Tipo de rebrota de três espécies de Bignoniaceae.....	25
Tabela 3 – Condições operacionais utilizadas na determinação de Co(II) e Cd(II) por FAAS em soluções aquosas.....	42
Tabela 4 – Valores referentes à porcentagem em massa (% m/m) dos elementos presentes na folha de ipê-roxo em espectro de 20kV e magnificação de 500x	50
Tabela 5 – Valores referentes à porcentagem em massa (% m/m) dos elementos presentes na semente de açaí em espectro de 20kV e magnificação de 500x.....	50
Tabela 6 – Análise elementar de nitrogênio (N) e enxofre (S) da folha de ipê-roxo e da semente de açaí.....	51
Tabela 7 – Análise comparativa entre diferentes biossorventes com relação à análise elementar	51
Tabela 8 – Parâmetros eletrocinéticos da folha de ipê-roxo	54
Tabela 9 – Parâmetros eletrocinéticos e distribuição de carga da semente de açaí.....	55
Tabela 10 – Parâmetros obtidos dos modelos cinéticos de pseudo-primeira e segunda ordem para a folha de ipê-roxo e para a semente de açaí para o metal Co(II)	61
Tabela 11 – Parâmetros obtidos dos modelos cinéticos de pseudo-primeira e segunda ordem para a folha de ipê-roxo e para a semente de açaí para o metal Cd(II)	62
Tabela 12 – Parâmetros obtidos através das equações de Langmuir e Freundlich para a folha de ipê-roxo.....	67
Tabela 13 – Parâmetros obtidos através das equações de Langmuir e Freundlich para a semente de açaí.....	67
Tabela 14 – Tipo de isothermas de Giles.....	70
Tabela 15 – Tipo de subgrupo de isothermas de Giles	71
Tabela 16 - Capacidade de diferentes adsorventes e biossorventes na retenção dos íons metálicos Co(II) e Cd(II).....	73

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BSE	Do inglês, <i>Backscatted Electrons</i> , elétrons retroespalhados
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
EDX	Do inglês, <i>Energy-dispersive X-ray Spectroscopy</i> , espectroscopia de energia dispersiva de raios X
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
FAAS	Do inglês, <i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i> , espectrometria de absorção atômica em chama
FTIR	Do inglês, <i>Fourier transform-infrared spectroscopy</i> , espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier
IARC	Do inglês, <i>International Agency For Research on Cancer</i> , Agência Internacional de Pesquisa em Câncer
MAS	Do inglês, <i>Magic Angle Spinning</i> , rotação em ângulo mágico
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
ODS	Objetivos de Desenvolvimento Sustentável
PCZ	Do inglês, <i>Point Zero Charge</i> , ponto de carga zero
RMN	Do inglês, <i>Nuclear Magnetic Resonance</i> , ressonância magnética nuclear
SE	Do inglês, <i>Secondary Electrons</i> , elétrons secundários
SPE	Do inglês, <i>Solid-Phase Extraction</i> . extração em fase sólida

LISTA DE SÍMBOLOS

°C	Graus Celsius
µg L ⁻¹	Micrograma por litro
µg	Micrograma
µm	Micrômetro
C	Carbono
Ca	Cálcio
Cd	Cádmio
Co	Cobalto
eV	Elétron-volt
Fe	Ferro
g kg ⁻¹	Grama por quilograma
g	Grama
J	Joule
kcps	Quilo contagens por segundo
K _F	Constante de Freundlich
kHz	Quilohertz
K _L	Constante de Langmuir
kV	Quilovolt
m	Metro
mA	Miliampere
mg L ⁻¹	Miligrama por litro
mg	Micrograma
min	Minuto
mL	Mililitro

mN	MiliNewton
mS	MilliSiemens
ms	Milissegundo
N	Nitrogênio
nm	Nanômetro
O	Oxigênio
ppm	Partes por milhão
S	Enxofre
s	Segundo
Si	Silício
ton cm⁻¹	Tonelada por centímetro
Z	Número atômico
ε	Constante dielétrica do dispersante
η	Viscosidade

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	2
2.1. Água	2
2.2. Impactos ambientais	3
2.2.1. Industrialização, urbanização e contaminação dos recursos hídricos	3
2.2.2. Íons metálicos potencialmente tóxicos	4
2.2.2.1. Cobalto	6
2.2.2.2. Cádmio	8
2.3. Riscos à saúde humana	9
2.4. Técnicas de pré-concentração para análises de contaminantes	11
2.4.1. Extração fase sólida	12
2.4.2. Adsorção	14
2.4.3. Isotermas de adsorção	16
2.4.4. Modelos de isotermas	17
2.5. Fatores que influenciam a eficiência do processo adsorptivo	19
2.6. Biossorventes e biossorção	20
2.6.1. Folha de ipê-roxo	23
2.6.2. Semente de açaí	25
3. OBJETIVO GERAL	27
4. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	27
5. METODOLOGIA	28
5.1. Vidrarias, reagentes e soluções	28
5.2. Coleta e preparo dos materiais	28
5.3. Caracterização dos materiais	30
5.3.1. Caracterização por FTIR	30
5.3.2. Caracterização por RMN	31
5.3.3. Caracterização por MEV e EDX	32
5.3.4. Caracterização por Análise Elementar	35
5.3.5. Caracterização por pH _{PCZ}	36
5.3.6. Caracterização por Potencial Zeta	37

5.4.	Ensaio em batelada para avaliação das capacidades adsorptivas.....	38
5.4.1.	Influência do pH.....	39
5.4.2.	Influência do tempo de contato.....	40
5.4.3.	Capacidade máxima de adsorção.....	40
5.5.	Determinação de íons metálicos por FAAS.....	40
6.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	42
6.1.	Caracterização dos bioadsorptivos.....	42
6.1.1.	Caracterização por FTIR.....	42
6.1.2.	Caracterização por RMN.....	43
6.1.3.	Caracterização por MEV e EDX.....	46
6.1.4.	Caracterização por Análise Elementar.....	51
6.1.5.	Caracterização por pH _{PCZ}	52
6.1.6.	Caracterização por Potencial Zeta.....	54
6.2.	Ensaio de adsorção dos íons metálicos Co(II) e Cd(II) pela folha de ipê-roxo e pela semente de açaí.....	56
6.2.1.	Influência do pH.....	56
6.2.2.	Influência do tempo de contato.....	58
6.2.3.	Capacidade máxima de adsorção.....	64
7.	CONCLUSÃO.....	76
8.	PERSPECTIVAS.....	78
9.	REFERÊNCIAS.....	79

1. INTRODUÇÃO

A partir da Revolução Industrial houve a aceleração de emissão de poluentes e contaminantes que anteriormente eram restritos a usos domésticos e aos eventos naturais, como erupções vulcânicas, *tsunamis*, deslizamentos de terras, além de ciclones e furacões. No Brasil, a partir de 1900, iniciou-se o despejo de efluentes, especialmente industriais e domésticos, em águas residuais que, somado ao rápido crescimento urbano, aproximou as cidades e a população dos progressivos aumentos de poluição atmosférica e hídrica. Com isso, as questões ambientais ganharam destaque em pesquisas e na comunidade científica, sendo direta e indiretamente, abordadas nos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) nos últimos anos (AYRES, 1995; VALENTIM, 2007; ONU, 2015).

O manejo inadequado dos efluentes contribuiu significativamente para a contaminação dos recursos hídricos por diferentes classes de contaminantes orgânicos e inorgânicos. Associado a isso, encontram-se as emissões direta desses metais tanto na atmosfera quanto em lagos e rios, gerando o processo de biomagnificação, onde esses metais, que não estavam disponíveis para o consumo de animais e plantas, são acumulados ao longo dos ciclos de vida e cadeia trófica (HILVARSSON, 2007; WU, 2014). Desse modo, os metais assumem um papel crítico, pois são frequentemente tóxicos cumulativos nos organismos, não-biodegradáveis e possuem potencial carcinogênico em muitos dos casos (OGA, 2021).

Diante dessa problemática ambiental, tornou-se necessário o desenvolvimento de metodologias para análise, monitoramento e remediação de metais tóxicos presentes em águas residuais. Atualmente, há diversos métodos que permitem o controle de grande parte desses fatores. Para determinar e quantificar os íons metálicos em amostras aquosas, diversas técnicas instrumentais podem ser empregadas, sendo a espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS) uma das mais utilizadas devido à praticidade da metodologia (KEGLEY, 1998). No entanto, quando os analitos estão em concentrações muito baixas, técnicas de pré-concentração são utilizadas para viabilizar a análise (DIMPE; NOMNGONGO, 2016). Entre os métodos disponíveis, destacam-se a coprecipitação, a extração por ponto de nuvem, a extração líquido-líquido e a extração em fase sólida. Entre estas, a extração em fase sólida se destaca por sua rapidez, eficiência e viabilidade econômica, sendo amplamente empregada em análises de metais (QIN et al., 2023). A escolha da técnica depende

de fatores como custo, tempo, especificidades da amostra e impactos ambientais, mas métodos com a extração em fase sólida e coprecipitação se mostram mais vantajosas em termos de custo-benefício (RAJEDRAN, 2022).

Portanto, este projeto tem como objetivo usar a folha de ipê-roxo (*Handroanthus impetiginosus*) e a semente de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) como materiais para analisar e avaliar a capacidade de adsorção de espécies metálicas em amostras aquosas. Esses materiais apresentam grupos funcionais, como nitrogênio, oxigênio e enxofre, que permitem a fixação das moléculas de interesse, neste caso, os íons metálicos, através de interações com pares de elétrons não-ligantes. Essas interações funcionam como ácidos-bases de Lewis, promovendo a complexação dos íons metálicos.

Esta dissertação é organizada em quatro tópicos principais. O primeiro apresenta uma revisão da literatura sobre os temas relacionados aos problemas e impactos ambientais e à saúde humana, às características dos íons metálicos selecionados, bem como dos materiais escolhidos para atuar como biossorventes e às técnicas para análise dos contaminantes. No segundo, são explicitados os objetivos gerais e específicos deste trabalho. No terceiro, é detalhada a metodologia adotada para execução dos experimentos e caracterizações necessárias. E, por fim, no quarto tópico, são discutidos os resultados obtidos a partir das experimentações.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Água

A água possui propriedades químicas que a tornam um solvente universal, essencial para a vida. No estado líquido, permite a interação estável entre ligações químicas, facilitando a ocorrência de reações químicas e garantindo a manutenção principalmente de estruturas macromoleculares de reagentes necessários para o funcionamento celular. Suas características e propriedades como densidade, pressão e temperatura são ideais para manter de modo favorável a concentrações de reagentes e soluções essenciais tanto para o transporte quanto para o funcionamento adequado de mecanismos fisiológicos e regulatórios. Além disso, possui um alto calor específico (4,18 J/g °C) e elevada tensão superficial (~ 72,8 mN/m a 25 °C), e sua polaridade permite a formação de ligações covalentes, características essas fundamentais para a polimerização e organização de moléculas orgânicas essenciais à vida (PANG, 2014). É uma das substâncias mais abundantes na Terra, recobrindo

cerca de 70% da superfície terrestre, onde 67% são ocupados por mares e oceanos e 3% correspondem a porcentagem de água doce disponível, desses 3%, apenas aproximadamente 0,3% é de água doce explorável e potável, o restante engloba aquíferos, geleiras e lençóis freáticos (WWF, 2023).

A água é um recurso renovável devido ao seu ciclo hidrológico, porém, também atua como dispersora de partículas poluentes que, ao se dissolverem nas gotas de chuvas, depositam-se nas reservas de água doce exploráveis, principalmente em rios e lagos. Nos últimos anos, houve um aumento significativo na emissão e dispersão desses poluentes, de modo a comprometer a qualidade das águas e intensificando os desafios relacionados à sua preservação (BERNER, 2012).

Há significativos avanços na ciência ambiental ligados ao desenvolvimento de meios de purificação da água, principalmente na busca para determinação do método ideal de processos de separação e purificação de componentes de um fluxo de resíduos, de modo a poder reutilizá-los ou comercializá-los. Grandes avanços no tratamento de águas residuais permitem que milhões de pessoas habitem uma área e ainda mantenham a qualidade dos rios, lagos e oceanos circundantes (KEGLEY, 1998).

2.2. Impactos ambientais

2.2.1. Industrialização, urbanização e contaminação dos recursos hídricos

Nos últimos 250 anos, a poluição encontra-se presente nos mais diversos cenários. A Revolução Industrial acelerou o processo da emissão de poluentes e contaminantes que estavam restritos ao uso doméstico de combustíveis minerais e vegetais e a algumas emissões vulcânicas intermitentes, aumentando de modo considerável a produção de metais possivelmente tóxicos (AYRES, 1995).

No Brasil, a partir de 1900, a indústria reivindicou localizações específicas para suas instalações, locais esses que incluíam espaçamento amplos e planos, preferencialmente com proximidade de rios e córregos e meios de transporte. Desse modo, tornou-se possível ocupar áreas pouco otimizadas e desfazer-se dos efluentes ainda não sujeitos a um controle sanitário. Posteriormente, a partir de 1950, a geografia da produção adquire novas configurações, modificando as cidades e migrando para bairros periféricos e municípios vizinhos. Esse processo aproximou as

idades dos problemas ambientais, expondo a população a níveis progressivos de poluição tanto atmosférica quanto aquática (VALENTIM, 2007).

A partir do terceiro terço do século XX, a urbanização brasileira tornou-se praticamente generalizada, dessa forma, o crescimento populacional acelerado, somado ao estilo de vida consumista da sociedade contribuíram para a geração e emissão de poluentes nas mais diversas formas ao ambiente. A crença no progresso fundamentada na produção industrial levou a sociedade a negligenciar negativas geradas por esse modelo, especialmente nas áreas ambientais, urbanísticas e de saúde pública. Portanto, o manejo e gestão inadequados de resíduos provenientes de atividades industriais, agrícolas e urbanas resultaram e resultam em contaminação dos escassos recursos de água doce e explorável disponíveis, atingindo desde águas superficiais até águas subterrâneas (SANTOS, 2023).

No Brasil, o órgão responsável pela segurança e leis que controlam e fiscalizam os níveis de resíduos poluentes gerado é o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), garantindo o estudo e assessoria que visam novas propostas para preservar, apesar da exploração, o meio ambiente. E, no estado de São Paulo, a agência responsável pelo controle, fiscalização, monitoramento e licenciamento de atividades geradoras de poluição é a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB).

2.2.2. Íons metálicos potencialmente tóxicos

A poluição ambiental é um fenômeno completo que impacta três principais compartimentos naturais: solo, ar e água. Muito dos poluentes transitam entre esses meios, sendo a água o principal destino, uma vez que recebe contaminantes tanto do ar, por meio da deposição atmosférica, quanto do solo, por processos de lixiviação e escoamento superficial. Além disso, os serviços públicos de saneamento desempenham um papel fundamental para garantir a saúde coletiva e bem-estar social. A carência desses serviços acarreta impactos significativos, como aumento da incidência de doenças, além de submeter parcelas da população a condições de vida deletérias. Do ponto de vista regional, as regiões Norte e Nordeste do Brasil concentram os maiores déficits na cobertura dos serviços de saneamento básico. No Nordeste, apenas 74% da população possui acesso à rede de abastecimento de água potável, enquanto apenas 28% são atendidas por redes de esgotamento sanitário. A situação é ainda mais crítica na região Norte, onde apenas 57% dos domicílios

recebem água potável, e, entre esses, apenas 10% estão conectados a sistemas de coleta e tratamento de esgoto (CALISTRO, 2023; SNIS, 2019).

Os rios e seus afluentes recebem uma variedade de poluentes orgânicos e inorgânicos provenientes de atividades humanas, como descargas industriais, esgotos domésticos e escoamento agrícola. Esses contaminantes representam um sério risco ambiental devido principalmente à sua persistência no meio, pois muitos não se degradam facilmente ou formam compostos estáveis. Entre os principais poluentes aquáticos estão os metais pesados, como cádmio, chumbo e mercúrio, que se bioacumulam nos organismos, além de nutrientes como nitratos e fosfatos em excesso, pesticidas, herbicidas e contaminantes emergentes, como fármacos, hormônios e microplásticos, cujos impactos ainda estão sendo investigados. Essas substâncias não se restringem à água: migram para o solo, onde somam-se com hidrocarbonetos, solventes e resíduos sólidos e, para a atmosfera, migram na forma de material particulado, gases tóxicos e compostos voláteis, demonstrando como a poluição é um problema interligado que exige abordagens integradas de monitoramento e remediação (MANAHAN, 2024).

Os metais assumem uma posição de destaque entre as pesquisas mundiais, pois são um dos poluentes mais preocupantes por serem substâncias muitas vezes de toxicidade cumulativa, irreversíveis e não-biodegradáveis, caracterizados por seu potencial carcinogênico e pela capacidade de provocar intoxicações graves. São classificados como persistentes no ambiente e reconhecidos como poluentes emergentes, além de serem facilmente absorvidos, principalmente por seres vivos que vivem em meio aquoso. Desse modo, muitas vezes é exigido remoções custosas, como fitorremediação, lavagem de solos e precipitações químicas em águas, assim, a gestão ambiental deve priorizar o controle de fontes, como indústrias, mineração e agricultura, e realizar monitoramentos contínuos, especialmente nos recursos hídricos. (WU, 2014; CALISTRO, 2023).

Na natureza, os íons metálicos são predominantemente encontrados na forma de cátions, devido à sua tendência de doar elétrons e formar íons positivos, conforme suas baixas energias de ionização e afinidades eletrônicas. Metais alcalinos e alcalino-terrosos apresentam íons de cargas de valores fixos, sendo +1 e +2, respectivamente, enquanto metais de transição podem possuir mais de um estado de oxidação, formando cátions com cargas variáveis (RUSSEL, 2000). Esses íons

metálicos interagem com plantas e organismos principalmente através de processos de absorção, transporte e armazenamento, sendo essenciais, como zinco e ferro ou tóxicos, como cádmio e chumbo, dependendo da concentração e da espécie química. Em plantas, os metais são absorvidos do solo via raízes e complexados com moléculas orgânicas, podendo ser encorpados a enzimas ou proteínas (TAIZ et al., 2017). Em organismos, a interação ocorre via ligação a sítios ativos de biomoléculas ou, quando em excesso, pela geração de espécies reativas de oxigênio, desencadeando estresse oxidativo (NELSON, COX, 2021). Desse modo, a disponibilidade e a toxicidade dos metais dependem não somente da concentração, mas também da sua forma química e capacidade de interação com sistemas biológicos.

A toxicidade de uma substância está diretamente relacionada à sua reatividade e capacidade de interação química com outras moléculas, podendo comprometer processos vitais e funções biológicas essenciais. No caso dos metais, a interação com ligantes encontrados em organismos vivos desempenha um papel importante na toxicidade, especialmente com grupos doadores de pares de elétrons. Quando um íon metálico tóxico é absorvido e acumulado pode ocorrer uma reação de quelação, resultando em efeitos deletérios. Assim, o estudo da reatividade molecular é fundamental para prever os riscos ambientais e à saúde, permitindo avaliar quais substâncias e em que quantidades podem representar uma ameaça (KEGLEY, 1998). Assim, as reações de formação de complexos são largamente utilizadas na química analítica para diversa finalidades, sendo uma delas a extração de cátions presentes em um solvente (SKOOG, 2023). Neste contexto, a complexometria constitui uma técnica para análise quantitativa, usada para determinação da concentração de um analito, como os metais cobalto e cádmio, selecionados para este trabalho.

2.2.2.1. Cobalto

O metal cobalto, de símbolo Co, pertence ao grupo dos metais de transição externa na tabela periódica. Frequentemente ocorre na natureza sob o composto Co_3S_4 , como um sólido cristalino metálico do tipo sulfeto, com coloração variada de cinza a preto, ou sob a forma de um arseneto, CoAs_2 , na forma de um sólido cristalino cinza, com brilho metálico. Os minérios geralmente contêm níquel, ferro e cobre e são encontrados em associação com sulfeto de cobre (II), CuS . Para obtenção do cobalto, são feitas calcinações dos minérios, convertendo-os em óxido de cobalto (II), CoO ,

cujo qual é reduzido com auxílio de carvão, alumínio ou hidrogênio. Quando tratado com oxigênio em altas temperaturas, o CoO é convertido ao Co_3O_4 , apresentando retículo cúbico de face centrada com íons Co^{2+} em sítios tetraédricos e Co^{3+} em sítios octaédricos (ATKINS, 2023; MAHAN, 2015). Trata-se de um metal duro, de brilho branco-azulado ou prata-acinzentado e é moderadamente reativo. É bastante utilizado em ligas metálicas com ferro, chamado de aço alnico, composta por principalmente ferro, cobalto, níquel e alumínio, constantemente usado em construção de ímãs, como nos presentes em alto-falantes. Por se tratar de um metal resistente, é empregado em instrumentos cirúrgicos, brocas e ferramentas de tornos (ATKINS, 2023; MAHAN, 2015). Também é aplicado em alguns tratamentos de câncer e em indústrias de pigmentação de vidros e cerâmica, a coloração adquirida é decorrente de um pigmento que se forma quando o óxido de cobalto (II), CoO , é aquecido com sílica e alumina. Outras utilizações envolvem atuar como agente secante de tintas e vernizes e seus óxidos muitas vezes são utilizados como catalisadores em indústrias químicas e de óleos (CETESB, 2022).

Como citado anteriormente, é encontrado na forma de minério e é emitido naturalmente para a atmosfera por meio de vulcões e incêndios florestais. O modo antropogênico de emissão de cobalto envolve a queima de combustíveis fósseis, uso de fertilizantes, mineração e processos industriais que utilizam compostos de cobalto. Desse modo, quando liberado para atmosfera, é depositado em solos e águas superficiais por deposição seca e úmida, sendo encontrado em rochas, solos, águas, plantas e, em quantidades adequadas, animais. No solo, apresenta mobilidade reduzida e forte adsorção, sofrendo aumento em solos ácidos (CETESB, 2022).

A absorção de cobalto por ingestão é a principal forma de contaminação, entretanto também pode ocorrer por exposição dérmica e exposição pelo ar. A exposição por via oral causa efeitos gastrointestinais como náusea, vômito e diarreia e danos permanentes no sangue, fígado e coração. A exposição pelo ar a altos níveis desse metal resulta em efeitos respiratórios, como diminuição da função ventilatória, congestão, edema e hemorragia dos pulmões, podendo desenvolver a doença pneumoconiose por metal duro, uma doença onde há a progressão de fibrose intersticial pulmonar. Em pequenas quantidades, é um nutriente essencial para os mamíferos através da cobalamina, um componente da vitamina B12, por isso o cobalto e seus derivados são classificados pela Agência Internacional de Pesquisa em

Câncer (IARC) em “grupo 2B”, que envolvem compostos possivelmente cancerígenos ao ser humano (AVES & DELLA ROSA, 2003). Segundo o CONAMA, os valores permitidos de cobalto em água doce é de 0,05 a 0,2 mg L⁻¹, de 70 µg L⁻¹ a 1000 µg L⁻¹ em águas subterrâneas.

2.2.2.2. Cádmio

O metal cádmio, de símbolo Cd, pertence ao grupo dos metais de transição externa na tabela periódica. Trata-se de um metal que é um subproduto do processo de obtenção do zinco, obtido através de processos de extração do minério de zinco, envolvendo etapas como ustulação, redução do óxido de zinco, volatilização do cádmio e condensação seletiva, seguida de purificação (GOUVEA, MORAIS, 2007). Por ser mais volátil do que o zinco, desprende-se como vapor. Sua utilização está associada com a produção de baterias recarregáveis e já foi rotineiramente usado para galvanizar grandes objetos, protegendo-os da ferrugem. Os seus derivados, como o sulfeto de cádmio, CdS, é empregado em pigmentações de plásticos e outros compostos de cádmio são usados na produção de pilhas e baterias recarregáveis de níquel-cádmio, presentes em componentes eletrônicos e reatores nucleares (MAHAN, 2015; CETESB, 2022).

Estudos recentes confirmam que o íon de cádmio, Cd²⁺, é tóxico à saúde humana e reconhecido como um agente carcinogênico. Atua de modo a perturbar o metabolismo pela substituição de outros metais que apresentam propriedades químicas semelhantes, como o zinco e o cálcio, porém, esses são essenciais ao organismo, enquanto a substituição deles pelo cádmio resulta em ossos mais fragilizados e causando desordens renais e pulmonares (MAHAN, 2015). Uma das características importantes a serem ressaltadas para esse trabalho é que complexos que utilizam enxofre como ligantes são muito mais fortemente ligados ao íon Cd²⁺ do que, por exemplo, o íon Zn²⁺, que é um metal com propriedades semelhantes ao cádmio (ATKINS, 2023). No ambiente, é encontrado e liberado para a atmosfera através de atividades vulcânicas, erosão de rochas sedimentares e fosfáticas e por incêndios florestais. Pela ação antropogênica, como citado anteriormente, é emitido pelas atividades e produções que utilizam cádmio de diversas formas, como em manufaturas de baterias, pigmentos, recobrimento de produtos ferros e não-ferrosos etc., além de atividades de mineração e indústrias de fabricação de cimento e fertilizantes fosfatados (CETESB, 2022).

A água potável é contaminada pelo cádmio devido a presença do metal ser uma impureza existente no zinco de tubulações galvanizadas e acessórios metálicos. Um dos fatores determinantes para a disponibilidade de Cd^{2+} em solos e sedimentos é o pH, pois quanto maior a acidez, maior a disponibilidade. Desse modo, é bioacumulado em plantas aquáticas e passa a participar da cadeia alimentar, quando essa planta é consumida por pequenos invertebrados, moluscos, crustáceos, peixes e mamíferos (AZEVEDO, 2003). A exposição através da alimentação pode ocorrer por ingestão de bebidas ou alimentos contendo o metal. Os sintomas envolvem náuseas, vômitos, diarreias e fortes dores abdominais. No Japão, a contaminação por cádmio em uma água de irrigação de plantio de arroz causou uma doença caracterizada por extrema dor, dano renal e fragilidade óssea. A condição ficou conhecida como “doença de *Itai-itai*”, cuja tradução literal corresponde à expressão “ai-ai”. No entanto, em virtude de sua associação clínica com osteomalácia e osteoporose, caracterizadas por fraturas ósseas espontâneas e múltiplas, a denominação foi popularmente adaptada para “dor nos ossos” (CETESB, 2022). Segundo o CONAMA, a concentração permitida de cádmio em água potável é de $0,003 \text{ mg L}^{-1}$ e de $5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ em águas subterrâneas.

Portanto, a principal fonte de exposição ao cádmio para a população em geral e não fumantes é pela alimentação. Produtos de origem vegetal apresentam maiores concentrações de cádmio do que produtos de origem animal devido a bioacumulação, nesse caso, se iniciar pelos produtores da cadeia trófica. Além disso, o tabagismo aumenta a exposição ao cádmio porque as folhas de tabaco acumulam naturalmente altas quantidades do metal. É estimado que fumantes estão expostos a $1,7 \text{ } \mu\text{g}$ de cádmio por cigarro e cerca de 10% é inalado através da fumaça quando tragado. A inalação a curto prazo por causar destruição das células epiteliais do pulmão, ocasionando pneumonite química e edema pulmonar e, a longo prazo, doença pulmonar crônica obstrutiva, enfisema e distúrbio crônico dos túbulos renais (AZEVEDO, 2003; OGA, et al., 2021).

2.3. Riscos à saúde humana

Desde o final do século XIX têm sido estudadas as relações entre as respostas fisiológicas nos organismos e as propriedades físico-químicas dos produtos químicos, porém somente a partir do ano de 1960 que os riscos dos produtos para a saúde humana ganham notória visibilidade do público (CARSON, 2023). Atualmente, estima-se que as agências reguladoras mundiais estão desenvolvendo metodologias e

critérios para avaliar cerca de 100 mil produtos químicos existentes, bem como uma estimativa de 2000 novas substâncias desenvolvidas todos os anos (USEPA, 1976; UNEP, 2025).

As principais problemáticas acerca dos riscos de produtos químicos e poluição associadas à saúde humana são a bioconcentração, bioacumulação e a biomagnificação. A bioconcentração é o processo pelo qual uma substância química é absorvida por um organismo do meio ambiente somente através da sua superfície respiratória e dérmica, enquanto a bioacumulação ocorre por fontes dietéticas e ambientes naturais e é um processo no qual a substância química é absorvida nos tecidos de um organismo por todas as vias possíveis de exposição, sendo essas em trocas respiratórias, vias de alimentação e processos metabólicos (ARNOT; GOBAS, 2006). A biomagnificação é o processo pelo qual a atividade termodinâmica de uma substância química em um organismo excede a sua dieta, podendo ser mensurada e determinada em condições de campo ou em experimentos de laboratório (HILVARSSON et al., 2007). Além disso, a bioacumulação ocorre em apenas um único nível trófico, enquanto a biomagnificação se manifesta ao longo de diferentes níveis tróficos da cadeia alimentar e a bioconcentração refere-se à condição em que o organismo apresenta uma concentração da substância superior em relação ao meio (USP, 2023).

À vista disso, a contaminação dos recursos hídricos ocorre não apenas por meio do descarte de efluentes e da presença de poluentes em águas residuais, lagos e oceanos, mas também por meio da incorporação de contaminantes ao longo dos níveis tróficos das cadeias alimentares. Esse processo inclui a transferência de substâncias tóxicas e nocivas, como metais pesados e compostos orgânicos persistentes, por toda extensão de cadeias tróficas, de modo a contribuir com a permanência do ciclo de contaminação (BRASIL, 2024), como demonstrado na Figura 1.

Figura 1 – Diferença entre bioacumulação e biomagnificação

Bioacumulação

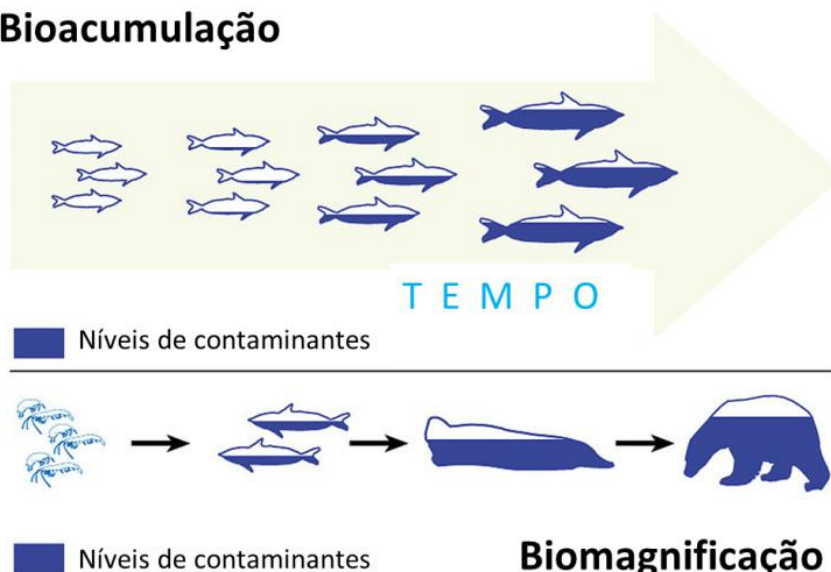


Imagem disponível em:

<<https://microambiental.com.br/noticias/o-derramamento-de-petroleo-no-nordeste-e-seus-problemas/>>. Acesso em: 05 abr. 2023

2.4. Técnicas de pré-concentração para análises de contaminantes

A pré-concentração é um método da química analítica que é empregada para aumentar a concentração de um ou mais analitos em uma amostra, facilitando sua detecção e quantificação. Esse procedimento é particularmente útil quando os analitos estão em concentrações extremamente baixas ou quando a matriz da amostra é complexa, podendo interferir na análise (DIMPE; NOMNGONGO, 2016). Desse modo, diversas técnicas são utilizadas para a remoção ou tratamento de águas residuais contaminadas por metais tóxicos, incluindo coprecipitação, extração líquido-líquido, extração por ponto de nuvem e extração em fase sólida. Dentre elas, a extração em fase sólida se destaca como uma das mais empregadas, diferenciando-se pela simplicidade, rapidez e maior eficiência na retenção de metais, o que a torna uma alternativa vantajosa em relação às técnicas convencionais (QIN et al., 2023).

A coprecipitação é uma técnica de pré-concentração utilizada para a remoção de metais em amostras de água, na qual o metal de interesse é incorporado a um precipitado formado por um agente carreador. Nesse processo, ocorre a adsorção ou incorporação do metal ao precipitado, que posteriormente é separado por filtração ou centrifugação, permitindo a recuperação do metal. As vantagens dessa técnica envolvem a alta eficiência na remoção de metais, a simplicidade, baixo custo e sua aplicabilidade em grandes volumes de amostra, porém, é possível a interferência de

outros íons presentes na amostra, que podem competir com o metal de interesse e afetar a eficiência do processo. Assim, embora seja um método relativamente simples, há possibilidade de demanda de etapas adicionais, aumentando o tempo e o custo da análise (LI; ZHANG; YANG, 2020).

A técnica de extração de ponto de nuvem se baseia na separação durante a formação de micelas em soluções surfactantes. O processo ocorre com a adição de um surfactante à solução, seguido do aquecimento até o ponto de nuvem, onde há a separação das fases, com os metais sendo concentrados na fase rica em surfactante, que pode ser isolada por centrifugação, e outra fase aquosa. Trata-se de uma técnica altamente eficiente para remoção de metais, simples e de baixo custo. No entanto, nessa técnica há a necessidade de controle preciso da temperatura de modo a garantir a ocorrência eficiente da separação, assim, é possível que haja interferências de outros componentes da amostra e dificuldades na remoção do surfactante após a extração, o que pode afetar a análise subsequente (SHOKROLLAHI et al., 2008).

Outro método de pré-concentração envolve a técnica de extração líquido-líquido que consiste em uma separação na qual os metais são transferidos de uma fase aquosa para uma fase orgânica com base na sua solubilidade nos dois solventes imiscíveis. O processo acontece com a adição de um agente quelante à amostra, formando complexos com os metais, seguido da introdução de um solvente orgânico, que, após agitação, extrai os complexos metálicos. Ao final da separação de fases, o metal pode ser recuperado da fase orgânica. As vantagens desse método envolvem tanto a alta seletividade para metais específicos quanto a sua aplicabilidade a diversos outros metais. No entanto, essa técnica apresenta uma desvantagem, sendo essa o uso de solventes orgânicos tóxicos, que podem representar riscos ambientais e à saúde (THASNEEMA et al., 2021).

Nesse sentido, a extração em fase sólida se mantém como um dos métodos mais amplamente utilizados, devido principalmente a sua eficiência e custo-benefício. A escolha da metodologia ideal depende de diversos fatores, como o investimento disponível, o tempo necessário, as particularidades do projeto e as características ecológicas envolvidas (RAJEDRAN, 2022).

2.4.1. Extração fase sólida

A *Solid-Phase Extraction* (SPE), ou extração em fase sólida é uma técnica amplamente utilizada para pré-concentração e purificação de analitos em amostras líquidas, sendo baseada na interação seletiva entre os constituintes da amostra, especificamente os íons metálicos, e um material sólido que atua como um adsorvente. Essa técnica permite a separação de substâncias de interesse de uma matriz complexa, removendo interferentes e aumentando a sensibilidade das análises. Seu funcionamento é semelhante ao da cromatografia líquida, porém com menor complexidade operacional e maior eficiência na extração de compostos específicos (JARDIM, 2010).

O processo da extração em fase sólida ocorre em quatro etapas principais, sendo a primeira o condicionamento, onde o adsorvente é ativado com solventes específicos, garantindo que os sítios ativos de interação estejam disponíveis para retenção dos analitos; a segunda etapa envolve o carregamento da amostra, onde a solução contendo os analitos de interesse interage diretamente com o adsorvente. Dependendo da interação química entre os íons metálicos e a superfície do material adsorvente, os analitos podem ser retidos. A retenção ocorre devido a ligações iônicas, forças de Van der Waals, interações de hidrogênio ou envolvendo a formação de um complexo de coordenação (BADAWY et al., 2022). A terceira etapa é chamada de lavagem, onde após a retenção seletiva dos analitos, um solvente de lavagem é utilizado para remoção das substâncias interferentes, de modo que o solvente selecionado deve ser capaz de eliminar as impurezas sem comprometer a retenção dos compostos-alvo e, por fim, a quarta etapa consiste na eluição, um processo no qual um solvente adequado é aplicado para romper as interações entre o analito e o adsorvente, promovendo sua recuperação. O tipo do solvente escolhido varia dependendo da polaridade e da solubilidade dos analitos retidos, garantindo que sejam transferidos para uma nova solução (BADAWY et al., 2022).

Essa técnica apresenta diversas vantagens, como alta eficiência de recuperação, menor impacto ambiental devido à redução no uso de solventes quando comparado as outras técnicas mencionadas anteriormente, e a possibilidade de automação, tornando-a ideal para análises em larga escala. No entanto, como contraponto, exige a necessidade de otimização dos parâmetros, incluindo a escolha do material do adsorvente, para garantir seletividade e eficiência. Embora o custo inicial dos materiais pode ser elevado, especialmente em processos de alta demanda,

esse investimento é compensado pela redução no consumo de solventes e pelo aumento da reprodutibilidade das análises (BADAWY et al., 2022).

Para utilização da técnica, tanto sorventes sintéticos quanto naturais têm sido utilizados como extratores em fase sólida para a retenção e pré-concentração de íons metálicos em amostras aquosas. No caso de adsorventes sintéticos, é comumente necessária uma reação química para introduzir grupos quelantes na superfície da matriz. Contudo, algumas modificações envolvem uso de solventes tóxicos, altas temperaturas e atmosferas inerentes, tornando o processo impraticável para aplicações em larga escala (RICHARDS; DAWSON; STUTTER, 2019).

Como alternativa aos materiais sintéticos, o uso de adsorventes naturais, também conhecidos como biossorventes, tem se apresentado como uma opção interessante como extratores em fase sólida para tratamento de águas e efluentes, devido ao seu baixo custo e à sua eficiência (RICHARDS; DAWSON; STUTTER, 2019), considerando que o princípio fundamental da SPE está diretamente relacionado ao fenômeno da adsorção. Dessa forma, a SPE pode ser compreendida como uma aplicação altamente controlada do processo de adsorção, permitindo a separação eficiente de substâncias com base em suas interações químicas e físicas (NASCIMENTO et al., 2014).

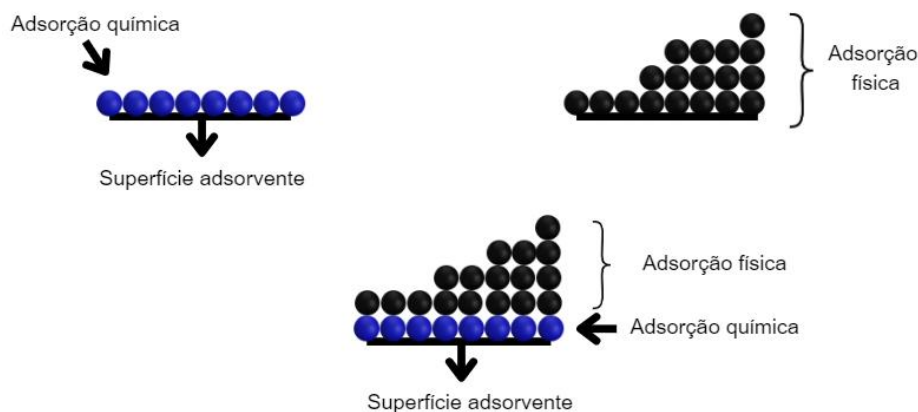
2.4.2. Adsorção

Dentre as técnicas conhecidas e estudadas para remoção de contaminantes de águas, a maioria envolve operações complexas, apresenta alto custo e consome grandes quantidades de energia (SIDDEG, 2020). Assim, a adsorção destaca-se por sua eficiência e custo-benefício.

Essa técnica físico-química se fundamenta na capacidade de certos sólidos de, por meio de suas superfícies, reterem e concentrarem substâncias ou íons presentes em soluções líquidas. A superfície onde ocorre a aderência das substâncias caracteriza o adsorvente, enquanto as espécies acumuladas são denominadas adsorvato. Em síntese, a adsorção pode ocorrer física ou quimicamente, entretanto, na adsorção física, há interações envolvendo forças de coesão molecular ou forças de Van der Waals, diferenciando-se da adsorção química, na qual ocorre um compartilhamento de elétrons, devido a algumas superfícies sólidas apresentarem

sítios ativos capazes de adsorver quimicamente o adsorvato (NASCIMENTO et al., 2014), conforme ilustrado na Figura 2.

Figura 2 – Representação da diferenciação entre quimissorção e fisissorção, respectivamente



Fonte: Autoria própria

Apesar dos conceitos de quimissorção e fisissorção serem bastante distintos entre si, ambos mecanismos de adsorção não são completamente independentes (ADAMSON, 1997). A adsorção física ocorre em toda superfície do material, sendo não específica ou localizada, sugerindo que nesse tipo de adsorção, as forças intermoleculares das moléculas presentes na solução e da superfície do adsorvente são maiores do que as forças atrativas entre as moléculas da própria solução, com isso, torna-se uma adsorção rápida e, muitas vezes, reversível (CLAUDINO, 2003; FOUST et al., 1982). Dessa forma, não há formação ou quebra de ligações, preservando a natureza química do adsorvato. Além disso, é possível a formação de múltiplas camadas adsorvidas (GOMIDE et al., 1980), como exemplificado na Figura 2. Na adsorção química, algumas superfícies são detentoras de sítios ativos capazes de adsorver quimicamente o adsorvato, tornando-a uma adsorção específica (NASCIMENTO et al, 2014).

A natureza físico-química dos materiais selecionados desempenha um papel fundamental para aplicação da técnica de adsorção. Características como porosidade, área superficial e presença de grupos funcionais são determinantes na escolha do objeto de estudo (DOMINGUES, 2005). Elementos como nitrogênio, oxigênio e enxofre são particularmente importantes, pois favorecem a retenção de íons de espécies metálicas na superfície do material adsorvente. Esses fatores influenciam

diretamente a capacidade de adsorção e a eficiência na remoção desses contaminantes (CASTRO, 2003).

A pesquisa por materiais adsorventes alternativos visa minimizar e simplificar o processo de preparação, mas preservando a alta capacidade de adsorção a um custo reduzido. Geralmente, adsorventes produzidos a partir de biomateriais residuais, apresentam duas vantagens, sendo o baixo custo a primeira e a abundância de matéria-prima a segunda (RAJENDRAN, 2022).

2.4.3. Isotermas de adsorção

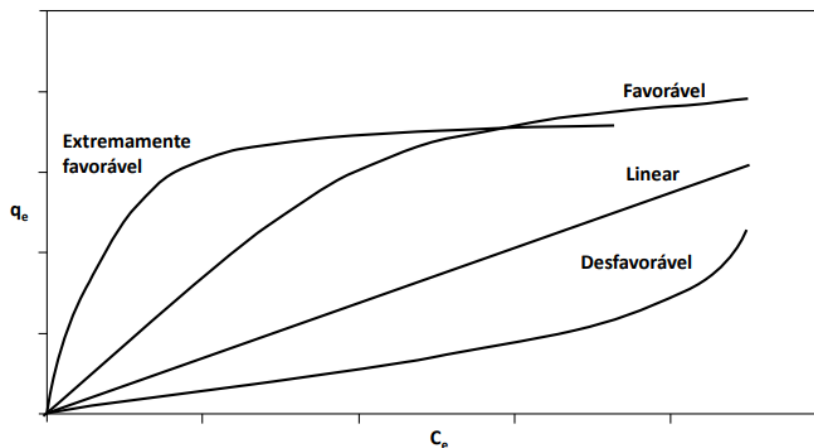
Para aplicação dos estudos de cinética e capacidade máxima, é necessária a elucidação dos mecanismos envolvidos em modelos matemáticos. Para análise do processo de adsorção, o estabelecimento do equilíbrio de adsorção é essencial. Nele, quando uma quantidade do material (adsorvente) entra em contato com um volume específico, denominado V , de uma solução contendo as espécies metálicas (adsorvato), a adsorção ocorre até que seja estabelecido o equilíbrio no sistema. Durante esse processo, os íons migram da fase aquosa para a superfície do adsorvente, até que a concentração de soluto na solução, denominada C_e , se estabilize e permaneça constante. Quando C_e se torna constante, é dito que o sistema atingiu o equilíbrio e a capacidade de adsorção do adsorvente, denominada q , é determinada (NASCIMENTO et al., 2014). Para isso, em termos matemáticos, é aplicada a equação (1) abaixo:

$$q = \frac{(C_o - C_e) \times V}{m} \quad (1)$$

Onde, q representa a capacidade de adsorção, em mg L^{-1} , C_o é a concentração inicial conhecida de adsorvato, C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio, V é o volume da solução contendo as espécies metálicas e m é a massa do adsorvente utilizada.

São chamadas de isotermas de adsorção por estarem sob condição isotérmica. As isotermas são diagramas que demonstram a variação da concentração de equilíbrio no sólido adsorvente com a concentração da fase líquida, em uma determinada temperatura. Os gráficos obtidos dessa relação fornecem informações importantes sobre o mecanismo da adsorção, como exemplificado na Figura 3 (NASCIMENTO et al., 2014).

Figura 3 – Gráfico de possíveis isotermas de adsorção



Fonte: NASCIMENTO et al., 2014

Ao examinar o comportamento das isotermas, quando o gráfico adquire uma concavidade voltada para baixo, há um favorecimento do processo adsorativo, indicando que uma quantidade significativa de adsorvato pode ser retida com uma pequena quantidade de adsorvente disponível. Entretanto, quando apresentam concavidade voltada para cima, a adsorção é desfavorecida, demonstrando uma capacidade de adsorção reduzida (SILVA, A., 2022).

2.4.4. Modelos de isotermas

Para esse trabalho, os modelos matemáticos utilizados para explicitar os detalhes dos experimentos englobam o modelo de Langmuir, Freundlich, cinético de adsorção, além dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem.

A equação do modelo de Langmuir, demonstrada na equação (2), é amplamente utilizada para representar processos de adsorção e baseia-se em alguns pressupostos fundamentais. Esse modelo considera que exista um número definido e pré-determinado de sítios disponíveis na superfície do adsorvente, sendo sítios caracterizados por terem energias equivalentes. Assim, resulta em uma adsorção em monocamada, de modo a formar apenas uma camada sobre a superfície do adsorvente. Além disso, pressupõe-se que cada sítio de adsorção acomoda apenas uma molécula, sem sobreposição ou ocupação múltipla (LANGMUIR, 1916).

$$q = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

Onde, q representa a quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}), q_{max} representa a capacidade máxima de adsorção, K_L a constante

de interação adsorvato e adsorvente, ou também denominada de constante de Langmuir, e C_e a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}).

Um parâmetro utilizado pelo modelo de Langmuir e que é fundamental para avaliação do processo de adsorção é o valor de R_L , denominado fator de separação, com o qual é possível prever se o processo de adsorção será favorável ou não. Esse fator é determinado a partir da constante de Langmuir e da equação (2), tendo-se a equação (3) (NASCIMENTO et al., 2014).

$$R_L = \frac{1}{(1+K_L C_o)} \quad (3)$$

Com o valor de R_L é possível analisar e classificar o processo adsorptivo como desfavorável quando R_L é maior que 1, linear quando $R_L = 1$, favorável à adsorção quando $0 < R_L < 1$, e irreversível quando $R_L = 0$. Nos casos em que R_L apresenta um valor negativo, entende-se que a equação de Langmuir não é aplicável (SILVA, A., 2022).

O modelo desenvolvido por Freundlich foi um dos modelos pioneiros em descrever a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material em solução. Esse modelo é aplicável em sistemas de superfície heterogênea e em processos de adsorção em multicamada e é descrito pela equação (4) (McKay, 1996).

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4)$$

Onde q_e é a quantidade de analito adsorvido por grama de adsorvente (mg g^{-1}), $1/n$ é a intensidade de adsorção; C_e é a concentração de equilíbrio em solução (mg L^{-1}) e K_F é a constante da capacidade de adsorção de Freundlich.

No modelo de Freundlich, para haver uma adsorção favorável, o valor de n tende a ser entre 1 e 10. Quanto maior o valor de n e, consequentemente, menor o valor de $1/n$, mais forte e intensa é a interação entre o adsorvato e o adsorvente (NASCIMENTO et al., 2014).

A cinética de adsorção é descrita como a taxa de remoção do adsorvato em relação a um determinado intervalo de tempo, envolvendo a transferência de massa do adsorvato presente na solução no estado líquido para a superfície do material

adsorvente (NASCIMENTO et al., 2014). Há diversos modelos cinéticos cujos quais são aplicados para analisar os mecanismos que atuam no processo de adsorção, como controle de difusão, reação química e transferência de massa. No entanto, os modelos mais comumente utilizados são os de pseudo-primeira ordem e o pseudo-segunda ordem (ROCHA et al., 2012).

O modelo de pseudo-primeira ordem é baseado na equação descrita por Lagergren (1898), que analisa a cinética de adsorção através da capacidade de retenção dos sólidos, descrevendo a razão entre a quantidade de adsorvato adsorvida no equilíbrio e a quantidade de espécies adsorvida por um período. Posteriormente, os pesquisadores Yuhshan Ho e Gordon McKay, em 1999, descreveram o modelo de pseudo-segunda ordem, que analisa a variação da adsorção do adsorvato na superfície do material adsorvente, dado um intervalo de tempo. O modelo é utilizado em sistemas com baixas concentrações de adsorvato (HO, MCKAY, 1999; HO, MCKAY, 1998). As equações de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem estão indicadas nas equações (5) e (6), respectivamente.

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1 t}{2,303} \quad (5)$$

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad (6)$$

Onde, na equação (5) e (6), q_e é a capacidade de adsorção no equilíbrio, q_t é a capacidade de adsorção no tempo t . Em 5, K_1 é a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem. E na equação (6), K_2 é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem.

2.5. Fatores que influenciam a eficiência do processo adsorativo

Há diversas variáveis de interesse na capacidade máxima de adsorção que podem ser controladas visando o melhor desempenho e otimização do processo adsorativo, principalmente controlar os fatores que influenciam na interação de contato entre o contaminante e a superfície do material (REDHA, 2020).

O pH é um fator determinante na captação de poluentes, pois determina o grau da distribuição de espécies químicas. Por exemplo, o *point of zero charge*, ou o ponto de carga zero (pH_{PCZ}) define que em pH de valores menores do que a carga pontual do material, há um aumento de cargas positivas na superfície do material, captando

preferencialmente ânions, enquanto valores maiores de pH do que a carga pontual, promovem uma superfície de carga negativa, facilitando a captação de espécies de cargas positivas. Há influência do pH também em soluções metálicas com elevados valores de pH, pois ocorre tendência de formação de hidróxidos dos metais, limitando aplicabilidade (APPEL et al., 2003).

A área superficial também pode influenciar diretamente o processo, pois a superfície disponível de material implica em maior ou menor adsorção, podendo ser realizada modificações, como adição de grupos funcionais nessas superfícies, obtendo melhores resultados. Além disso, a concentração inicial de contaminante influencia à medida em que a capacidade de remoção do material diminui com o aumento da concentração de poluentes, pela diminuição de sítios ativos presentes na superfície do adsorvente, bem como atinge um valor de capacidade de saturação. A concentração inicial de biossorvente possui impacto dependendo das concentrações. Quando elevadas, a quantidade de metal adsorvido por unidade de massa é baixa e quando em baixas concentrações, a quantidade de metal adsorvido por unidade de massa é alta (DOMINGUES, 2005; KANAMARLAPUDI, 2018).

Outros fatores envolvem o tempo de contato, onde cada biossorvente atinge um tempo requerido máximo de adsorção e a velocidade de agitação, no qual baixas velocidades garantem uma menor resistência à transferência de massa, aumentando, desse modo a capacidade de biossorção. Velocidades moderadas preservam a homogeneidade da solução, somado com uma alta capacidade de adsorção, enquanto velocidades altas diminuem a eficiência do processo. A temperatura também pode ser um fator primordial, pois, geralmente, a efetividade da adsorção aumenta com o aumento da temperatura (SAHA, 2019; TORRES, 2020).

2.6. Biossorventes e biossorção

Os biossorventes estabeleceram-se como uma notável alternativa para remoção de contaminantes presentes em águas, pois proporcionam altos níveis de eficiência, baixo custo de operação e, frequentemente, apresentam capacidade de reutilização dos materiais. Além disso, demonstram resultados favoráveis tanto em mínimas quanto em grandes concentrações de contaminantes (SALMAN, 2015).

Os biossorventes podem ter uma variedade de matrizes precursoras, que podem ser de matéria viva ou inativa. No caso de biossorventes de origem inativa, há

materiais que realizam bioissorção por meio de materiais lignocelulósicos. Os materiais lignocelulósicos podem ser encontrados em diferentes partes de um material vegetal, tais como: folhas, raízes, cascas, cascas de frutas, sementes etc., e, apresentam em sua composição essencialmente lignina, celulose e hemicelulose. Devido à presença de grupos aminas, amidas, grupos contendo enxofre (tiol) e grupos hidroxilas presentes na composição e na superfície desses materiais, torna-se possível a realização de fortes ligações e interações com os íons metálicos (RODRIGUES, 2014).

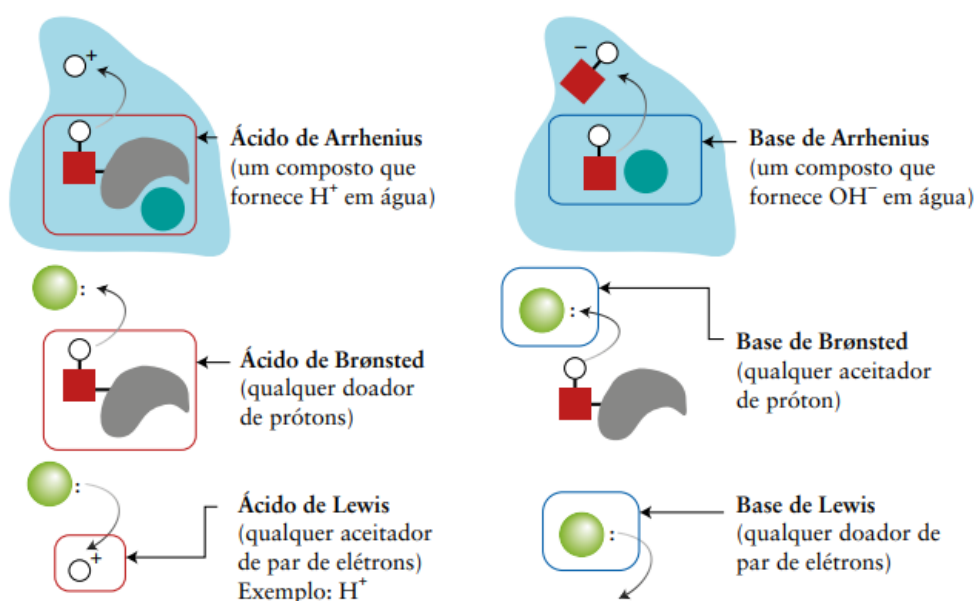
Os grupos funcionais contendo nitrogênio, enxofre e oxigênio podem ligar-se aos íons metálicos de três principais formas: por doação de pares de elétrons com consequente formação de complexos, por troca iônica dos íons hidrogênio ou por adsorção. Desse modo, os materiais lignocelulósicos são uma alternativa promissora para a remoção de metais de águas contaminadas (SUD, 2008). Portanto, a bioissorção é definida por um processo de remoção de poluentes através da adesão dos contaminantes à superfície do bioissorvente, por meio de reações físicas ou químicas (MRVČÍČ, 2012).

As definições de ácido-base de Lewis são fundamentais para compreensão do ancoramento de moléculas presentes na superfície dos bioissorventes, que contém átomos de oxigênio, nitrogênio e enxofre, pois estabelecem interações específicas com os adsorvatos, que são os íons metálicos. A interação é estabelecida porque os ametais citados podem atuar como bases de Lewis ao apresentarem pares de elétrons não ligantes, permitindo interações para formação de compostos de coordenação ou de complexos com os íons metálicos, portanto, a volumetria de complexação ou complexometria envolve a reação entre um íon metálico (ácido de Lewis) e um ligante (base de Lewis) (FERREIRA et al., 2011; ATKINS, 2023).

Há três definições distintas para os conceitos de ácido-base, sendo definidas por Arrhenius, Brønsted e Lewis, elucidadas de modo resumido na Figura 4. Lewis definiu uma base como doadora de par de elétrons, também conhecido como nucleófilo, e ácido como um aceptor de par de elétrons, denominado eletrófilo (ATKINS, 2023). Portanto, íons metálicos atuam como ácidos de Lewis, enquanto os complexos atuam como bases de Lewis. Dentre a classificação de ácidos e bases de Lewis, Pearson apresentou o conceito e a divisão entre ácidos e bases duros, intermediários ou moles (PEARSON, 1968). Essa distinção ocorre com base no tamanho do raio atômico e no

grau no qual uma molécula ou íon é distorcido através da interação com outras moléculas ou íons, sendo definida como polarizabilidade. Os ácidos e bases moles são consideravelmente maiores em tamanho de raio e designados como polarizáveis, enquanto ácidos e bases duros como não polarizáveis e apresentam tamanho de raios menores, assim, os íons intermediários apresentam propriedades intermediárias entre duros e moles (MIESSLER, 2014). A Tabela 1 traz exemplos de ácidos de Lewis.

Figura 4 – Diferenças entre as definições de ácido-base de Arrhenius, Brønsted e Lewis



Fonte: ATKINS, 2023.

Tabela 1 – Ácidos duros, intermediários e moles.

Ácidos duros	Ácidos intermediários	Ácidos moles
H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+	—	—
Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+}	—	—
BF_3 , BCl_3 , $B(OR)_3$	$B(CH_3)_3$	BH_3 , Tl^+ , $Tl(CH_3)_3$
Al^{3+} , $Al(CH_3)_3$, $AlCl_3$, AlH_3		
Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+}	Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Rh^{3+} , Ir^{3+} , Ru^{3+} , Os^{2+}	Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Cd^{2+} , Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , CH_3Hg^+ , $[CO(CN)_5]^{2-}$, Pd^{2+} , Pt^{2+} , Pt^{4+} , Br_2 , I_2
Íons com estados de oxidação formais de 4 ou mais	—	Metais com estado de oxidação zero
HX (moléculas de ligação de hidrogênio)	—	Aceptores- π : por exemplo, trinitrobenzeno, quininas, tetracianoetileno

Fonte: Pearson, 1968

2.6.1. Folha de ipê-roxo

A *Handroanthus impetiginosus* é uma árvore pertencente à família Bignoniaceae, que possui três principais gêneros: *Roseodendron*, *Handroanthus* e *Tabebuia*. São árvores perenes e caducifólias (GENTRY 1980, OLMSTEAD et al., 2009) e suas características morfológicas incluem folhas opostas, flores zigomorfas e o fruto é caracterizado pela presença de uma cápsula com sementes planas, aladas e exalbuminosas (SIMPSON, 2019). É conhecida popularmente no Brasil como ipê-rosa, ipê-roxo, pau-d'arco, pau-d'-arco-rosa e pau-d'arco-roxo (BRASIL, 2015) e é uma espécie amplamente distribuída do noroeste do México ao norte da Argentina (COLLEVATTI, 2012; MATOS et al., 2017), como indicado na Figura 5.

Figura 5 – Distribuição da família Bignoniaceae



Fonte: Neto, 2021

No Brasil, o ipê-roxo aparece em diferentes formações vegetais, comumente encontrada em florestas estacional semidecidual e decidual, e está presente em quatro dos seis domínios morfoclimáticos brasileiros, sendo esses Amazônia, Caatinga, Cerrado e nos Mares de Morros, especificamente no bioma Mata Atlântica, além de também ocorrer no Pantanal (GENTRY 1992 apud ESPÍRITO SANTO et al., 2013).

Atualmente, a nomenclatura atualizada para o ipê-roxo é *Handroanthus impetiginosus* (Mart. ex DC.) Mattos. Entretanto, segundo a literatura, pode também ser tratada por *Handroanthus impetiginosus*, *Handroanthus avellanadae*, *Tabebuia avellanadae*, *Tabebuia impetiginosa*, *Tecoma avellanadae* e *Tecoma impetiginosa* (TROPICOS, 2019).

Um dos diferenciais e destaques da *Handroanthus impetiginosus* se deve a sua resistência contra organismos xilófagos e alta resistência a cupins e fungos. Além disso, possui facilidade de manuseio e apresenta lenha de qualidade superior, e desse modo, é amplamente utilizada em diversas indústrias, como em construção civil, confecção de artigos de esporte, em ferramentas agrícolas e fabricação de instrumentos musicais (CARVALHO, 2003). E, posteriormente à proibição da extração de mogno, o ipê tornou-se a madeira mais valiosa do Brasil, resultando em uma espécie de altíssimo valor comercial (MARTINS et al., 2002).

Devido ao seu alto valor de mercado, o ipê-roxo possui alguns registros de depósitos em três bancos de patentes, sendo o *World Intellectual Property Organization* (WIPO) e *European Patent Office* (EPO), sediados na Europa e o *United States Patent and Trademark Office* (USPO), sediado nos Estados Unidos (BRASIL, 2015).

Uma das problemáticas envolvendo espécies de alto valor comercial é a reposição dessas nas florestas nativas. Para isso, um plano sustentável é desenvolvido, que após verificação, recebe uma certificação contendo certos padrões a serem cumpridos pelas empresas, sendo esses obter um padrão sólido de produção e que sejam ambientalmente amigáveis e socialmente responsáveis. Assim, a empresa recebe um selo de aprovação de órgãos superiores, que permite a venda a preços mais altos para consumidores que retroalimentam indiretamente a colheita sustentável em questão. Porém, estudos indicaram negligências nesse âmbito para o ipê (*Tabebuia* spp.), pois a maior parte das empresas estavam registradas no Brasil, mas com atuação no mercado de decks residenciais nos Estados Unidos. Desse modo, há prejuízo no reflorestamento e no valor agregado do produto (SCHULZE et al., 2008). Além disso, outro obstáculo significativo para o manejo sustentável é a escassez de regeneração natural de espécies comerciais. Assim, um estudo realizado por Mostacedo et al. (2009), verificou onde a regeneração está presente de acordo com os brotos vegetativo das raízes, caules e tocos de árvore derrubadas. Foram monitoradas 31 espécies, das quais, três da família Bignoniaceae, demonstraram ao menos um tipo de rebrota, como indicado na Tabela 2.

Tabela 2 – Tipo de rebrota de três espécies de Bignoniaceae.

Espécie	Tipo de rebrota	
	Raiz	Caule
<i>Tabebuia impetiginosa</i> (ipê-roxo)	Sim/baixo	Sim/alto
<i>Tabebuia serratifolia</i> (ipê-amarelo)	Sim/alto	Sim/baixo
<i>Zeyheria tuberculosa</i> (ipê-felpudo)	Não	Sim/alto

Fonte: Adaptado de Mostacedo et al., 2009

Outro fator prejudicial ao reflorestamento ocorre principalmente no estado de São Paulo, onde a vegetação nativa foi substituída por pastagens, anteriormente composta por matas semidecíduais e Cerrado, resultando em uma drástica perda do patrimônio genético florestal. Nesse sentido, surge a necessidade de estudos que visem a recuperação dessas áreas para conservação e para preservação da diversidade genética nos remanescentes florestais devido, primordialmente, ao endemismo do bioma Cerrado (MARTINEZ, 2008; SILVA, 2010). Portanto, considerando tanto a devastação do bioma Cerrado quanto a importância econômica do ipê-roxo, dois trabalhos foram realizados sobre o sequenciamento genômico da espécie *Handroanthus impetiginosus* com o objetivo de preservação da espécie (FERNANDES, 2015; SILVA-JUNIOR et al., 2018a).

O ipê-roxo, além do valor comercial, possui resistência a organismos parasitas devido à presença de moléculas bioativas, que têm diversas aplicações biotecnológicas, incluindo o desenvolvimento de produtos inseticidas. A presença de uma molécula chamada lapachol, do grupo da naftoquinonas, é o principal constituinte no extrato da madeira dessa espécie e o principal fator dos efeitos inseticidas (BORGES et al., 2019). Além disso, essa naftoquinona possui propriedades anticancerígenas, antiinflamatórias, analgésicas e antibióticas, sendo o principal constituinte do chá de casca de ipê-roxo (ARAÚJO, 2002; SILVA, 2003). Assim, este trabalho utiliza a folha de ipê-roxo como bioissorvente a fim de promover a reutilização dos componentes dessa árvore, diminuindo a formação de resíduo da espécie.

2.6.2. Semente de açaí

A *Euterpe oleracea* Mart. é uma palmeira conhecida como açaizeiro, pertencente à família Arecaceae e ao gênero *Euterpe*. Das dez espécies registradas no Brasil, sete ocorrem na Amazônia. É conhecida popularmente como açaí, açaí-do-baixo-amazonas, açaí-de-touceira, açaí-de-planta, açaí-da-várzea, juçara, juçara-de-touceira e açaí-verdadeiro. Trata-se de uma espécie de alta relevância econômica por causa de seus produtos, com destaque para o palmito e o suco extraído do fruto. A *Euterpe oleracea* Mart. ganhou destaque na indústria de processamento de palmito desde a década de 70, após o palmitero (*Euterpe edulis* Mart.) entrar sob risco de extinção (OLIVEIRA, 2000; ROGEZ, 2000).

O açaí-roxo é o tipo predominante de fruto encontrado na Amazônia e a colheita é realizada durante todo o ano, com rendimentos maiores ou menores em qualidade a depender dos meses da safra. De agosto a dezembro, considerados “meses secos”, ocorre a alta temporada, enquanto nos meses de janeiro a julho, considerado “meses chuvosos”, ocorre a baixa temporada da colheita. Estima-se que, no Brasil, haja consumo diário de 360.000 litros de açaí e o consumo anual ultrapassa 180.000 toneladas, rendendo aproximadamente 100.000 toneladas de semente de açaí (IBGE, 2020).

O termo “semente de açaí” é amplamente utilizado na literatura técnica e em publicações científicas, do ponto de vista botânico, essa designação é imprecisa (KOZLOWSKI, 1972). O fruto do açaizeiro é um uma drupa cuja maior parte é composta por um caroço lenhoso, que corresponde ao endocarpo envolvendo a semente verdadeira, como demonstrado e indicado na Figura 6. Essa estrutura interna é comumente chamada de “semente”, apesar da semente propriamente dita estar localizada no interior do endocarpo e ser a parte responsável pela germinação e replantio da espécie (PEREIRA et al., 2021). Nas aplicações industriais e científicas, o aproveitamento usual se dá sobre o endocarpo, por ser o principal componente em volume e massa do fruto, especialmente após a retirada da polpa. Assim, o uso do termo “semente de açaí” permanece por convenção, embora se refira, na prática, predominantemente ao endocarpo do fruto (PEREIRA et al., 2021; HENDERSON; GALEANO, 1996).

Figura 6 – Anatomia do fruto do açaizeiro: (1) endosperma, (2) endocarpo, (3) mesocarpo e (4) embrião



Fonte: Adaptado de Castro, 2019

A semente do fruto açaí apresenta coloração marrom-clara e representa aproximadamente 90% do peso total e 90% do diâmetro do fruto. Corresponde a uma camada de fibras ásperas que recobre uma polpa de coloração violeta, que constitui a parte comestível do fruto (STRUDWICK, 1988). Três quartos da sua composição bromatológica consiste em celulose e hemicelulose e o um quarto restante é distribuído entre proteínas, mineiras e lipídios (RODRIGUES, 2006). São frequentemente negligenciadas como resíduos, sendo uma pequena parcela utilizada como alimento para porcos ou, quando apodrecidas, são usadas como substrato para envasamento de plantações ou jardins domésticos (LICHTENTHÄLER, 2005), porém contêm propriedades físicas e químicas significativas que podem ser aproveitadas para diversas aplicações, tornando-os ideais para uso em materiais e processos biotecnológicos (NASCIMENTO et al., 2010). Dessa forma, esse trabalho utiliza a semente de açaí visando evitar a produção de resíduos e, simultaneamente, aproveitar a semente de açaí como uma nova fonte de renda, representando uma significativa relevância econômica.

3. OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho foi investigar o uso da folha de ipê-roxo e da semente de açaí como bioissorventes na remoção de íons metálicos. Especificamente, buscou-se aplicar esses materiais na adsorção de íons de cobalto e cádmio, além de avaliar suas capacidades adsorptivas em relação aos íons metálicos selecionados.

4. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Caracterizar a semente de açaí e a folha de ipê-roxo por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), com a finalidade de identificação dos grupos químicos presentes nos materiais;

Interpretar a estrutura do material, através da ressonância magnética nuclear (RMN) de ^{13}C e $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C com polarização cruzada;

Avaliar as características das partículas dos materiais por microscopia eletrônica de varredura (MEV), fundamental para o entendimento do processo envolvido na adsorção das espécies metálicas;

Quantificar a composição química dos materiais por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX) e análise elementar;

Determinar o ponto de carga zero (pH_{PCZ}) dos materiais, a fim de determinar o pH no qual a superfície do material possui estabilidade;

Caracterizar a carga superficial dos materiais através do Potencial Zeta, identificando os picos predominantes no perfil de distribuição;

Avaliar a eficiência dos materiais na adsorção dos metais Co(II) e Cd(II) por meio de estudos cinéticos, utilizando modelos matemáticos de pseudo primeira e segunda ordem;

Determinar a capacidade máxima de adsorção utilizando os modelos de isotermas de Freundlich e Langmuir, considerando a influência do pH da solução.

5. METODOLOGIA

5.1. Vidrarias, reagentes e soluções

Para a condução dos experimentos deste trabalho, foram empregadas diversas vidrarias e equipamentos comumente encontrados em laboratórios de química, incluindo tubos tipo Falcon, béqueres, pipetas volumétricas, pipetas automáticas, espátulas etc. Todos os reagentes utilizados foram de alto grau analítico ou de alta pureza. Para cada metal, foi preparada uma solução estoque de 400 mg L^{-1} . Para o preparo da solução de cobalto foi utilizado o reagente nitrato de cobalto P.A. hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 98% da marca VETEC; para o cádmio, nitrato de cádmio P.A. tetra hidratado ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) $\geq 99\%$ da marca SIGMA-ALDRICH e para o níquel, nitrato de níquel P.A. hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 97% da marca VETEC. Além disso, foi usada água deionizada, obtida pelo sistema Direct-Q (Millipore, França).

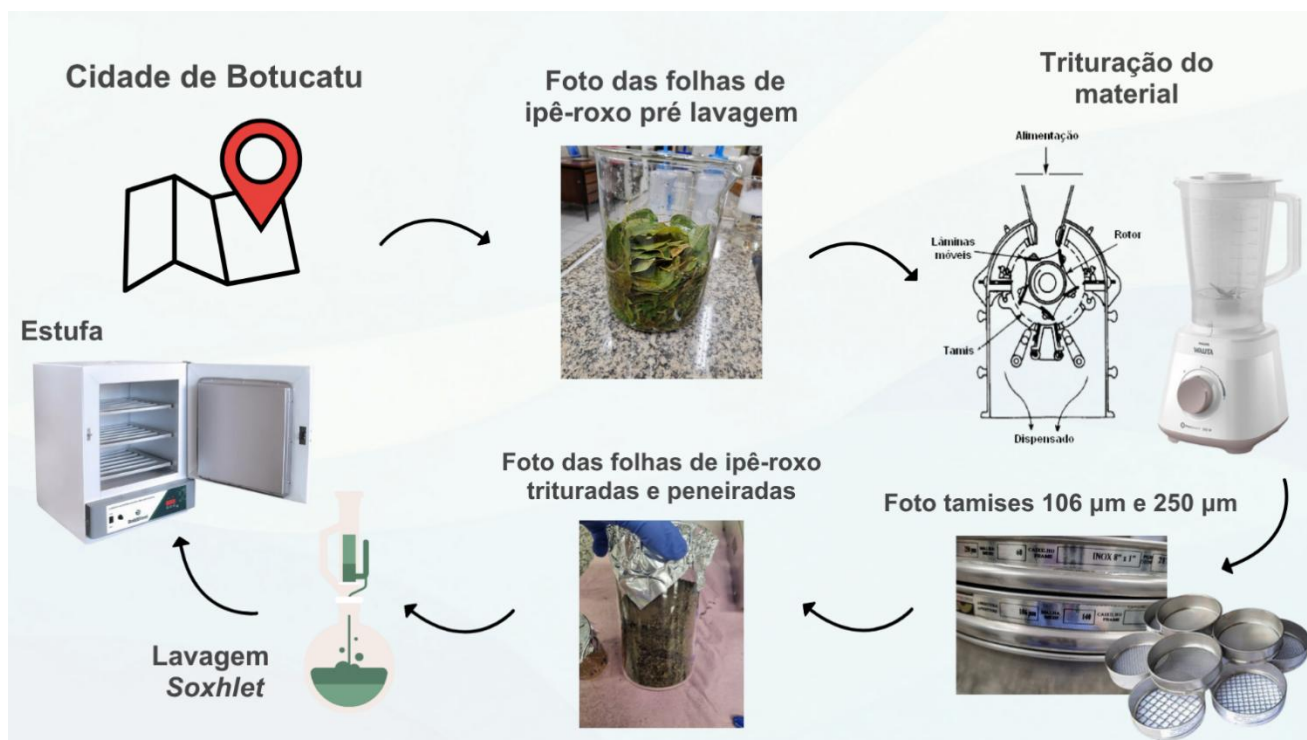
5.2. Coleta e preparo dos materiais

As folhas de ipê-roxo foram coletadas nas proximidades do centro da cidade de Botucatu (coordenadas: -22.87916, -48.44484), no estado de São Paulo. Após a coleta, as folhas foram lavadas em água corrente e, em seguida, submetidas a três lavagens com água destilada para eliminar partículas superficiais e resíduos sólidos não aderentes. O material foi mantido em um recipiente de vidro e secado em estufa a 50°C por 24 horas. Posteriormente, a amostra foi triturada em um moinho de facas e homogeneizada em liquidificador. O pó obtido foi peneirado em uma peneira comum e fracionado em granulometria específica utilizando tamises de laboratório padronizados entre 106 µm e 250 µm, com auxílio de um agitador mecânico de peneiras.

Com o material peneirado, para garantir a remoção eficaz de contaminantes persistentes, como partículas orgânicas solúveis que poderiam comprometer a adsorção de espécies metálicas nos sítios ativos do material, o pó peneirado foi submetido à extração sólido-líquido em aparelho *Soxhlet*. O sistema foi montado com vidrarias adequadas, incluindo um balão de fundo redondo e um condensador. O material em pó foi acondicionado em papel filtro quantitativo na forma de pacotes e inserido no extrator. Este foi acoplado ao balão de fundo redondo contendo aproximadamente 300 mL de água deionizada. O balão foi colocado em uma manta aquecedora, enquanto o condensador foi conectado a um sistema de bomba de refrigeração e a uma bomba de circulação de água, mantendo o refluxo do solvente.

O material foi lavado por esse sistema até que a água resultante se tornasse incolor, o que levou dois dias de processo contínuo. Posteriormente, a amostra foi novamente submetida à estufa para secagem completa. O esquema do procedimento está ilustrado na Figura 7.

Figura 7 – Coleta e preparo do material folhas de ipê-roxo



Fonte: Autoria própria

Para preparação da semente de açaí, é necessária a separação das sementes da polpa. Para isso, os frutos são macerados em água morna e posteriormente, são centrifugados (STRUDWICK, 1988). O processo de trituração e lavagem se assemelhou ao descrito para a folha de ipê-roxo, diferenciando-se pela utilização de tamises de laboratório com tamanho padronizado diferente, no caso superiores a 250 µm, para fracionamento do material e pela técnica de lavagem por *Soxhlet*, que teve duração de três dias contínuos.

5.3. Caracterização dos materiais

Os materiais utilizados, semente de açaí e folha de ipê-roxo, foram caracterizados por diversas técnicas: Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR), Ressonância Magnética Nuclear (RMN), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplada à Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX), análise elementar de nitrogênio e enxofre, determinação do Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}) e potencial zeta.

5.3.1. Caracterização por FTIR

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica analítica amplamente utilizada para identificação de ligações químicas e grupos funcionais presentes na amostra. Baseia-se na interação entre a radiação

infravermelha e as vibrações moleculares da amostra. Desse modo, faz com que as moléculas absorvam energia em frequências específicas, que correspondem aos modos de vibração das suas ligações químicas. Cada grupo funcional apresenta bandas de absorção em regiões específicas do espectro, assim, é possível a correlação entre os picos observados com a estrutura molecular do material analisado (REES, 2010).

A identificação dos grupos funcionais foi realizada por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) utilizando um espectrômetro Nicolet iS5 (Thermo Scientific) do Instituto de Química (INQUI) da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul. Os espectros foram obtidos na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 200 varreduras, em modo de transmitância. Para a análise, as amostras foram homogeneizadas com 95 mg de brometo de potássio (KBr) na proporção de 2% (m/m) e compactadas na forma de pastilhas. Esta metodologia permitiu a caracterização das bandas de absorção correspondentes aos grupos funcionais presentes no material.

5.3.2. Caracterização por RMN

A técnica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) com $\{^1\text{H}\}\text{-}^{13}\text{C}$ e polarização cruzada é uma metodologia avançada utilizada principalmente para análise de materiais sólidos, como polímeros, materiais porosos ou substâncias insolúveis, onde a RMN convencional em estado de solução não é eficiente (CASABIANCA, 2020). A técnica consiste na transferência da magnetização dos núcleos de hidrogênio ^1H , que são normalmente abundantes e sensíveis, para os núcleos de carbono-13, que são menos detectáveis, de modo que há uma melhora no sinal, permitindo a identificação de estruturas moleculares (PANG et al., 2022). É um procedimento bastante útil para estudar a organização atômica, interações entre átomos e a dinâmica molecular em materiais, fornecendo informações detalhadas sobre sua composição e arranjo estrutural.

Os experimentos de RMN em estado sólido foram realizados em um espectrômetro Agilent DD2 operando em um campo magnético de 5,6 Tesla. As amostras de folha de ipê-roxo e semente de açaí, na forma sólida, foram preparadas em rotores de zircônia com 4 mm de diâmetro. Para a obtenção dos espectros de ^{13}C , utilizou-se a técnica de Rotação em Ângulo Mágico (MAS) a uma frequência de 5 kHz,

combinada com a polarização cruzada (CP) $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ para aumento da sensibilidade. O tempo de contato de Hartmann-Hahn foi ajustado para 1 ms, e o pulso de $\pi/2$ para ^1H teve duração de 6 μs . Durante a obtenção do sinal de ^{13}C , foi aplicado o desacoplamento heteronuclear de ^1H com nutação de 100 kHz para melhorar a resolução.

Foram coletados aproximadamente 20.000 transientes para cada espectro, com um tempo de espera de *delay* de 5s entre os pulsos. Os desvios químicos de ^{13}C foram referenciados em relação ao tetrametilsilano (TMS), utilizando adamantano como padrão secundário, cujo pico de CH_2 aparece em 38,6 ppm em relação ao TMS. Todos os experimentos foram conduzidos no Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear do Instituto de Física de São Carlos na Universidade de São Paulo (IFSC-USP).

5.3.3. Caracterização por MEV e EDX

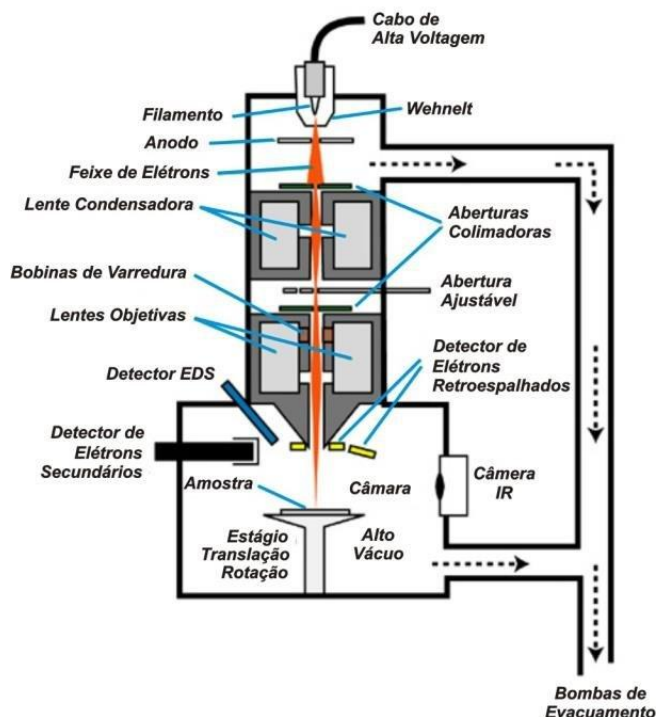
Para caracterizar a morfologia da semente do açaí e da folha do ipê-roxo foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) da marca FEI, modelo Quanta 200 com detector de elétrons secundários Everhart-Thornley, do Centro de Microscopia Eletrônica do Instituto de Biociências da UNESP câmpus Botucatu. Além disso, um detector de espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDX), modelo 510MX1119 da Oxford Instruments X-Max, acoplado ao MEV, foi empregado para identificar os elementos químicos presentes nas amostras.

Uma das técnicas mais úteis para examinar e analisar a morfologia da microestrutura e caracterizações da composição química é a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), sendo uma técnica de fácil interpretação. A utilização desse microscópio permite a combinação da análise microestrutural com a microanálise química, se munido de um detector adequado ao extenso uso dessa técnica. A capacidade de capturar e medir as várias radiações resultantes das interações elétron-amostra é o que torna a microanálise e a microscopia eletrônica de varredura tão versáteis (ZHOU et al., 2006).

O Microscópio Eletrônico de Varredura é um equipamento que funciona com um detector de cintilação que converte os elétrons em sinal de luz. É um dispositivo que converte os elétrons em sinais de luz, que são registrados por um tubo fotomultiplicador. O feixe de elétrons é usado para a produção de partículas de

elétrons com quantidades de energia suficientes para serem captados pelos detectores. Esse feixe eletrônico é ajustado por diversas lentes eletromagnéticas para gerar um feixe de elétrons focado e reduzido em uma região específica da amostra. Desse modo, a formação de imagens no MEV depende da interação entre os sinais produzidos pelos elétrons primários e a amostra, assim, pode-se resultar em dois tipos de interação: as elásticas e as inelásticas. Se ocorrer perdas insignificantes de energia e por uma mudança com uma angulação acima de 90° , caracteriza-se a interação elástica, cuja produz elétrons retroespalhados (BSE), que são elasticamente espalhados, e produzem sinais eficazes para formação de imagens da amostra, especialmente úteis para contraste de composição (WALECKA, 2001). Na interação inelástica, há transferência de energia do elétron primário para os átomos da amostra, resultando na emissão de elétrons secundários (SE). Esses elétrons, com baixa energia (<50 eV), são originados de camadas mais externas e superficiais do material e são altamente sensíveis à topografia superficial, fornecendo imagens com alta resolução e detalhamento morfológico (ZHOU et al., 2006). Além disso, outros sinais são produzidos no contato do feixe de elétrons com a amostra, como a emissão de raios X característicos e catodoluminescência (OATLEY, 1972).

Figura 8 – Representação esquemática dos componentes do MEV



Fonte: CARVALHO, 2018

As imagens fornecidas pelo MEV resultam das variações de contraste que ocorrem pelo feixe de elétrons primários ao varrer de ponto a ponto a superfície da amostra analisada. É possível a formação de imagens por diferentes contrastes, sendo que os mais usuais são o de orientação e o de voltagem. No de orientação, acontece em amostras que possuem superfícies rugosas, desse modo, os elétrons que estão substancialmente mais próximos do feixe não sofrem obstrução em direção ao detector, assim, criam imagens com maior claridade, enquanto elétrons mais distantes ou em áreas descontínuas, há obstrução e, conseqüentemente, formam imagens mais escuras. No contraste por voltagem, durante a obtenção da imagem, em amostras que não são condutoras e que não foram recobertas por um material condutor, há o acúmulo de cargas negativas em algumas regiões das superfícies não condutoras do material à medida que o feixe varre a amostra. O modo mais eficiente e comumente usado para evitar o carregamento é depositando uma fina camada de um material condutor sob o material selecionado (ZHOU et al., 2006).

No caso da preparação do ipê-roxo e da semente de açaí para análise, foi utilizada uma prensa hidráulica à 2 ton cm⁻² de modo a assegurar a uniformidade da superfície dos materiais. Em seguida, as espécimes foram fixadas em um suporte (*stub*) de alumínio com uma fita adesiva de fibra de carbono. Por fim, uma camada de ouro foi depositada sobre as amostras por meio do equipamento metalizador Baltec SCD 050. A esquematização do processo para preparação do suporte (*stub*) está ilustrado na Figura 9.

Figura 9 – Procedimento para análise MEV e EDX



Fonte: Autoria própria

5.3.4. Caracterização por Análise Elementar

Para quantificar os elementos nitrogênio e enxofre presentes nas amostras, foi feita a caracterização por análise elementar realizada no Departamento de Solos e Recursos Ambientais da Faculdade de Ciências Agronômicas da UNESP campus Botucatu. Para determinação dos elementos citados, foi utilizado o método de *Kjeldahl* para detecção de nitrogênio e a metodologia de turbidimetria proposta pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) para quantificação do enxofre.

A determinação de nitrogênio foi realizada pela solubilização com ácido sulfúrico (H_2SO_4) e, consecutivamente, pelo método de *Kjeldahl*. O princípio da técnica de *Kjeldahl* baseia-se em três procedimentos: digestão, destilação e titulação das amostras. No primeiro passo, a amostra do material é aquecida a uma temperatura de aproximadamente 300°C e, em seguida, é misturada com ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4), que decompõe a matéria orgânica. Posteriormente, é adicionado um catalisador, sulfato de cobre (CuSO_4), e um agente oxidante, de modo que aceleram o processo e aumentam a eficiência da digestão, assim, quando a solução atinge uma coloração incolor ou ligeiramente azul-esverdeada, a etapa da digestão foi concluída. (CARMO et al., 2000).

Em seguida, para a etapa da destilação, a solução é resfriada e diluída com água destilada e, logo depois, é adicionado um excesso de hidróxido de sódio (NaOH) a fim de alcalinizar a solução e converter o sulfato de amônio formado em amônia gasosa (NH_3). O sistema de destilação aquece a mistura, e o vapor de amônia é arrastado por um fluxo de vapor e capturado em uma solução ácida, geralmente contendo ácido bórico (H_3BO_3), formando o borato de amônio (CARMO et al., 2000).

Por fim, na etapa da titulação é quantificado a presença de nitrogênio na amostra. A solução contendo o borato de amônio é titulada com concentrações conhecidas de ácido clorídrico (HCl) ou ácido sulfúrico (H_2SO_4), utilizando um indicador para visualização do ponto de equivalência. Desse modo, o volume de ácido consumido na titulação permite o cálculo da quantidade de nitrogênio presente na amostra (CARMO et al., 2000).

A determinação de enxofre foi realizada de acordo com a técnica de turbidimetria. Nesse procedimento, a etapa inicial envolve a solubilização das amostras com ácido nítrico (HNO_3) 65% e ácido perclórico (HClO_4) 70%. O material é colocado em um tubo digestor e é adicionado ácido nítrico 65%, e após doze horas, o ácido perclórico também é adicionado à solução. Depois, o íon sulfato (SO_4^{2-}) é precipitado pela adição de cloreto de bário (BaCl_2) a solução, na forma de sulfato de bário (BaSO_4). Esse íon provoca turbidez na solução, cuja turbidez é quantificada espectrometricamente, porém a leitura é realizada após cinco minutos, pois o sulfato de bário tende a decantar rapidamente (CARMO et al., 2000).

5.3.5. Caracterização por pH_{PCZ}

Diversos fatores podem influenciar o processo de adsorção, como as propriedades do adsorvato e dos adsorventes, a área superficial, a temperatura do sistema e o pH do meio (NASCIMENTO et al., 2014). A caracterização do ponto de carga zero, PCZ (do inglês, *point of zero charge*) visa investigar as informações da carga da superfície do material.

Para a determinação do pH_{PCZ} de cada amostra, pesaram-se 20 mg de semente de açaí e 20 mg de folha de ipê-roxo, que foram adicionados a onze tubos tipo Falcon contendo 20 mL de água ultrapura, com pH variando de 1 a 11. O pH das soluções foi ajustado com soluções diluídas de ácido nítrico (HNO_3) e hidróxido de sódio (NaOH) a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, utilizando-se um pHmetro da marca Metrohm 827. Os tubos foram

agitados por 24 horas e, em seguida, as amostras foram centrifugadas para sedimentação dos materiais. O pH do sobrenadante foi então medido novamente com o mesmo pHmetro. Com os valores obtidos, foi construído um gráfico do $\text{pH}_{\text{INICIAL}}$ versus o pH_{FINAL} , onde o pH_{PCZ} foi identificado no ponto em que o pH final se manteve constante ao inicial. (TAN et al., 2008).

5.3.6. Caracterização por Potencial Zeta

A caracterização por potencial zeta é uma técnica que avalia a carga superficial e a estabilidade coloidal em meio aquoso, fornecendo informações sobre suas interações com espécies iônicas (HUNTER, 1981). Potenciais zeta elevados indicam forte repulsão eletrostática entre partículas, de modo que valores próximos a zero sugerem tendência à aglomeração, danificando a eficácia do material em processos de adsorção (HIEMENZ; RAJAGOPALN, 2016). No caso de materiais orgânicos, como biossorventes, essa caracterização é bastante relevante, pois esses materiais apresentam variedade de grupos funcionais, como hidroxilas, carboxilas e aminas, as quais são suscetíveis à protonação e desprotonação conforme o pH da solução. Consequentemente, a carga superficial do biossorvente varia em função do ambiente, de modo a afetar a capacidade de adsorver íons metálicos. Assim, por meio do potencial zeta, é possível identificar a faixa de pH na qual o biossorvente apresenta carga superficial favorável à adsorção de cátions metálicos (HUNTER, 1981). A aplicação dessa técnica contribui para entendimento das propriedades de superfície dos materiais, de modo que permite a maximização da eficiência da biossorção.

O potencial zeta das dispersões aquosas da folha de ipê-roxo e da semente de açaí foi determinado em um equipamento Zetasizer Nano (Malvern Instruments) do Instituto de Química (INQUI) da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, equipado com uma célula descartável. As amostras foram preparadas em água ultrapura ($\eta = 0,8872 \text{ cP}$, $\epsilon = 78,5$) e analisadas a 25°C , com 12 corridas para a folha de ipê-roxo e 100 corridas para a semente de açaí. O modelo de *Smoluchowski* foi aplicado para o cálculo do potencial zeta, e a condutividade do meio mantida abaixo de $0,031 \text{ mS/cm}$. A taxa de contagem variou entre $183,3 \text{ kcps}$ para a amostra de folha de ipê-roxo e $5,2 \text{ kcps}$ para a amostra de semente de açaí, demonstrando diferenças na dispersibilidade. Os dados foram processados no software Zetasizer v7.10, com valores expressos como média $\pm$ desvio padrão.

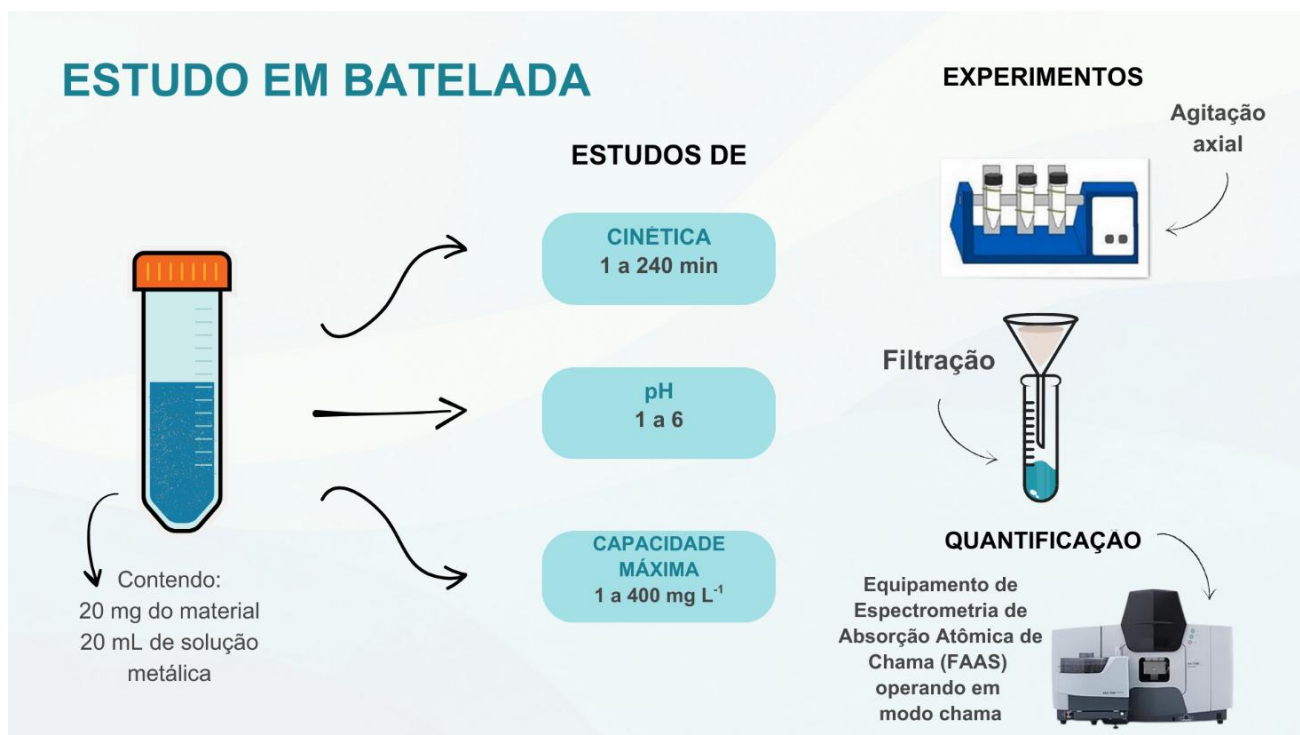
5.4. Ensaio em batelada para avaliação das capacidades adsorptivas

Posterior as caracterizações dos materiais citadas no tópico 5.3, realizou-se estudos em batelada para determinação das propriedades adsorptivas dos bioadsorventes. Os parâmetros avaliados nesses estudos abrangem os experimentos da influência do tempo de contato, da influência do pH e da capacidade máxima de adsorção.

A metodologia do estudo em batelada revela informações fundamentais sobre equilíbrio, cinética e termodinâmica essenciais para a descrição e entendimento dos processos de adsorção. Para isso, é estabelecido um volume fixo de solução a ser tratada e analisada (NASCIMENTO et al., 2014). Levando em consideração isso, o experimento cinético e o de influência de pH foram realizados mantendo a mesma concentração e solução das espécies metálicas de Co(II) e Cd(II).

Para realização do sistema em batelada, foi adicionado uma solução de 20 mL contendo uma concentração de 50 mg L⁻¹ de adsorvato a um tubo tipo Falcon de 50 mL, juntamente com 20 mg dos bioadsorventes. A mistura foi mantida sob agitação com auxílio de um agitador axial pelo mesmo período a uma temperatura próxima de 26°C. Após a agitação, os tubos foram centrifugados a 3000 rpm por 5 minutos utilizando uma centrífuga (Excelsa 2 Mod 206 BI Fanem) para decantação das partículas. O sobrenadante foi então filtrado em papel filtro qualitativo e armazenado em novos tubos Falcon. O sobrenadante foi diluído para a faixa de curva de calibração específica de cada elemento selecionado (cobalto e cádmio) para consecutiva quantificação por FAAS. Através da diferença entre a concentração inicial da solução metálica e a concentração final da solução, determinada pelo sobrenadante após o processo de agitação e filtração, foi possível quantificar a quantidade de adsorvato retido nos materiais por meio da adsorção. Os experimentos foram feitos em triplicata. A representação esquemática encontra-se na Figura 10.

Figura 10 – Esquematização do Estudo em Batelada



Fonte: Autoria própria

O cálculo das quantidades de íons dos cátions metálicos cobalto e cádmio retidos por grama (mmol g⁻¹) dos bioissorventes é dado por N_F , representado pela equação (7), representada abaixo.

$$N_F = \frac{n_i - n_s}{m} \quad (7)$$

Onde, n_i é a quantidade inicial do íon metálico presente na solução e n_s a quantidade final no equilíbrio, ambos dados em mmol e a m é a massa do bioissorvente utilizado no processo, em gramas (CASTRO, 2003).

5.4.1. Influência do pH

Para o estudo de influência do pH no processo de adsorção, foram pesadas seis amostras com 20 mg de folha de ipê-roxo e seis amostras com 20 mg de semente de açaí. Um volume de 20 mL da solução da espécie metálica em estudo a uma concentração fixa de 50 mg L⁻¹ foi adicionado a um tubo tipo Falcon de 50 mL, conjuntamente com a massa das amostras. As misturas foram submetidas à agitação durante o período de 1 hora, tempo esse ajustado de acordo com os resultados obtidos no experimento anterior. Em cada mistura, foi ajustado um valor de pH correspondente a uma faixa com variação de 1 a 6, utilizando soluções diluídas de 0,1 mol L⁻¹ e 2 mol L⁻¹ de ácido nítrico (HNO₃) (Labsynth Brasil) e soluções diluídas de 0,1

mol L⁻¹ e 1 mol L⁻¹ de hidróxido de sódio (NaOH) (Merck, Alemanha) em um pHmetro da marca Metrohm 827.

5.4.2. Influência do tempo de contato

Para determinação do tempo mínimo de contato para o equilíbrio cinético, foram pesadas dez amostras com 20 mg da folha de ipê-roxo e dez amostras com 20 mg da semente de açaí. Um volume de 20 mL da solução da espécie metálica em estudo a uma concentração fixa de 50 mg L⁻¹ foi adicionado a um tubo tipo Falcon de 50 mL, conjuntamente com a massa das amostras. As misturas foram submetidas à agitação, onde o tempo de contato dinâmico foi estabelecido em um intervalo que compreendeu de 1 a 240 minutos. Posteriormente, com os dados obtidos, foram aplicados os modelos matemáticos de pseudo-primeira ordem (LAGERGREN, 1898) e de pseudo-segunda ordem (HO & MCKAY, 1999) descritos na seção 2.4.4, nas respectivas equações (5) e (6), para entendimento dos mecanismos envolvidos no processo de adsorção.

5.4.3. Capacidade máxima de adsorção

Para avaliação da capacidade máxima de adsorção de cada elemento selecionado, foram pesadas dez amostras com 20 mg de folha de ipê-roxo e dez amostras com 20 mg de semente de açaí, as quais foram adicionadas a respectivos tubos tipo Falcon. Para cada tubo, adicionou-se um volume de 20 mL da solução da espécie metálica, cujos valores de concentração foram variados para cada amostra, sendo os valores compreendidos de 1, 5, 10, 25, 50, 75, 100, 200, 300 e 400 mg L⁻¹. As misturas foram agitadas no mesmo sistema dos experimentos anteriores, durante um intervalo de tempo de 1 hora. Para esse experimento, foi ajustado o valor de pH fundamentado no experimento obtido da seção 5.4.1, além do tempo determinado com base no estudo citado previamente na seção 5.4.2. Após a obtenção dos dados, foram aplicados os valores nas equações de Langmuir e Freundlich, citadas na seção 2.4.4, nas equações (2) e (4), respectivamente, a fim de determinar se o processo de adsorção ocorreu em monocamada ou multicamada.

5.5. Determinação de íons metálicos por FAAS

A determinação e quantificação dos cátions metálicos Co(II) e Cd(II) foi realizada através do equipamento de Espectrometria de Absorção Atômica em Chama (FAAS). É uma técnica amplamente empregada para a determinação de metais em amostras,

onde o equipamento faz uso das propriedades específicas de cada elemento para mensurar a quantidade do íon desejado na amostra estudada (KEGLEY, 1998).

O estado fundamental do átomo é o estado em que todos os elétrons estão nos orbitais que resultam no estado de energia mais baixo possível. Desse modo, quando um átomo é excitado devido ao fornecimento de energia de uma fonte externa, esse elétron pode saltar para um orbital de energia mais elevado. A separação entre os níveis de energia é específica para cada elemento, com diferentes separações, resultando na absorção ou emissão de diferentes cores de luz. O *gap* de energia é diretamente proporcional à frequência da luz absorvida ou emitida e inversamente proporcional ao comprimento de onda da luz (KEGLEY, 1998; ATKINS, 2023).

O equipamento FAAS é composto por diversas lâmpadas específicas que emitem um comprimento de onda correspondente para cada elemento. O tubo tipo Falcon contendo o sobrenadante é colocado no capilar do equipamento, e, ao adentrar, sofre evaporação e as espécies metálicas contidas na solução passam para a fase gasosa, desse modo, a lâmpada emite luz com comprimento de onda específico que é propagada através da amostra. A amostra absorve parte da luz incidente e transmite o restante. Posteriormente, a luz é filtrada por um monocromador, dispositivo esse que delimita a luz em uma faixa extremamente pequena de energia. Assim, a luz é detectada por um dispositivo eletrônico sensível que mede com precisão a intensidade do feixe de luz. A quantidade de luz absorvida é diretamente proporcional ao número de átomos absorvidos ao longo do caminho percorrido pela luz. Além disso, a evaporação nesse caso, envolve a transformação de formas iônicas dos elementos de espécies carregadas em solução em espécies atômicas neutras e gasosas, para isso, há a necessidade de fornecimento de uma grande quantidade de energia na forma de calor, por isso, a fonte de calor no FAAS é composta por ar comprimido e acetileno (KEGLEY, 1998).

A utilização do equipamento é para a determinação da concentração quantificada das espécies em solução. O instrumento deve ser padronizado para determinar com precisão a relação entre a quantidade de luz absorvida por uma determinada quantidade do elemento que está sendo medido (KEGLEY, 1998). Portanto, soluções padrões de 1000 mg L⁻¹ da marca SpecSol dos cátions metálicos selecionados foram utilizadas para o preparo das curvas de calibração previamente descritas no manual

do fabricante. O equipamento FAAS é da marca SHIMADZU, modelo AA7000 e as condições empregadas para cada elemento estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Condições operacionais utilizadas na determinação de Co(II) e Cd(II) por FAAS em soluções aquosas.

Especificações	Cobalto	Cádmio
Corrente da lâmpada	12 mA	8 mA
Resolução espectral	0,2 nm	0,7 nm
Comprimento de onda	240,73 nm	228,80 nm
Fluxo de gás (Ar-Acetileno)	1,6 L min ⁻¹	3,2 L min ⁻¹
Curva de calibração (mg L ⁻¹)	4,0 – 12,0 – 20,0	0,1 – 0,3 – 0,5

Fonte: Manual AA7000.

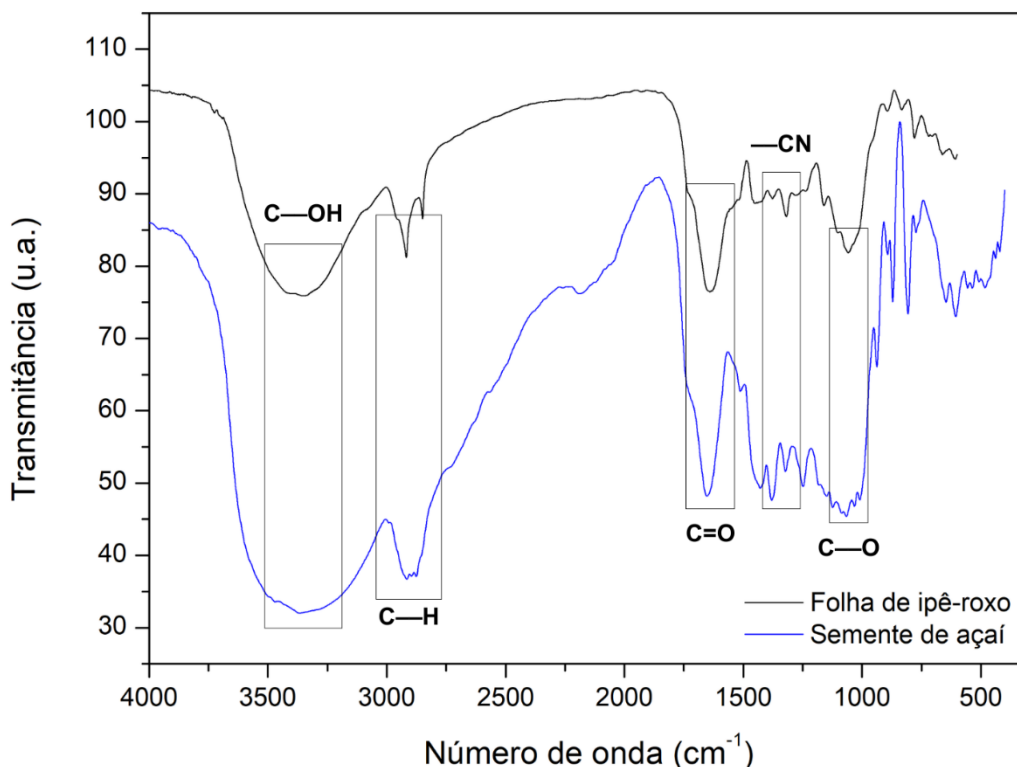
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Caracterização dos bioissorventes

6.1.1. Caracterização por FTIR

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi empregada com objetivo de identificar os grupos funcionais presentes na estrutura dos materiais, permitindo a análise das bandas características associados a esses grupos. Essa caracterização é fundamental para compreender os possíveis sítios ativos que podem atuar como bases de Lewis, e conseqüentemente, favorecer o processo de adsorção. Para interpretação dos dados e espectros obtidos, foram consultadas tabelas de números de onda e suas respectivas correlações com grupos funcionais, permitindo a comparação dos valores experimentais com dados existentes na literatura para bioissorventes de composição semelhante. A Figura 11 apresenta os espectros de FTIR para os materiais folha de ipê-roxo e semente de açaí.

Figura 11 – Espectro de infravermelho referente aos materiais folha de ipê-roxo e semente de açaí

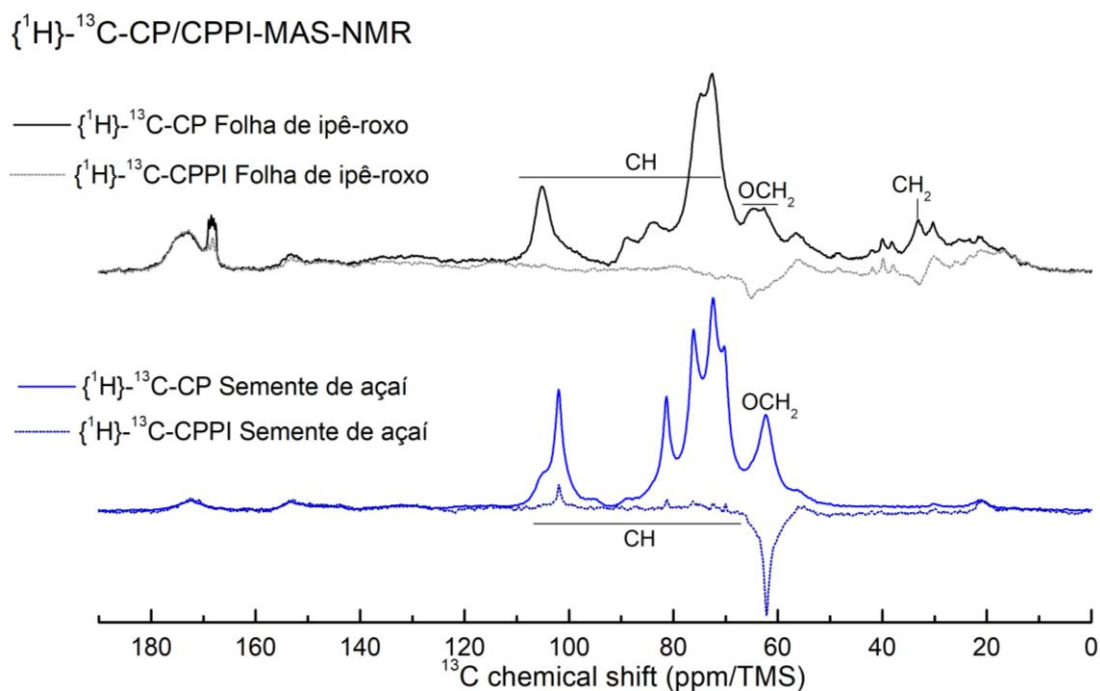


Fonte: Autoria própria

A partir dos espectros apresentados na Figura 11, é possível verificar a presença de bandas intensas em torno de 3359 e 3356 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento vibracional de grupos hidroxilas (OH) presentes na molécula de celulose (JORGETTO et al., 2014). Na região de 2916 e 2910 cm^{-1} , observa-se o estiramento vibracional simétrico de ligações C—H (SILVERSTEIN et al., 2005). As bandas localizadas em 1648 e 1646 cm^{-1} correspondem ao estiramento C=O de aldeídos, cetonas e carboxilas, além de estarem associadas a amidas primárias ligadas a proteínas (ligações peptídicas) (PELTON, McLEAN, 2000). A banda em 1377 cm^{-1} está relacionada à deformação axial de grupos —CN (aminos e amidas) (SOUSA et al., 2011), enquanto as bandas em 1060 e 1056 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento C—O de álcoois presentes na celulose e lignina, bem como ao alongamento C—O—C em hemicelulose e celulose (MOREIRA et al., 2009).

6.1.2. Caracterização por RMN

Figura 12 – Espectro de RMN de polarização cruzada $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C (linha sólida grossa) e polarização com inversão de fase (linha pontilhada fina) comparativa entre a folha de ipê-roxo e a semente de açaí



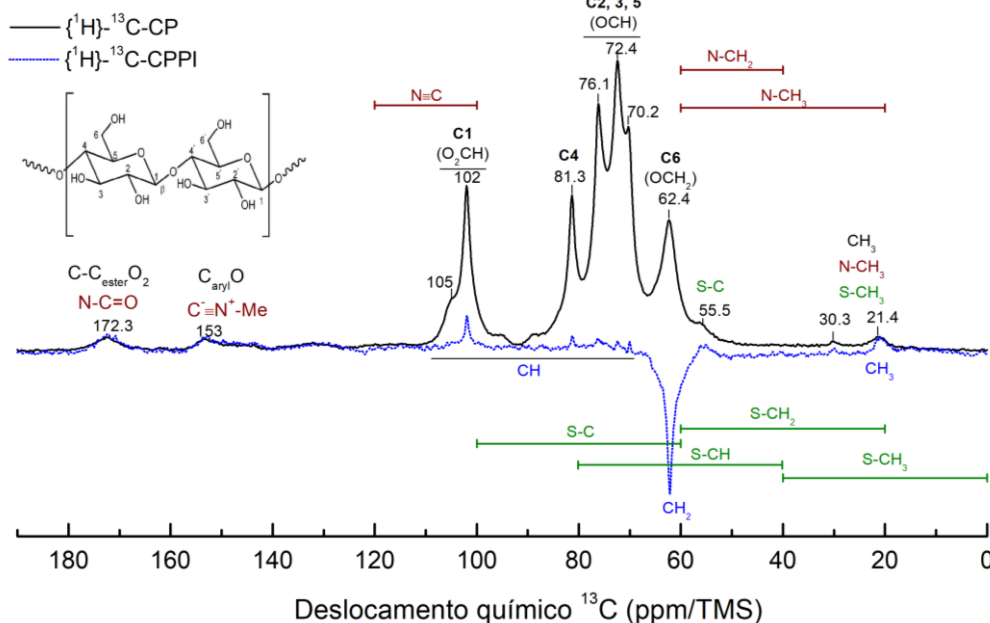
Fonte: Autoria própria

A Figura 12 ilustra parcialmente os espectros de RMN $\{^1\text{H}\}\text{-}^{13}\text{C}\text{-CP}$ obtidos com a técnica de polarização cruzada (CP) da folha de ipê-roxo e semente de açai, respectivamente. Na região de 130-70 ppm, marcada com CH no gráfico, observam-se carbonos diretamente ligados a hidrogênios, assim, de 130-110 ppm é identificado os carbonos aromáticos sp^2 , característicos de compostos fenólicos e, na faixa de 100-70 ppm, detectam-se carbonos sp^3 de carboidratos estruturais, como celulose e hemicelulose. Os picos entre 50-80 ppm correspondem a carbonos sp^3 ligados a oxigênio, como celulose e metoxilas de lignina (~55 ppm), enquanto os sinais abaixo de 50 ppm indicam cadeias alifáticas. A técnica da polarização cruzada favorece a detecção de carbonos próximos a prótons, o que explica a intensidade reduzida de grupos carbonila isolados próximos ao pico de 170 ppm (CUI, FANG, SCHMIDT-ROHR, 2014).

Figura 13 – Espectro de RMN de polarização cruzada $\{^1\text{H}\}\text{-}^{13}\text{C}$ (linha preta) e polarização com inversão de fase (linha azul) da semente de açai

Semente de açaí

- bandas de chemical shift
- atribuições tipo celulose



Fonte: Autoria própria

A Figura 13 exibe os espectros de RMN de ^{13}C obtidos da semente de açaí utilizando a técnica de polarização cruzada via ^1H . Na mesma figura, a polarização cruzada (CP) está representada pela linha preta e a técnica de edição polarização cruzada com inversão de fase (CPPI) está representada pela linha azul. No espectro obtido por CPPI, os sinais do tipo CH são suprimidos, enquanto os sinais dos grupos CH_2 apresentam fase negativa, isto é, são invertidos e os correspondentes aos grupos CH_3 e carbonos quaternários mantêm a fase positiva, assim, essa diferenciação permite a classificação dos sinais observados no espectro CP, de modo que contribui para identificação da estrutura (KOBAYASHI et al., 2015). Ao comparar os espectros de CP e CPPI, é possível observar uma redução significativa na intensidade da maioria das ressonâncias no espectro CPPI, o que reflete a seletividade da técnica em relação aos diferentes tipos de carbono presentes.

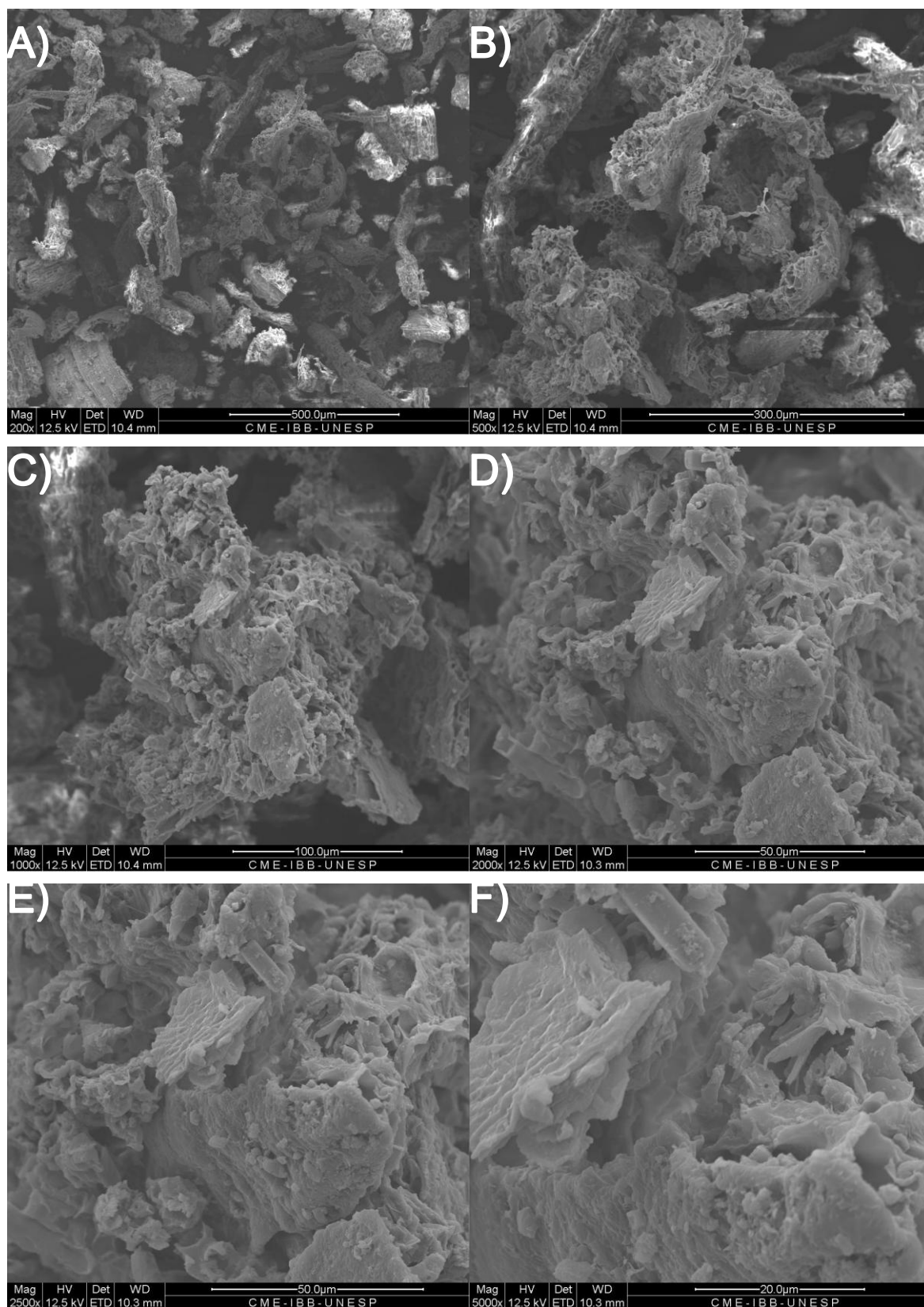
Ainda na Figura 13, o espectro de RMN ^{13}C revelou alguns sinais característicos da semente de açaí, com atribuições baseadas nos deslocamentos e comportamento nos experimentos CP e CPPI. O sinal em 172.3 ppm pode ser atribuído a um éster ($\text{O}-\text{C}=\text{O}$) ou a um $\text{N}-\text{C}=\text{O}$, porém sem definição conclusiva. Em 153 ppm, observa-se um carbono aromático ou possivelmente um $\text{C}\equiv\text{N}^+-\text{Me}$, também sem confirmação definitiva. Na região de 105 ppm, identifica-se um carbono

O—C—O, enquanto em 102 ppm encontra-se O₂CH, correspondente a carbonos C1, em região próxima a grupos N≡C. O sinal em 81.3 ppm corresponde a OCH (C4), típico de estruturas que contém celulose, assim como nos sinais em 76.1, 72.4 e 70.2 ppm, associados aos carbonos C2, C3 e C5 (OCH). O carbono C6 (OCH₂) aparece em 62.4 ppm, apresentando sinal negativo no CPPI, confirmando sua natureza CH₂. Em 55.5 ppm, o deslocamento químico sugere um carbono ligado a enxofre (S—C) ou nitrogênio (N—CH₃), embora outras possibilidades de CH₂/CH também devam ser consideradas. O sinal em 30.3 ppm apresenta uma frequência incomum para C—CH₃, mas seu comportamento no CPPI de não inversão, sugere um grupo S—CH₃ ou N—CH₃. Por fim, na região abaixo de 21.4 ppm, observam-se sinais de CH₃, com variações de intensidade no CPPI, indicando diferentes graus de mobilidade molecular, de modo que os mais atenuados correspondem a grupos metila com menor mobilidade (KEMP, 2002). Esse estudo auxilia na interpretação da estrutura química da semente de açaí, com presença de grupos funcionais como carbonilas, estruturas presentes em celulose e ligações contendo enxofre e nitrogênio, cujos quais, favorecem a interação com os adsorvatos.

6.1.3. Caracterização por MEV e EDX

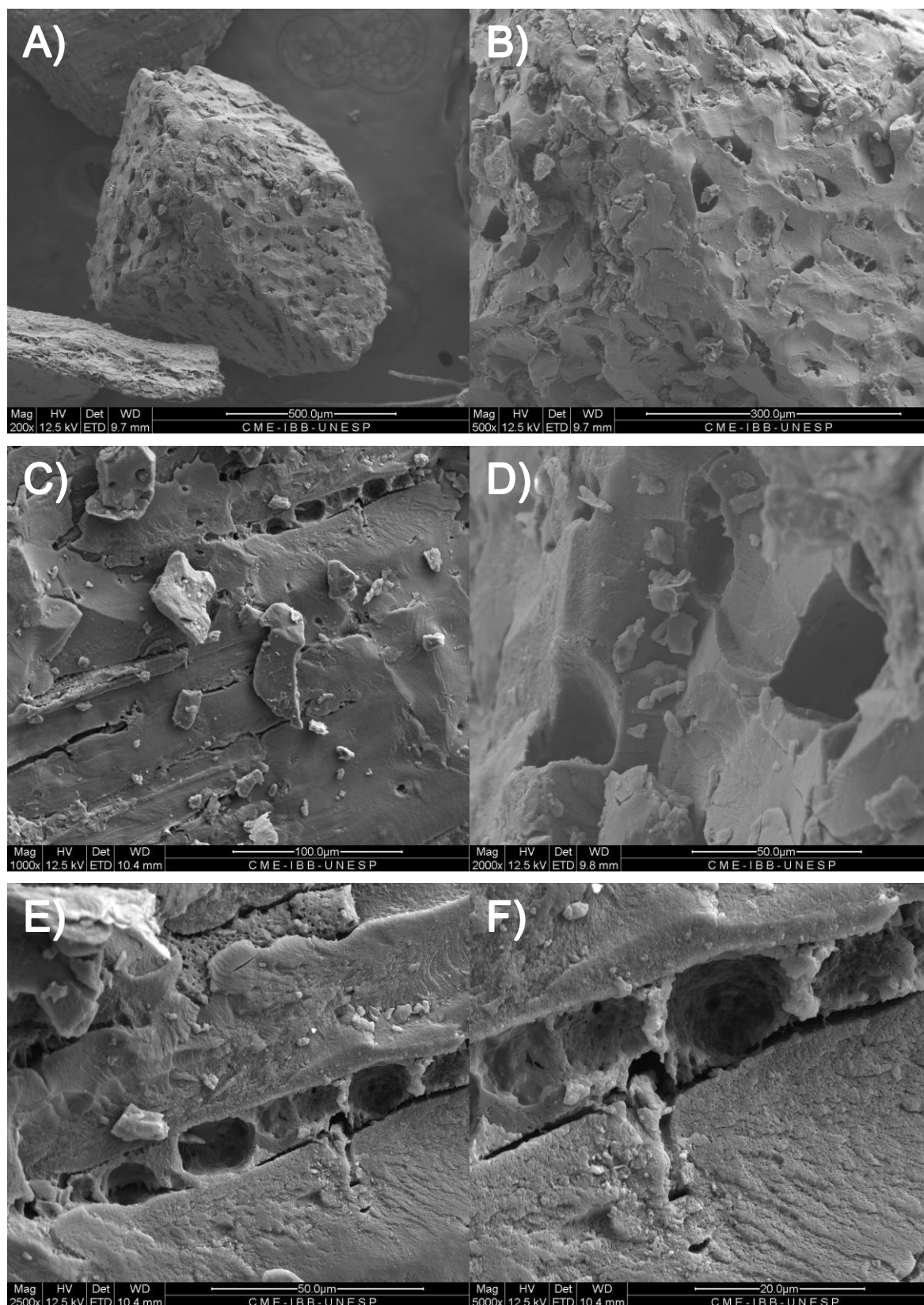
A microscopia eletrônica de varredura (MEV) se destaca como uma ferramenta essencial para a investigação da morfologia de partículas, permitindo a análise detalhada de sua estrutura, textura e rugosidade. Com essa técnica, foram obtidas micrografias em diferentes ampliações, fornecendo informações fundamentais que completam a compreensão das propriedades adsorptivas do material, as quais podem ser avaliadas a partir da superfície de contato e da disponibilidade das partículas (SILVA, A., 2022). Esses dados contribuem para uma caracterização mais completa e precisa, permitindo concluir a capacidade adsorptiva das amostras. A Figura 14 apresenta a imagem da folha de ipê-roxo e a Figura 15 apresenta a imagem da semente de açaí, ambas obtidas por meio de microscopia eletrônica de varredura, utilizando um feixe de elétrons secundários.

Figura 14 – Imagens obtidas pelo MEV da folha de ipê-roxo triturada com magnificação de a) 200 vezes, b) 500 vezes, c) 1000 vezes, d) 2000 vezes, e) 2500 vezes, f) 5000 vezes



Fonte: Autoria própria.

Figura 15 – Imagens obtidas pelo MEV da semente de açaí triturada com magnificação de a) 200 vezes, b) 500 vezes, c) 1000 vezes, d) 2000 vezes, e) 2500 vezes, f) 5000 vezes



Fonte: Autoria própria.

A partir da análise das propriedades adsorptivas do material, é possível compreender características relacionadas à superfície de contato, a qual está diretamente associada à capacidade de adsorção elevada. Além disso, pode-se avaliar a disponibilidade das partículas, que facilita a interação no interior dos poros, promovendo uma adsorção mais eficiente (SILVA, A., 2022).

As imagens obtidas das partículas da folha de ipê-roxo, mostradas na Figura 14, apresentam um material com superfície heterogênea com uma quantidade considerável de poros que são frequentemente identificáveis em plantas fibrosas (ANISUZZAMAN, et al., 2014; GIBSON, 2012), além disso observou-se um tamanho médio de partícula de 200 μm . E as imagens obtidas para a semente de açaí, indicadas na Figura 15, demonstram que a superfície do endocarpo do açaí apresenta irregularidade, rugosidade e filamentos tubulares análogos à microporos (BARBOSA et al., 2019).

Na espectroscopia de raios X por energia dispersiva, a composição de regiões do material pode ser determinada identificando os raios X emitidos, sendo possível a determinação de até 2% dos elementos presentes na amostra (DEDAVID, 2007). Neste trabalho, foram selecionadas três regiões de ambas as amostras e foi calculada uma média da quantidade de carbono e oxigênio presentes em cada um. No entanto, essa técnica não é adequada para a determinação quantitativa de carbono (C) e oxigênio (O), pois esses elementos estão naturalmente presentes no ar, o que pode comprometer a precisão da análise. Além disso, o vácuo do sistema não é completamente perfeito, podendo gerar interferências. Ademais, devido ao baixo número atômico (Z), a quantificação desses elementos não é suficientemente precisa, porém, essa técnica pode ser utilizada de forma complementar, corroborando os resultados obtidos por outras metodologias descritas.

A análise relevou a presença de picos característicos dos elementos carbono e oxigênio. O pico observado na energia de ligação em torno de 300 eV corresponde ao carbono, com emissão de elétrons da camada K (1s), enquanto o pico em 530 eV está associado ao oxigênio também com emissão de elétrons da camada K (1s) (VOLGMANN et al., 2010). A energia de ionização do elétron primário de um átomo gera um espaço vazio em uma de suas camadas eletrônicas. Uma das formas para o preenchimento dessa lacuna é a captura de um elétron de uma camada de maior energia, fazendo com que o elétron transita para uma camada de menor energia,

reestabelecendo seus orbitais após um evento de ionização. A diferença de energia resultante é liberada na forma de um quantum de raios X. A energia dos raios X é propriedade de cada átomo porque seus níveis de energia são fixos e as leis da mecânica quântica determinam as transições permitidas entre suas camadas (ATKINS, 2023).

Tabela 4 – Valores referentes à porcentagem em massa (% m/m) dos elementos presentes na folha de ipê-roxo em espectro de 20kV e magnificação de 500x

Elementos químicos (camada K – 1s)	Concentração em massa (%)
C	54,58
O	33,40
Al	0,13
Si	0,21
Ca	2,87
Co	0,07

Fonte: Autoria própria.

Tabela 5 – Valores referentes à porcentagem em massa (% m/m) dos elementos presentes na semente de açaí em espectro de 20kV e magnificação de 500x.

Elementos químicos (camada K – 1s)	Concentração em massa (%)
C	45,10
O	42,68
Ca	0,13
Fe	0,16

Fonte: Autoria própria.

A Tabela 4 e 5 indicam valores predominantemente mais altos para os elementos carbono e oxigênio quando comparado aos outros elementos presentes tanto na semente de açaí quanto na folha de ipê-roxo, o que é esperado, pois ambas contêm em sua composição química celulose e hemicelulose, que são moléculas ricas nesses elementos (RODRIGUES, 2006), portanto, como identificado em ambas as tabelas, a grande quantidade desses elementos apresentados corrobora com a composição química do material.

A técnica EDX, embora apresente sensibilidade na detecção de alguns elementos em baixas concentrações como até aproximadamente 0,1% em peso em condições ideais, tem sua capacidade quantitativa limitada quando em quantidades reduzidas, devido a fatores como sobreposição de picos e efeitos de matriz

(GOLDSTEN, 2018), assim, a detecção e quantificação de nitrogênio e enxofre, que são fundamentais por estarem frequentemente associados à presença de grupos funcionais que atuam como sítios ativos na adsorção, não foram possíveis por meio desta técnica provavelmente devido às baixas concentrações desses elementos nas amostras.

6.1.4. Caracterização por Análise Elementar

A análise elementar de nitrogênio e enxofre foi realizada de forma distinta: o nitrogênio foi quantificado pelo método de *Kjeldahl*, enquanto o enxofre na amostra do bioissorvente foi determinado por turbidimetria, conforme descrito anteriormente na seção 5.3.4.

Os valores da Tabela 6 indicam as quantidades dos elementos nitrogênio e enxofre nas amostras. É importante destacar que os valores apresentados refletem a quantidade total desses elementos no material, e não apenas os que estão envolvidos no processo de adsorção.

A Tabela 6 revela uma quantidade significativamente maior de nitrogênio em ambas as amostras em comparação ao enxofre. No entanto, conforme apresentado na Tabela 7, a folha de ipê-roxo apresenta concentrações de nitrogênio e enxofre relativamente equilibradas em relação a outros bioissorventes, enquanto a semente de açaí se destaca por possuir uma quantidade inferior de nitrogênio em comparação aos mesmos bioissorventes.

Tabela 6 – Análise elementar de nitrogênio (N) e enxofre (S) da folha de ipê-roxo e da semente de açaí.

Materiais	N (g kg⁻¹)	S (g kg⁻¹)
Folha de ipê-roxo	19	0,8
Semente de açaí	7	0,6

Fonte: Autoria própria.

Tabela 7 – Análise comparativa entre diferentes bioissorventes com relação à análise elementar

Materiais	N (g kg⁻¹)	S (g kg⁻¹)	Referência
Carvão ativado			
funcionalizado com melamina	24,8	–	SILVA, A., 2022

Folha de amora	23	0,9	SILVA; GREGNANIN; PASTA et al., 2022
Casca de raiz de mandioca	10,2	6	JORGETTO; SILVA; BARBOSA et al., 2014
TABOA	13	0,8	PASTA, 2019
Carapaça de <i>Brachyura</i>	19	0,9	PASTA, 2019
Folha de ipê-roxo	19	0,8	Este trabalho
Semente de açaí	7	0,6	Este trabalho

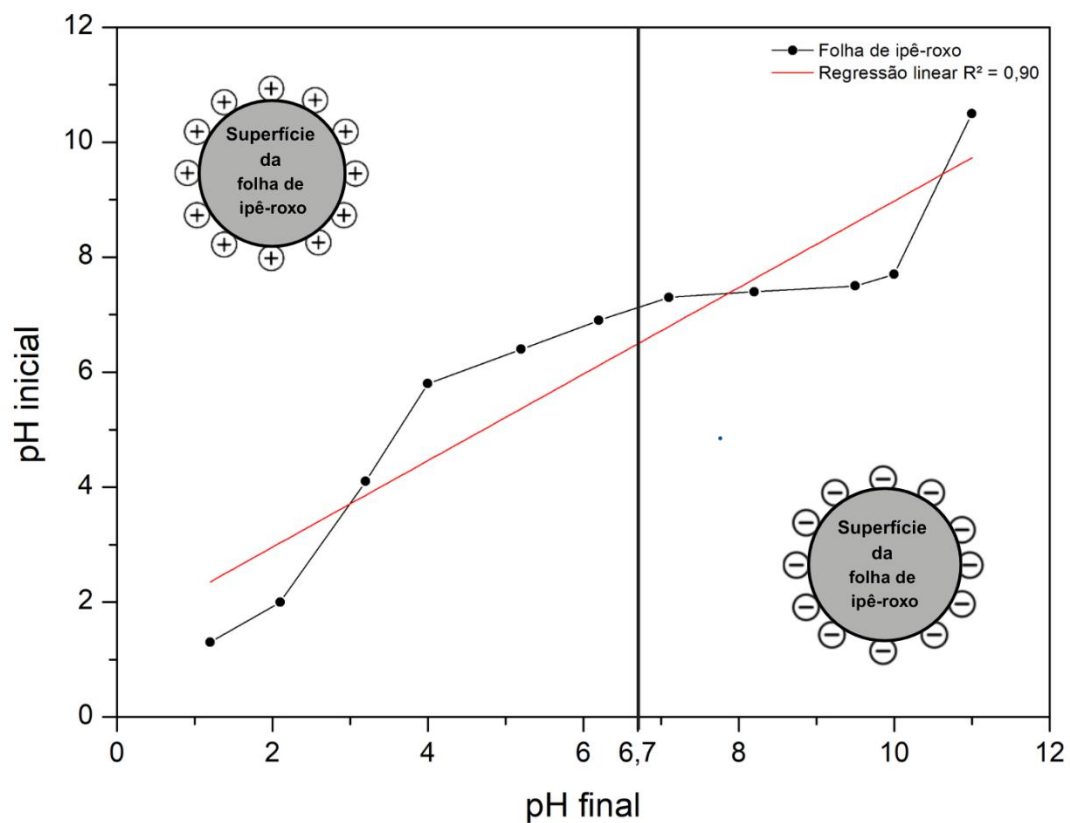
6.1.5. Caracterização por pH_{PCZ}

A caracterização por potencial de carga zero indica a tendência que a superfície dos materiais tem de se tornar positiva ou negativamente carregada em função do pH. Quando o valor do pH é superior ao pH_{PCZ} , a superfície do material adquire carga negativa, favorecendo a adsorção de cátions, enquanto se o valor resultar em pH inferior ao pH_{PCZ} , a carga superficial é positiva e favorece a adsorção de ânions (APPEL et al., 2003; NASCIMENTO et al., 2014).

Essa caracterização é importante para identificação do valor de pH onde ocorre uma condição favorável de atração entre as cargas do adsorvato e dos adsorventes, possibilitando a máxima interação eletrostática entre eles, e, conseqüentemente, favorecendo o processo de adsorção (TOLEDO et al., 2005).

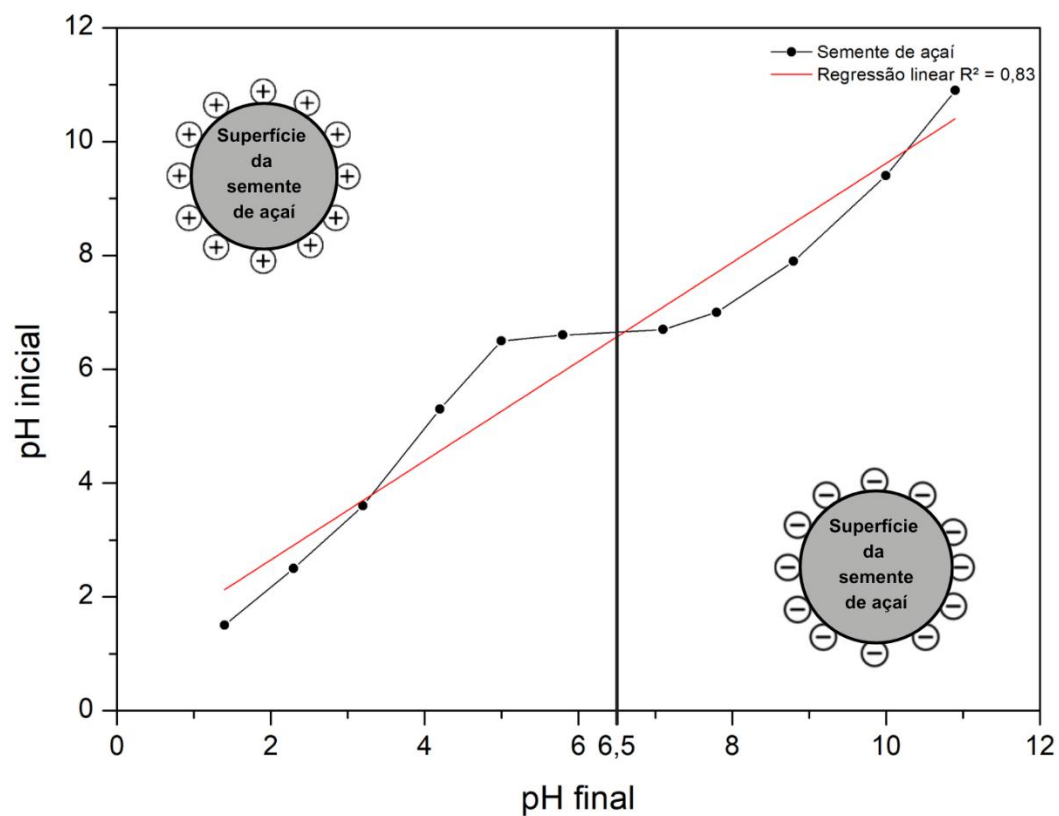
A determinação do valor de pH correspondente ao ponto de carga zero dos materiais selecionados permite identificar o pH ideal das soluções metálicas para a realização dos ensaios de batelada, alinhando-se aos objetivos deste trabalho. Além disso, essa identificação otimiza o processo de adsorção, tornando-o aplicável em remediações ambientais, especialmente em cenários que considerem a compatibilidade com águas de rios e lagos, por exemplo (SILVA, A., 2022).

Figura 16 – Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}) da folha de ipê-roxo



Fonte: Autoria própria.

Figura 17 – Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}) da semente de açai



Fonte: Autoria própria.

O experimento demonstrou que o ponto de carga nula da folha de ipê-roxo é 6,7, enquanto o da semente de açaí é 6,5, conforme indicado nas Figuras 16 e 17, respectivamente. Assim, conclui-se que, a partir de pH 6,5 para a semente de açaí e pH 6,7 para a folha de ipê-roxo, ambos os materiais adquirem cargas de superfície negativas, promovendo a interação com os adsorvatos metálicos utilizados neste trabalho, que possuem cargas positivas, favorecendo a adsorção.

6.1.6. Caracterização por Potencial Zeta

Os resultados do potencial zeta das dispersões aquosas da folha de ipê-roxo e da semente de açaí apresentaram diferenças na estabilidade coloidal e distribuição de carga superficial. Os dados foram analisados e os resultados expressos em média $\pm$ desvio padrão, como citado na seção 5.3.6.

Figura 18 – Distribuição de potencial zeta da folha de ipê-roxo

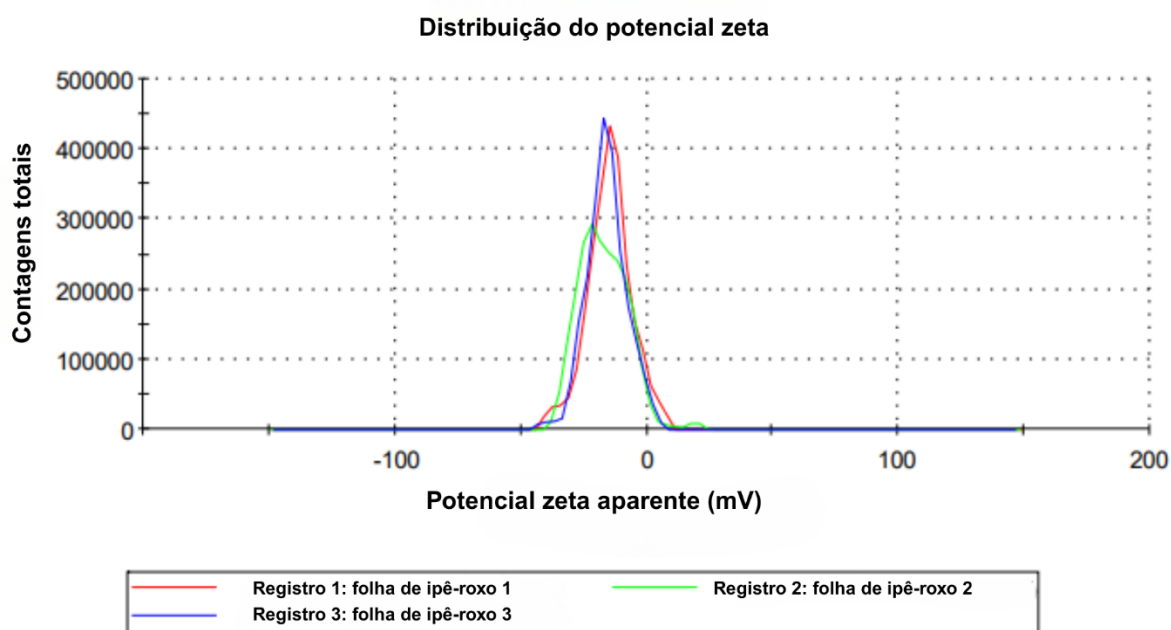


Tabela 8 – Parâmetros eletrocinéticos da folha de ipê-roxo

Parâmetro	Valor
Potencial zeta (mV)	$-14,7 \pm 8,89$
Pico dominante	-14,7 (100% área)
Condutividade (mS/cm)	$0,0279 \pm 0,0005$
Taxa de contagem (kcps)	183,3

A Figura 18 e a Tabela 8 ilustram a distribuição do potencial zeta da folha de ipê-roxo, que apresentou uma distribuição monomodal com potencial médio de $-14,7 \pm 8,89$ mV, indicando a predominância de cargas negativas na superfície das partículas, provavelmente associadas a grupos fenólicos ou carboxílicos presentes na amostra (HIEMENZ; RAJAGOPALN, 2016). Esse valor situa-se na faixa de estabilidade moderada (-10 a -20 mV), sugerindo que o sistema apresenta repulsão eletrostática, sendo necessários ajustes, como controle de pH ou adição de surfactantes, para garantir estabilidade em longo prazo (HUNTER, 1981). Além disso, o baixo desvio padrão (8,89 mV) e a alta taxa de contagem (183,3 kcps) reforçam a homogeneidade da dispersão.

Figura 19 – Distribuição de potencial zeta da semente de açaí

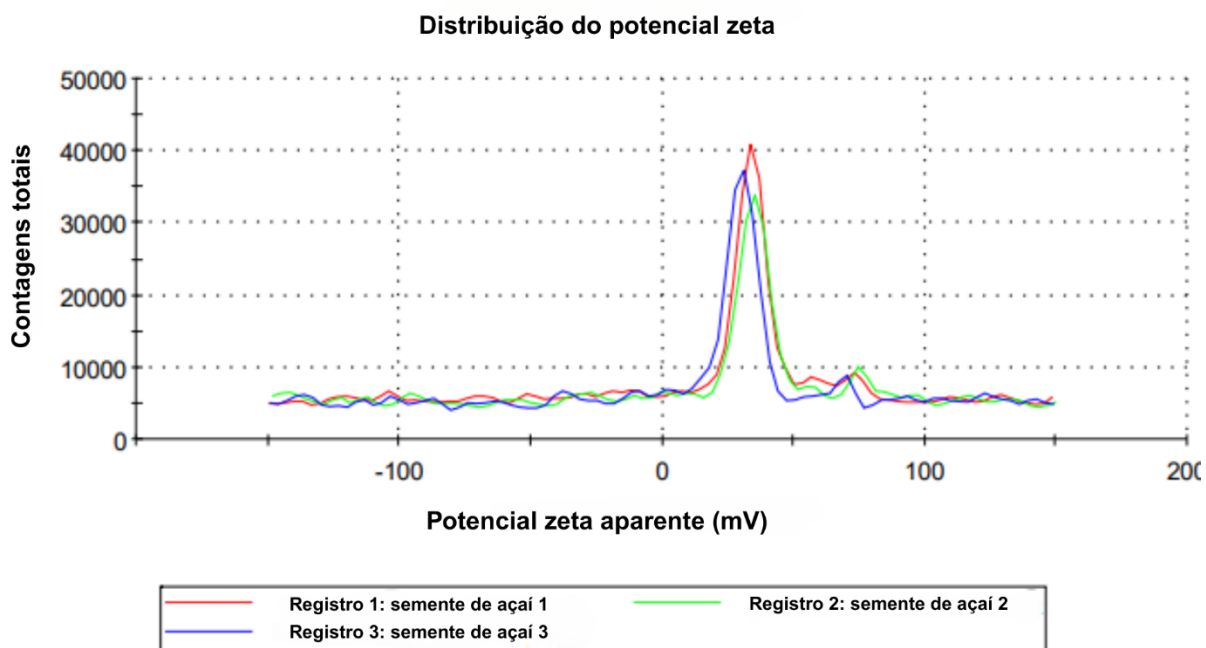


Tabela 9 – Parâmetros eletrocinéticos e distribuição de carga da semente de açaí

Pico	Potencial Zeta (mV)	Área (%)	Condutividade (mS/cm)
Registro 1	$+32,6 \pm 8,97$	28,5	$0,0304 \pm 0,0002$
Registro 2	$+78,1 \pm 8,21$	7,7	$0,0304 \pm 0,0002$
Registro 3	$-72,6 \pm 9,21$	6,9	$0,0304 \pm 0,0002$
Média global	$+0,29 \pm 116$	—	$0,0304 \pm 0,0002$

A Figura 19 e a Tabela 9 indicam a distribuição do potencial zeta da semente de açaí, que apresentou um comportamento multimodal, com picos em +32,6 mV, +78,1 mV e -72,6 mV, o que reflete uma heterogeneidade na distribuição de cargas superficiais, indicando que essa variabilidade pode estar relacionada à presença simultânea de grupos ionizáveis positivos e negativos (HIEMENZ; RAJAGOPALN, 2016). Esse comportamento multimodal também pode estar associado ao tamanho relativamente maior dos grânulos da semente, em função da peneiração acima de 250 μm , o que implica em menor área superficial específica e, conseqüentemente, em menor disponibilidade de sítios ionizáveis para estabilização coloidal. Além disso, o potencial zeta médio possuir um valor próximo de zero (+0,29 mV) e o elevado desvio padrão (116 mV) indicaram uma instabilidade coloidal, uma vez que cargas opostas podem se atrair, levando à agregação. A baixa taxa de contagem (5,2 kcps) sugere ainda que a dispersão pode estar comprometida, sendo necessário utilização de estratégias como fracionamento por carga, ajuste de pH ou uso de surfactantes (HUNTER, 1981).

6.2. Ensaio de adsorção dos íons metálicos Co(II) e Cd(II) pela folha de ipê-roxo e pela semente de açaí

6.2.1. Influência do pH

O estudo de pH é fundamental para avaliação do processo de adsorção, é um dos principais fatores que influenciam diretamente na adsorção das espécies metálicas pela superfície do adsorvente. O pH determina as interações eletrostáticas que ocorrem entre o adsorvato e o adsorvente (NASCIMENTO et al., 2014). Desse modo, as cargas do adsorventes devem ser opostas as cargas do adsorvato, para que não aconteça repulsão eletrostática (TOLEDO et al., 2005).

Como descrito na seção 6.1.5, é necessário levar em consideração o valor de pH_{PCZ} , pois permite verificar a adsorção de espécies metálicas, concluindo que esta é diminuída quando há presença de íons hidrônios (H_3O^+), comumente encontrados em pH baixos. Esses íons podem competir pelos sítios ativos existentes na superfície do adsorvente e gerar forças de repulsão eletrostática entre a superfície protonada do material e os cátions metálicos (SILVA, A., 2022). Portanto, a adsorção é favorecida quando o meio apresenta pH igual ou levemente superior ao pH_{PCZ} , favorecendo a atração eletrostática. Porém, em pH muito elevados, pode ocorrer a precipitação das espécies metálicas na forma de hidróxidos, reduzindo a disponibilidade dos analitos

no processo de adsorção (NASCIMENTO et al., 2014). Para realização desse estudo, foi variado a faixa de pH no intervalo de 1 a 6, mantendo a concentração fixa de 50 mg L⁻¹.

Figura 20 – Influência do pH na adsorção do íon metálico Co(II) pela folha de ipê-roxo e semente de açaí

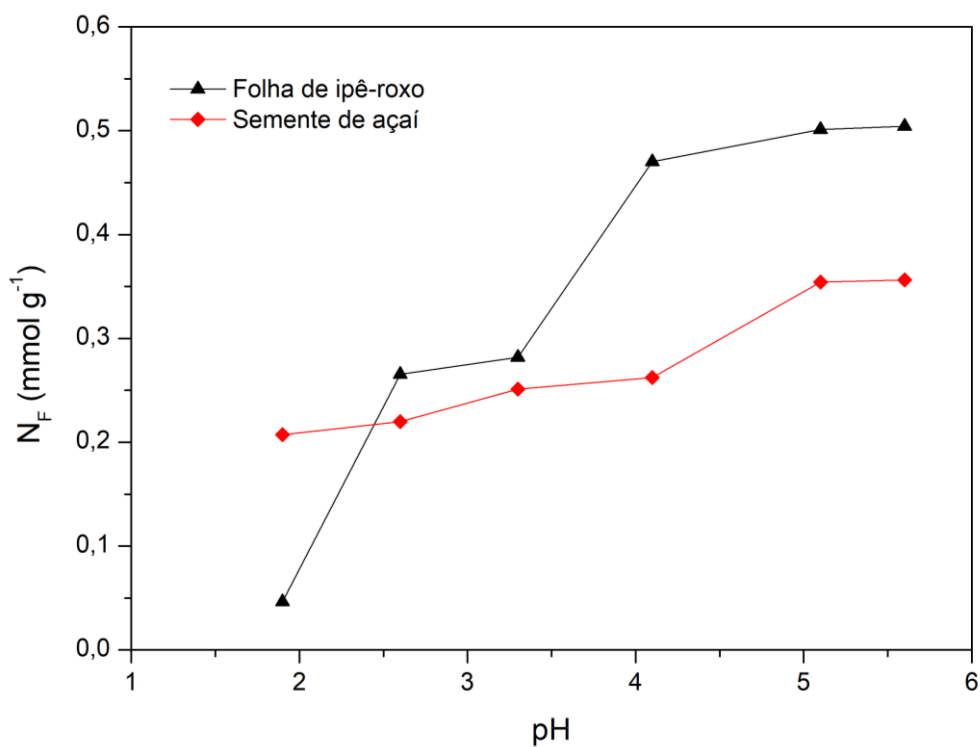
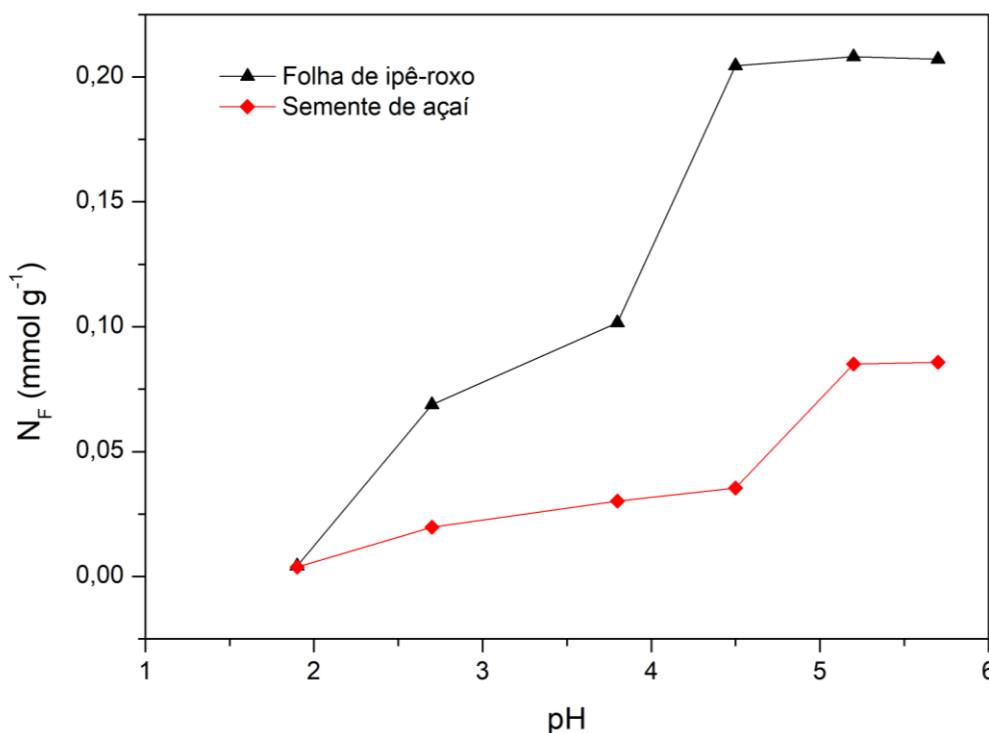


Figura 21 – Influência do pH na adsorção do íon metálico Cd(II) pela folha de ipê-roxo e semente de açaí



Conforme demonstrado nas Figuras 20 e 21, o pH ideal para o processo de adsorção situa-se entre 5 e 6 para ambos os materiais e para os dois íons metálicos. No entanto, para a folha de ipê-roxo em contato com Cd(II), observa-se que o pH 4 também apresenta valores próximos aos máximos de adsorção, indicando uma eficiência considerável nessa faixa.

A maior capacidade de remoção ocorre especificamente em pH 5, com valores de aproximadamente 0,501 mmol g⁻¹ para Co(II) e 0,208 mmol g⁻¹ para Cd(II) na folha de ipê-roxo, e 0,354 mmol g⁻¹ para Co(II) e 0,085 mmol g⁻¹ para Cd(II) na semente de açaí. Além disso, observa-se que, em pH abaixo de 3, o processo de adsorção é prejudicado, uma vez que essa faixa é caracterizada por uma alta concentração de íons hidrônio. Isso resulta na protonação dos sítios de adsorção, aumentando a competição por esses sítios e dificultando a adsorção das espécies metálicas.

Este estudo tem como objetivo a aplicação dos materiais em amostras reais de águas residuais, que apresentam valores de pH entre 5 e 7. Assim, considera-se que o meio não irá influenciar o processo de adsorção, que será favorecido. Além disso, com base nos resultados obtidos para os valores de pH_{PCZ} dos materiais, não haverá protonação das superfícies, o que potencializa a eficiência do processo adsorativo (SILVA, A., 2022).

6.2.2. Influência do tempo de contato

A determinação da influência do tempo mínimo de contato foi realizada com a finalidade de verificação da cinética do processo de adsorção entre os metais selecionados, o adsorvato, pelos materiais folha de ipê-roxo e semente de açaí, os adsorventes. Desse modo, foram operacionados experimentos variando-se o tempo de contato dos materiais com a solução contendo o íon metálico, a qual teve o pH ajustado de acordo com o obtido pelo pH_{PCZ} . Portanto, foi constatado o perfil de adsorção dos íons Co(II) e Cd(II) , em função do tempo de contato para que os materiais atinjam o equilíbrio dinâmico. Os processos foram avaliados em função de um intervalo de tempo compreendido entre 1 e 240 minutos, como demonstrado nas Figuras 22 e 23.

Figura 22 – Estudo cinético da adsorção do material folha de ipê-roxo em meio aquoso com Co(II) e Cd(II)

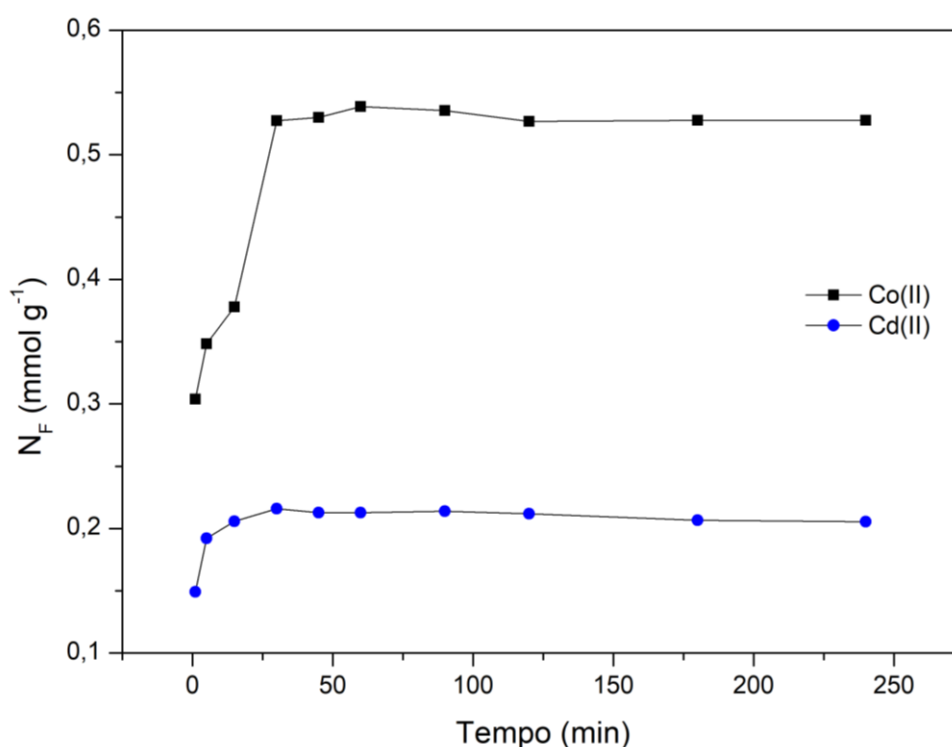
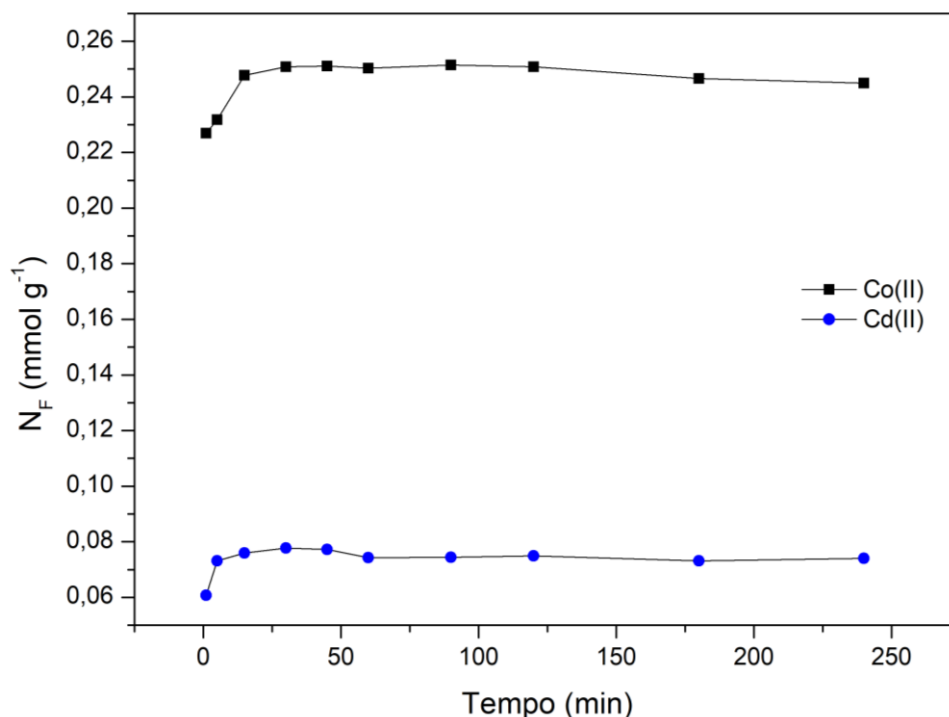


Figura 23 – Estudo cinético da adsorção do material semente de açaí em meio aquoso com Co(II) e Cd(II)



Conforme os resultados apresentados nas Figuras 22 e 23, tanto para o biomaterial folha de ipê-roxo quanto para a semente de açaí, observa-se uma rápida cinética nos primeiros minutos dos experimentos para ambos os metais em contato dinâmico, com uma taxa mais intensa nos primeiros 5 minutos, possivelmente atribuída à grande disponibilidade de sítios ativos para a ocorrência de interação e adsorção. Além disso, o tempo mínimo de contato necessário para os íons interagirem com a folha de ipê-roxo é de 30 minutos, enquanto para a semente de açaí é de 15 minutos para Co(II) e apenas 5 minutos para Cd(II).

Posterior a construção dos gráficos de N_F (mmol g⁻¹) em função do tempo de contato, é examinado qual mecanismo define o processo de adsorção do íon metálico. Para isso, são aplicados dois modelos matemáticos cinéticos descritos na seção 2.4.4, sendo pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para melhor elucidação e interpretação dos resultados experimentais (LAGERGREN, 1898; HO e MCKAY, 1999).

O modelo de pseudo-primeira ordem descreve a velocidade da dessorção metálica, onde a velocidade de ocupação dos sítios é diretamente proporcional ao número de sítios desocupados (NASCIMENTO et al., 2014). A equação (8) descreve a forma linear da equação de pseudo-primeira ordem (LAGERGREN, 1898).

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1 t}{2,303} \quad (8)$$

Onde q_e é a capacidade de adsorção no equilíbrio, q_t é a capacidade de adsorção no tempo t e K_1 é a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem.

O modelo de pseudo-segunda ordem descreve o processo de adsorção de íons metálicos nos sítios disponíveis do material adsorvente pelo meio de quimissorção, estabelecido pelo compartilhamento de elétrons na nuvem eletrônica entre o adsorvente e o adsorvato (HO, 1998). A equação (9) descreve a equação de pseudo-segunda ordem e a equação (10) representa a equação linear do modelo cinético de pseudo-segunda ordem. O gráfico do modelo de pseudo-segunda ordem descreve o mecanismo se a curva t/N_{FT} versus t é linear (JORGETTO et al., 2015), demonstrado nas Figuras 24 e 25, para a folha de ipê-roxo e para a semente de açaí, respectivamente.

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad (9)$$

$$\frac{t}{N_{ft}} = \frac{1}{K_2 N_e^2} + \frac{1}{N_e} \quad (10)$$

Onde, na equação (10), N_{FT} representa a capacidade de adsorção em um certo intervalo de tempo (mmol g^{-1}), N_e corresponde à capacidade de adsorção avaliada no equilíbrio de contato (mmol g^{-1}), K_2 é a constante cinética de pseudo-segunda ordem ($\text{mmol g}^{-1} \text{min}^{-1}$) e t é o tempo de contato para cada experimento, dado em minutos.

A Tabela 10 e 11 apresentam os valores obtidos das constantes dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, e da taxa de adsorção dos íons metálicos estudados, Co(II) e Cd(II), que foram calculadas a partir das isotermas cinéticas citadas anteriormente, acompanhada dos coeficientes de correlação (R^2) e dos valores de N_F obtidos experimentalmente.

Tabela 10 – Parâmetros obtidos dos modelos cinéticos de pseudo-primeira e segunda ordem para a folha de ipê-roxo e para a semente de açaí para o metal Co(II)

		Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem		
Metal	N_F (exp.)*	K_1	q_e	R^2	K_2	N_F	R^2
			(cal.)**			(cal.)**	

Co(II)	(mmol g ⁻¹)	(min ⁻¹)	(mmol g ⁻¹)		(mmol g ⁻¹ min ⁻¹)	(mmol g ⁻¹)	
Folha de ipê-roxo	0,465	-0,007	0,104	0,759	4,30	0,452	0,999
Semente de açaí	0,248	-0,004	0,0241	0,654	6,03	0,246	0,999

*experimental; **calculado.

Fonte: Autoria própria.

Tabela 11 – Parâmetros obtidos dos modelos cinéticos de pseudo-primeira e segunda ordem para a folha de ipê-roxo e para a semente de açaí para o metal Cd(II)

		Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem		
Metal	N _F (exp.)*	K ₁	q _e (cal.)**	R ²	K ₂ (mmol g ⁻¹ min ⁻¹)	N _F (cal.)**	R ²
Cd(II)	(mmol g ⁻¹)	(min ⁻¹)	(mmol g ⁻¹)			(mmol g ⁻¹)	
Folha de ipê-roxo	0,216	0,002	0,215	0,027	4,60	0,212	0,999
Semente de açaí	0,077	0,001	0,077	0,039	18,96	0,073	0,999

*experimental; **calculado.

Fonte: Autoria própria.

Com base na análise dos valores obtidos nas Tabelas 10 e 11, pode-se concluir que o modelo de pseudo-primeira ordem não se aplica aos estudos de adsorção nos materiais selecionados, evidenciado pela comparação de valores entre as constantes K₁ e K₂, sendo K₂ consideravelmente maior para ambos os materiais para os dois metais e pela relação à linearidade (R²), que apresentou valor baixo.

Figura 24 – Linearização do gráfico da cinética de adsorção da folha de ipê-roxo aplicado ao modelo de pseudo-segunda ordem: a) com Co(II) e b) com Cd(II)

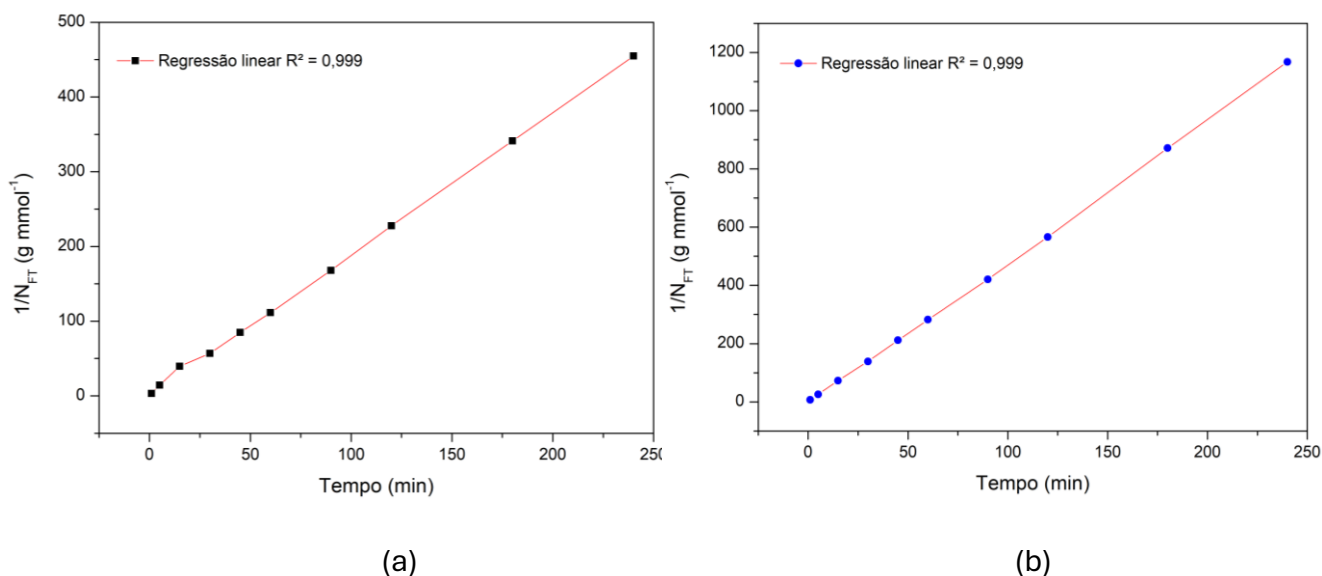
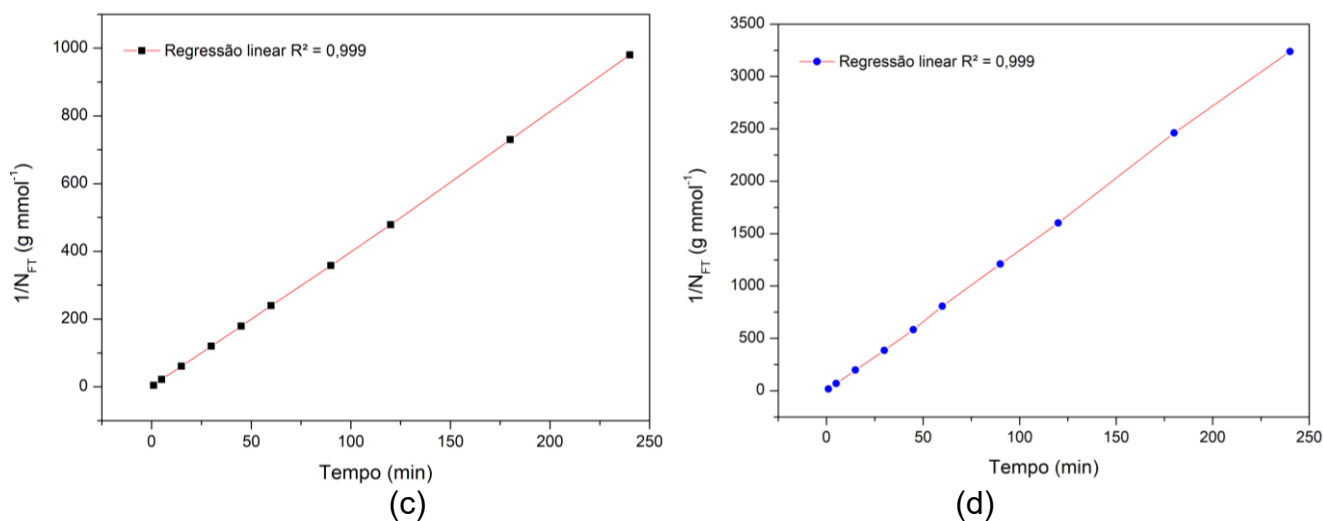


Figura 25 – Linearização do gráfico da cinética de adsorção da semente de açaí aplicado ao modelo de pseudo-segunda ordem: c) com Co(II) e d) com Cd(II)



No que se refere ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem, há concordância dos dados obtidos. As Figuras 24 e 25 demonstram que o coeficiente de determinação (R^2) está próximo de 1, o que indica que o modelo de pseudo-segunda ordem descreve com alta precisão o comportamento cinético do processo estudado, além da proximidade entre os valores teóricos de N_F e os valores obtidos experimentalmente. Desse modo, conclui-se que a adsorção dos íons metálicos na superfície do material adsorvente ocorre por meio do processo de quimissorção, na qual ocorre o compartilhamento de elétrons entre o adsorvato e o adsorvente,

semelhante ao que acontece em ligações covalentes ou na coordenação química (HO, 1998).

6.2.3. Capacidade máxima de adsorção

Para determinação da capacidade máxima de adsorção dos materiais, foi realizado um estudo em função da concentração do íon metálico Co(II) e Cd(II). Para isso, através dos estudos anterior, foi definido o tempo mínimo de contato e o valor de pH favorável para beneficiar a ocorrência do processo adsorativo. Posteriormente, foi estabelecido um intervalo de concentração do íon metálico de 1 a 400 mg L⁻¹, de modo a considerar que o limite máximo de concentração foi definido com base no valor tolerável para evitar a precipitação do analito. As Figuras 26 e 27 apresentam os dados experimentais obtidos.

Figura 26 – Estudo da capacidade máxima de adsorção da espécie metálica Co(II) e Cd(II) pela folha de ipê-roxo

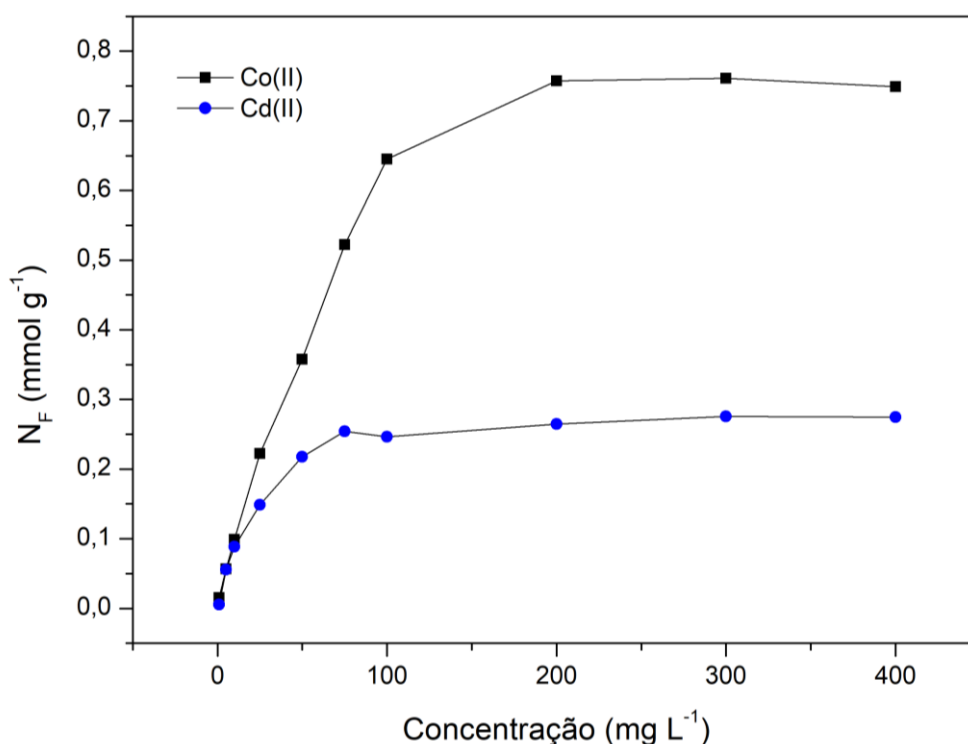
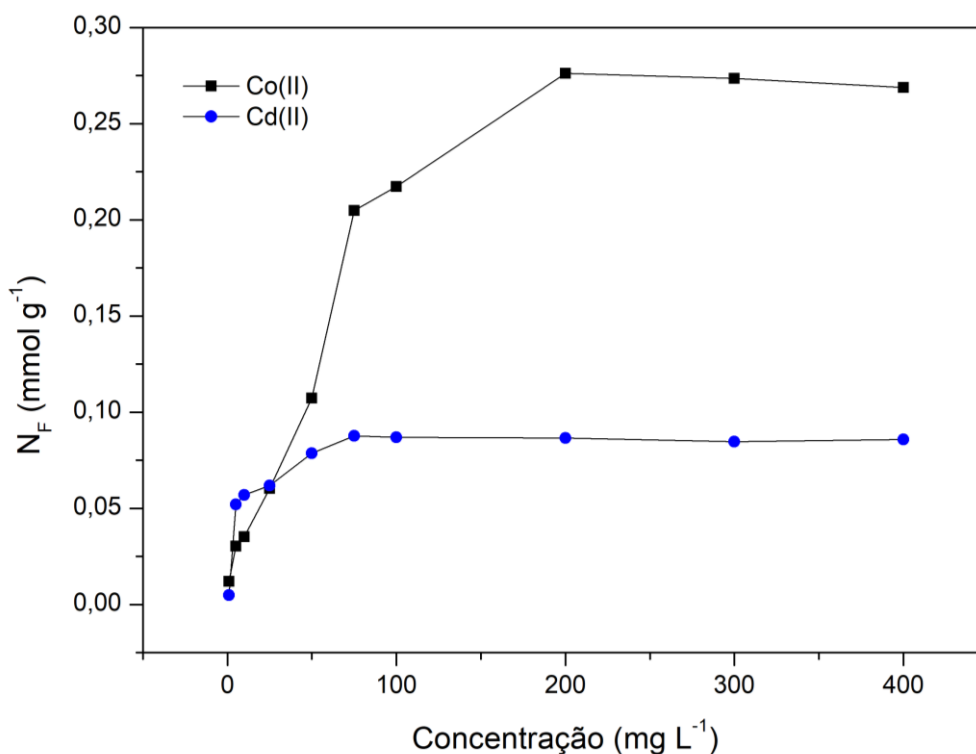


Figura 27 – Estudo da capacidade máxima de adsorção da espécie metálica Co(II) e Cd(II) pela semente de açaí



Na Figura 26, ao comparar as curvas para ambos os íons metálicos, observa-se que apresentam comportamento semelhante no início. Isso acontece porque essa região corresponde à área onde a superfície do material ainda possui sítios de adsorção desocupados, permitindo o acesso dos íons metálicos a esses locais disponíveis. É possível observar que o aumento da concentração do íon metálico é diretamente proporcional ao aumento do processo de adsorção até atingir um certo valor. Posteriormente, verifica-se uma constância, cujos valores de N_F para a folha de ipê-roxo são de $0,757 \text{ mmol g}^{-1}$ e $0,275 \text{ mmol g}^{-1}$ para Co(II) e Cd(II), respectivamente.

Na Figura 27, observa-se uma pequena diferença no comportamento inicial do processo, que provavelmente está relacionada à diferença nos raios iônicos de Co^{2+} e Cd^{2+} . Essa diferença é mais significativa no início do processo, pois os íons com raios maiores, como Cd^{2+} , podem ser adsorvidos de forma diferente em comparação aos íons menores, como Co^{2+} . Em seguida, no decorrer do processo, observa-se uma constância nos valores de N_F para a semente de açaí são de $0,276 \text{ mmol g}^{-1}$ e $0,087 \text{ mmol g}^{-1}$ para Co(II) e Cd(II), respectivamente. Embora ambos possuam carga $+2$, o cádmio tem um número atômico maior que o cobalto, o que resulta em mais camadas eletrônicas e maior distância entre o núcleo e os elétrons de valência, fazendo com que o raio iônico de Cd^{2+} seja maior que o de Co^{2+} (ATKINS, 2023).

Dessa forma, o tamanho do íon pode influenciar a adsorção, uma vez que íons menores, com maior densidade de carga na superfície, tendem a exercer uma atração mais forte pelos sítios de adsorção, favorecendo sua adsorção. Por outro lado, íons maiores podem ter interações mais fracas com os sítios de adsorção, dependendo da natureza do material utilizado. Além disso, a acessibilidade aos sítios de adsorção também pode ser afetada pelo tamanho do íon, já que íons maiores podem ter mais dificuldade em se aproximar de determinados sítios, o que pode reduzir a taxa de adsorção no início do processo. A força eletrostática também desempenha um papel, uma vez que íons menores, com maior carga superficial, tendem a ter uma interação eletrostática mais forte com as superfícies do biossorvente, influenciando o processo de adsorção de maneira mais intensa (ATKINS, 2023; MAHAN, 2015).

Assim como os dados do estudo de cinética de adsorção foram linearizados e aplicados à modelos matemáticos, o experimento de capacidade máxima também foi ajustado aos modelos de Langmuir e Freundlich. O modelo de Langmuir descreve um processo de quimissorção, caracterizado pela adsorção que ocorre em monocamada, de forma homogênea e com interação entre nuvens eletrônicas. O modelo de Freundlich representa a fisissorção, um processo que ocorre em multicamadas, levando em consideração a heterogeneidade da superfície e as interações entre as moléculas adsorvidas (NASCIMENTO et al., 2014).

A equação (11) representa a equação de Langmuir, onde é possível definir a quantidade de metal adsorvido sobre a superfície do material, N_F (mmol g^{-1}), exposto a uma solução com uma determinada concentração de metal (mmol L^{-1}).

$$\frac{C_S}{N_F} = \frac{C_S}{N_S} + \frac{1}{b N_S} \quad (11)$$

Onde C_S é a concentração da solução em equilíbrio (mmol L^{-1}), N_F é a concentração de espécies metálicas adsorvidas por meio da interação com a superfície do material (mmol g^{-1}), N_S é a quantidade máxima de íons metálicos adsorvido na monocamada do adsorvente (mmol g^{-1}) e b é uma constante de adsorção relacionada com a afinidade do adsorvato com os sítios de ligação.

A equação (12) apresenta o modelo de Freundlich, que está associado a um mecanismo de adsorção reversível, característico de superfícies heterogêneas, onde

a distribuição de energia não é uniforme, definindo e resultando em um processo em multicamadas (NASCIMENTO et al., 2014).

$$\log N_F = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_S \quad (12)$$

Onde N_F é a quantidade de metal adsorvido sobre a superfície do material (mmol g^{-1}), C_S é a concentração da solução em equilíbrio (mmol L^{-1}), K_F é a constante de Freundlich que relaciona a capacidade de adsorção e n é o valor de intensidade de adsorção.

Os resultados apresentados nas Tabelas 12 e 13 apresentam os valores obtidos para os parâmetros das equações de Langmuir e Freundlich. Observa-se uma correlação entre o estudo da capacidade máxima de adsorção dos íons metálicos Co(II) e Cd(II) pela superfície dos materiais e o modelo de Langmuir, principalmente devido à melhor concordância do coeficiente de correlação (R^2). Os dados mostram que o modelo de Langmuir apresenta maiores valores do coeficiente de correlação (R^2), os quais tendem a 1, demonstrando que a adsorção é favorável, uma vez valores de $R^2 > 0$ favorecem o processo de adsorção, enquanto valores negativos indicam a inadequação da isoterma de Langmuir para essa condição. Ademais, a constante de Langmuir, representada por K_L , está associada à energia livre de adsorção, onde valores elevados indicam uma forte afinidade do íon metálico pelos sítios adsorptivos (NASCIMENTO et al., 2014; SILVA, A., 2022).

Tabela 12 – Parâmetros obtidos através das equações de Langmuir e Freundlich para a folha de ipê-roxo

Folha de ipê-roxo	N_F (exp.)* (mmol g^{-1})	N_F (cal.):** (mmol g^{-1})	Langmuir		Freundlich		
			K_L (L mmol^{-1})	R^2	K_F [(mg g^{-1})/(mg L^{-1}) ^{1/n}]	n	R^2
Co(II)	0,757	0,787	4,43	0,997	2,55	2,22	0,962
Cd(II)	0,275	0,277	31,28	0,999	5,75	2,65	0,830

*experimental; **calculado

Fonte: Autoria própria.

Tabela 13 – Parâmetros obtidos através das equações de Langmuir e Freundlich para a semente de açaí

Semente de açaí	Langmuir				Freundlich		
	N_F (exp.)* (mmol g ⁻¹)	N_F (cal.):** (mmol g ⁻¹)	K_L (L mmol ⁻¹)	R^2	K_F [(mg g ⁻¹)/(mg L ⁻¹) ^{1/n}]	n	R^2
Co(II)	0,276	0,288	2,07	0,991	1,26	2,17	0,950
Cd(II)	0,087	0,086	68,83	0,999	2,84	3,65	0,668

*experimental; **calculado

Fonte: Autoria própria.

Comparando os dados das tabelas para os modelos de Langmuir e Freundlich, constatou-se que o modelo de Langmuir é o mais adequado para descrever a adsorção dos íons metálicos em estudo. Embora o modelo de Freundlich apresente um valor de intensidade de adsorção (n) superior a um, indicando um processo favorável, sua constante de Freundlich (K_F), apesar de elevada, ainda é inferior à constante de Langmuir (K_L) (FEBRIANTO et al., 2009). Além disso, o coeficiente de correlação (R^2) para ambas as espécies é menor no modelo de Freundlich em comparação ao de Langmuir, reforçando a melhor adequação deste último para representar os dados experimentais. Essa conclusão é corroborada pelos valores do fator de separação de Langmuir (R_L), que se situam no intervalo $0 < R_L < 1$, indicando uma adsorção termodinamicamente favorável e consistente com o modelo de monocamada. Adicionalmente, observa-se uma boa correspondência entre os valores teóricos de N_F e os resultados experimentais.

As Figuras 28 e 29 representam a linearização do gráfico da capacidade máxima, aplicado ao modelo de Langmuir para a folha de ipê-roxo e para a semente de açaí, respectivamente.

Figura 28 – Linearização do gráfico da capacidade máxima de adsorção de a) Co(II) e b) Cd(II), aplicado ao modelo de Langmuir, pela folha de ipê-roxo

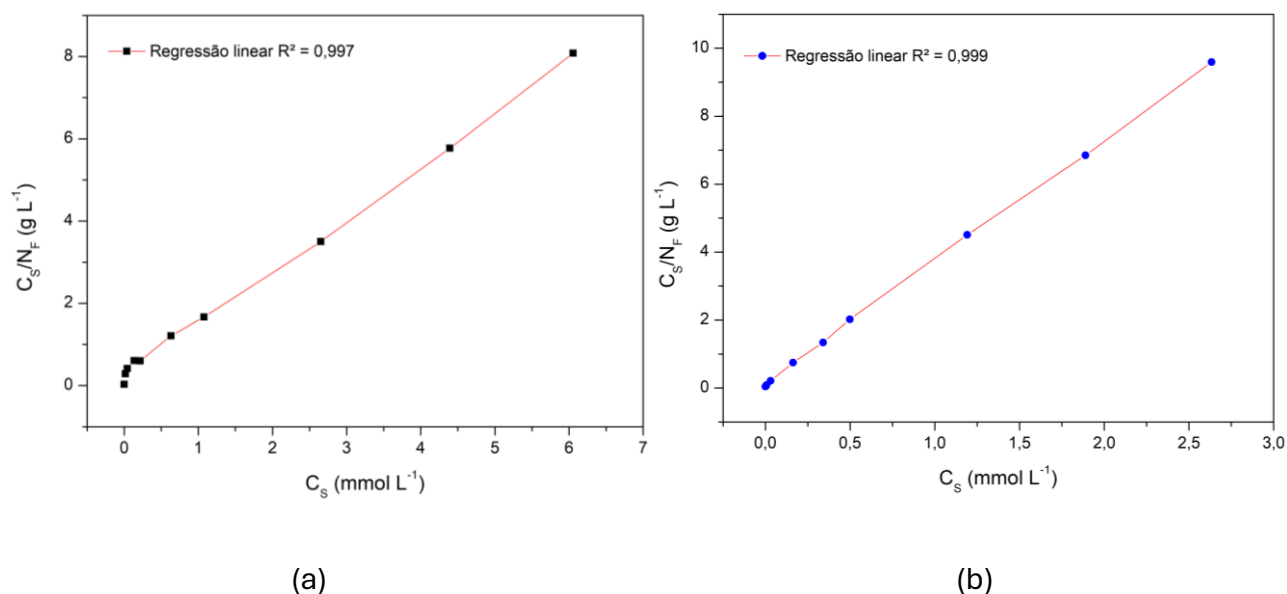
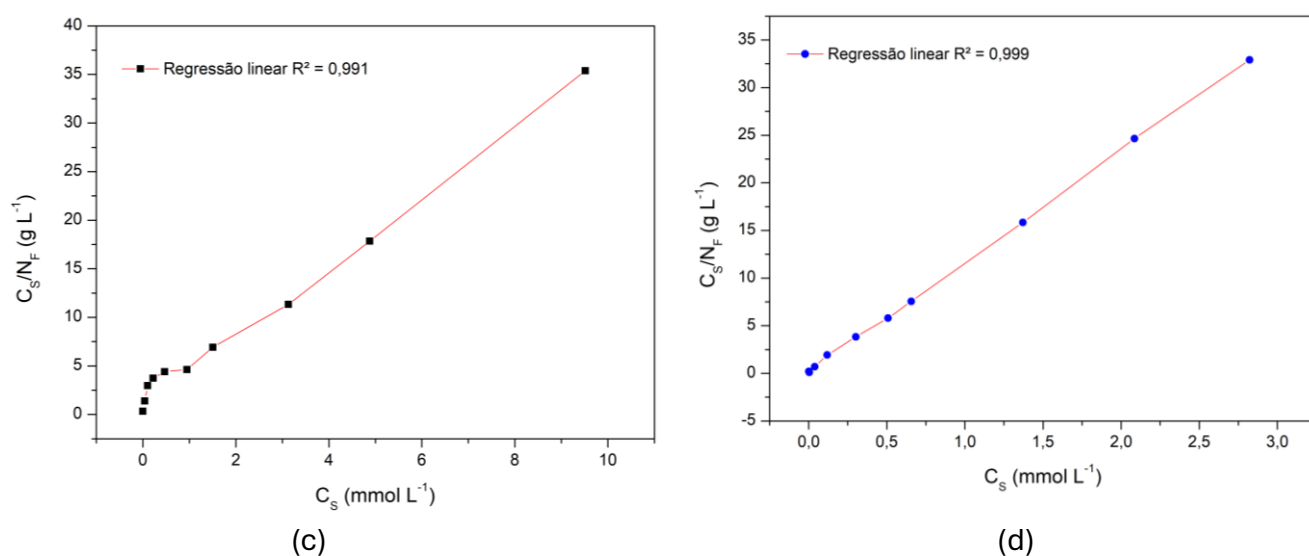


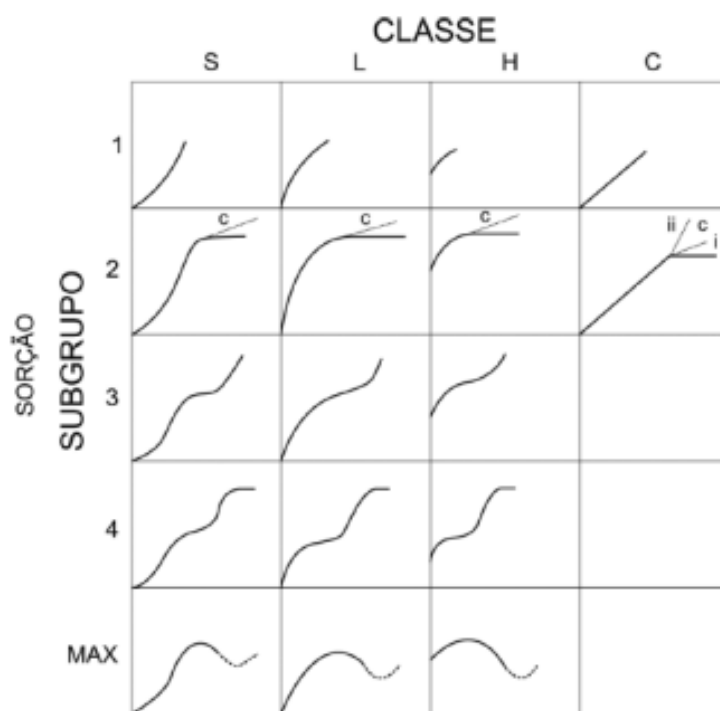
Figura 29 – Linearização do gráfico da capacidade máxima de adsorção de c) Co(II) e d) Cd(II), aplicado ao modelo de Langmuir, pela semente de açaí



Para um maior aprofundamento do estudo das isotermas de adsorção, a Figura 30 apresenta o gráfico proposto por Giles, que descreve os diferentes comportamentos das isotermas no sistema sólido-líquido, relacionando o adsorvato e o adsorvente. As isotermas são categorizadas em quatro tipos principais: S (Sigmoideal), L (Langmuir), H (Alta Afinidade) e C (Constante de Partição). Cada uma dessas categorias é ainda subdividida em cinco subgrupos, identificados como 1, 2, 3, 4 e mx, detalhadas na Tabelas 14 e 15. Essa classificação permite uma compreensão mais precisa das

interações entre o adsorvato e o adsorvente, destacando as particularidades de cada sistema estudado (GILES et al., 1974).

Figura 30 – Tipo de isotermas de Giles



Fonte: Giles et al., 1974

Tabela 14 – Tipo de isotermas de Giles

Isoterma	Descrição
Tipo S (<i>Sigmoidal</i>)	Curva da isoterma tem formato de “S”, indicando uma adsorção inicial lenta, sendo desfavorecida, mas, à medida que a concentração do adsorvato aumenta, há uma mudança na afinidade ou disponibilidade de sítios ativos.
Tipo L (<i>Langmuir</i>)	Curva côncava em relação ao eixo da concentração, indicando uma adsorção rápida no início e que diminui à medida que os sítios ativos ficam saturados. Há afinidade homogênea entre o adsorvato e o adsorvente, com formação de monocamada de adsorção.
	Curva inicial com alta inclinação, indicando uma adsorção muito forte

Tipo H (Alta Afinidade)	mesmo em baixas concentrações. Esse comportamento sugere uma afinidade extremamente alta entre o adsorvato e o adsorvente, devido às interações químicas específicas, como ligações covalentes ou complexação.
Tipo C (Constante de Partição)	Curva linear, indicando que a adsorção é diretamente proporcional à concentração do adsorvato. Sugere que a adsorção ocorra sem saturação dos sítios ativos, ou seja, há uma distribuição contínua do adsorvato entre a fase líquida e a sólida.

Fonte: Giles et al., 1974

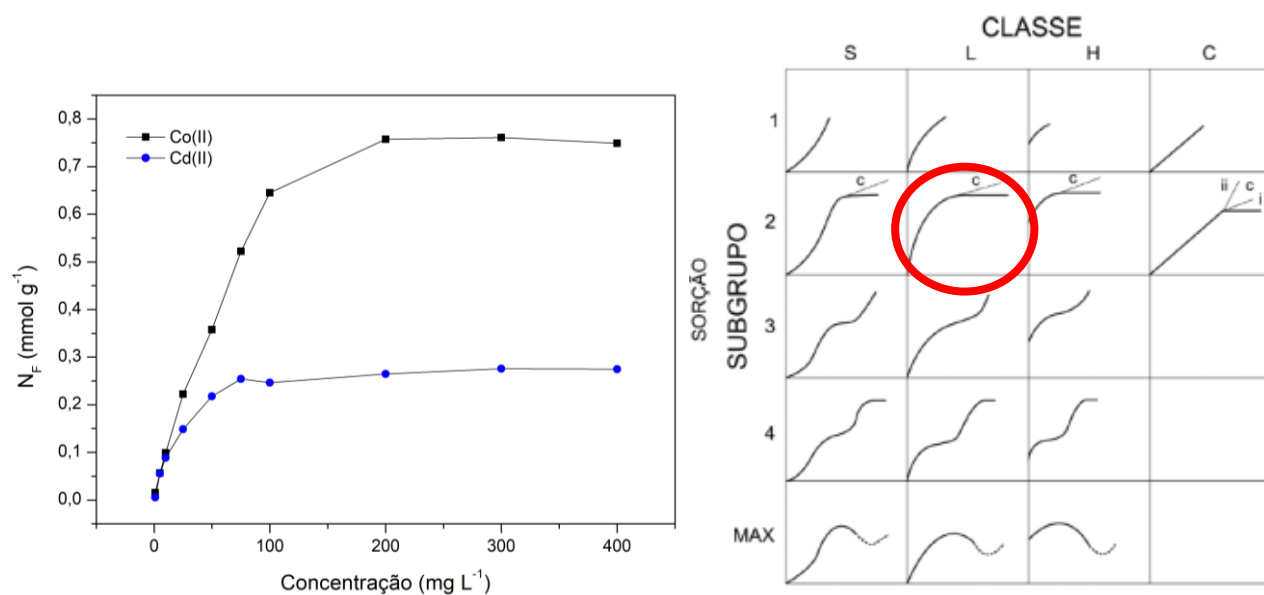
Tabela 15 – Tipo de subgrupo de isotermas de Giles

Isoterma (subgrupo)	Descrição
1	Curva suave e contínua. Indica que a adsorção ocorre de forma homogênea, sem competição ou interferência significativa de outras espécies.
2	Curva apresenta mudança de inclinação, mas mantém uma forma suave. Sugere que há uma transição no mecanismo de adsorção, como ocupação de diferentes tipos de sítios ativos no adsorvente.
3	Curva apresenta uma região de platô, onde a adsorção estabiliza. Indica que os sítios de adsorção estão sendo saturados, e a adsorção adicional é limitada.
4	Curva apresenta uma região de declínio após um pico de adsorção. Sugere que, após uma certa concentração, ocorre dessorção ou competição entre o adsorvato e outras espécies presentes no sistema.
mx	Curva apresenta múltiplos picos ou mudanças de inclinação. Indica a

presença de múltiplos mecanismos de adsorção ou a influência de diferentes interações (físicas e químicas) entre o adsorvato e o adsorvente.

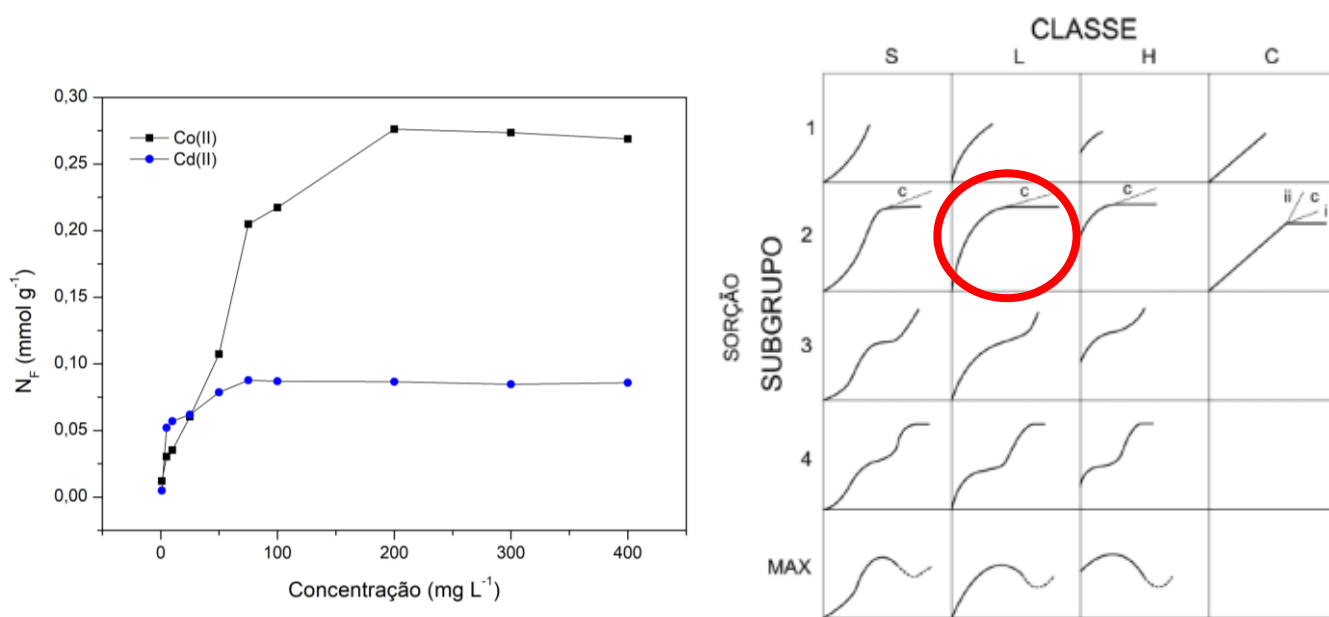
Fonte: Giles et al., 1974

Figura 31 – Classificação das isotermas de Giles comparada aos resultados obtidos no presente trabalho para a folha de ipê-roxo



Fonte: Adaptado de Giles et al., 1974

Figura 32 – Classificação das isotermas de Giles comparada aos resultados obtidos no presente trabalho para a semente de açaí



Fonte: Adaptado de Giles et al., 1974

De acordo com as Figuras 31 e 32, o modelo de Langmuir (Tipo L) é o que apresenta similaridade com o modelo obtido neste estudo para ambos os bioissorventes com ambos os íons metálicos. Assim, esse tipo de isoterma indica que há uma afinidade homogênea entre o adsorvato e o adsorvente, com formação de uma monocamada de adsorção e, conseqüentemente, há um número definido de sítios para estabelecer as interações. Com relação à classificação dos subgrupos, tanto o íon metálico Co(II) quanto o Cd(II) são classificados quanto ao modelo do subgrupo 2, o que sugere uma transição no mecanismo de adsorção, como a ocupação de diferentes tipos de sítios ativos no adsorvente, apresentando uma mudança de inclinação, porém mantendo a forma (GILES et al., 1974; SILVA, A., 2022). Além disso, a análise do comportamento das isotermas revelou gráficos com concavidades voltada para baixo, indicando um processo adsorativo favorecido, conforme descrito na seção 2.4.3.

Em síntese, tanto a folha de ipê-roxo quanto a semente de açaí demonstraram maior afinidade seletiva pelo íon Co(II) em comparação com o íon Cd(II). A capacidade de adsorção da folha de ipê-roxo para Co(II) foi de 0,757 mmol g⁻¹, enquanto a da semente de açaí atingiu 0,276 mmol g⁻¹. Esses valores são significativamente superiores aos observados para o Cd(II), sendo 0,275 mmol g⁻¹ e 0,087 mmol g⁻¹, respectivamente. Além disso, a adsorção do íon Co(II) pela folha de ipê-roxo apresentou um valor particularmente alto e com destaque quando comparado com outros bioissorventes estudados na literatura, conforme evidenciado na Tabela 16. Esse resultado ressalta o potencial desse material como uma alternativa eficiente para remoção desse íon de meios aquosos.

Tabela 16 - Capacidade de diferentes adsorventes e bioissorventes na retenção dos íons metálicos Co(II) e Cd(II)

Adsorvente	Capacidade máxima de adsorção (mmol g ⁻¹)		Referência
	Co(II)	Cd(II)	
<i>Folha de amora</i>	0,195	–	SILVA; GREGNANIN; PASTA et al., 2022
<i>Flor de crisântemo indiano</i>	0,251	–	VILVANATHAN; SHANTHAKUMAR, 2015
<i>Serratia marcescens</i>	0,337	–	DÍAZ; MARRERO; CABRERA et al., 2022

<i>Casca de limão</i>	0,373	–	BHATNAGAR; MINOCHA; SILLANPÄÄ, 2010
<i>Biomassa de resíduos de rosas</i>	0,460	–	JAVED; BHATTI; HANIF et al., 2007
<i>Ulvas fasciata</i>	0,678	–	SALEM; MOAWAD; EL-SAYED, 2021
<i>Algas marinhas</i>	0,848	–	VIJAYARAGHAVAN; JEGAN; PALANIVELU et al., 2005
<i>Colpomenia sinuosa</i>	1,06	–	SALEM; MOAWAD; EL-SAYED, 2021
<i>Pata-de-vaca</i>	–	0,113	JORGETTO; SILVA; WONDRAČEK et al., 2015
<i>Pó de casca de raiz de mandioca</i>	–	0,140	JORGETTO; SILVA; CAVECCI-MENDONÇA et al., 2014
<i>Concha de mexilhão de água doce</i>	–	0,230	VAN; NGUYEN; NGUYEN et al., 2018
<i>Carvão ativado com melamina</i>	–	0,279	SILVA, A., 2022
<i>PVC-AHTT</i>	–	0,320	SILVA; JORGETTO; WONDRAČEK et al., 2021
<i>Carapaça de Brachyura</i>	–	0,430	PASTA, 2019
<i>Folha de ipê-roxo</i>	0,757	0,275	Este trabalho
<i>Semente de açaí</i>	0,276	0,087	Este trabalho

A maior afinidade seletiva pelo íon Co(II) pode ser explicada com base no conceito de ácidos e bases de Pearson, que classifica as espécies químicas em ácidos e bases duros, intermediários e moles, conforme discutido na seção 2.6. De acordo com essa classificação de Pearson (1968), o íon Co^{2+} é considerado um ácido de Lewis de

dureza intermediária, enquanto o íon Cd^{2+} é classificado como um ácido mole de Lewis. Ao analisar os valores de N_F para ambos os materiais, observou-se uma maior afinidade e, conseqüentemente, uma seletividade mais acentuada pelo íon Co^{2+} .

Esse comportamento seletivo pode ser atribuído, provavelmente, à capacidade de complexação mais eficiente do íon Co^{2+} com grupos que atuam como bases de Lewis presentes na estrutura do material. Isso ocorre porque os íons de nitrogênio, possuem caráter básico e interagem de forma mais favorável com ácidos de Lewis de dureza intermediária, como o Co^{2+} , do que com ácidos moles, como o Cd^{2+} . Essa interação mais efetiva entre o Co^{2+} e os grupos contendo nitrogênio pode ser um fator determinante para a maior seletividade observada (PEARSON, 1968). A presença de grupos oxigenados presentes na estrutura molecular da celulose se caracteriza como base dura de Lewis, o que favorece interações mais efetivas com ácidos intermediários, como o Co^{2+} , em comparação com ácidos moles, como o Cd^{2+} . Por outro lado, o Cd^{2+} apresenta maior afinidade por ligantes moles, como os grupos sulfurados, resultando em uma interação menos favorecida com a celulose (ZIH-PERÉNYI et al., 1998). Além disso, em grupos como hidroxilas e carboxilas pode também justificar a adsorção observada pelo íon Co^{2+} . Esses grupos estão presentes em materiais lignocelulósicos e, assim como o nitrogênio, atuam como bases de Lewis, fornecendo pares de elétrons livres para complexação com os cátions metálicos (RODRIGUES, 2014).

Outro aspecto relevante observado na Tabela 16 se refere às algas marinhas, amplamente reconhecidas na literatura como bioissorventes eficazes na remoção de metais potencialmente tóxicos de águas residuais, como no caso da *Ulva fasciata* e *Colpomenia* spp. (SARANGI et al., 2025). No presente estudo, as folhas de ipê-roxo demonstraram uma alta capacidade de adsorção, particularmente para o íon Co(II) , com um valor de $0,757 \text{ mmol g}^{-1}$, o qual se mostra bastante próximo ao desempenho observado nas algas anteriormente mencionadas. Embora as algas sejam eficientes, sua aplicação enfrenta limitações logísticas, como disponibilidade, necessidade de cultivo controlado e custos elevados (LUO et al., 2022). Assim, a folha de ipê-roxo surge como uma alternativa promissora devido principalmente ao seu baixo custo e facilidade de obtenção, uma vez que não demanda cultivo especializado ou processos complexos de coleta. Essas vantagens operacionais e econômicas evidenciam o potencial da folha de ipê-roxo como um material ambientalmente amigável e

sustentável para aplicação em larga escala. Os resultados reforçam a importância de explorar biomateriais subutilizados na otimização de tecnologias ambientais de baixo custo e impacto reduzido.

7. CONCLUSÃO

Neste estudo, foi possível caracterizar os materiais folha de ipê-roxo e semente de açaí, confirmando suas propriedades por meio de técnicas adequadas. Os ensaios de adsorção por batelada demonstraram que os materiais apresentam eficiência na remoção dos íons metálicos Co(II) e Cd(II) em meio aquoso, mostrando potencial para aplicação no tratamento de águas contaminadas por esses metais. Os resultados indicam que os adsorventes selecionados podem ser uma alternativa viável para processos de descontaminação, embora mais estudos sejam necessários para otimização dos processos e condições de uso em escala real.

Com relação aos estudos de caracterização, foi verificado que os biossorventes analisados apresentam propriedades físico-químicas e morfológicas favoráveis à adsorção dos íons metálicos selecionados. As técnicas de espectroscopia no infravermelho (FTIR), de espectroscopia de raios X de energia dispersiva (EDX) e análise elementar confirmaram a presença de grupos funcionais essenciais para ocorrência do processo de adsorção, incluindo grupos contendo nitrogênio e enxofre, que atuam como sítios ativos para o ancoramento dos metais. Enquanto o método de *Kjeldahl* e a metodologia de turbidimetria, respectivamente, determinaram teores significativos para o nitrogênio (19 g kg^{-1} na folha de ipê-roxo e 7 g kg^{-1} na semente de açaí) e enxofre ($0,8 \text{ g kg}^{-1}$ e $0,6 \text{ g kg}^{-1}$, respectivamente), a análise por EDX complementou esses dados, relevando altos teores de carbono (54,58% na folha de ipê-roxo e 45,10% na semente de açaí) e oxigênio (33,40% e 42,68%, respectivamente), elementos também fundamentais para a formação de ligações químicas.

Os resultados do potencial zeta demonstraram comportamentos distintos entre os materiais analisados. A folha de ipê-roxo apresentou um perfil monomodal com potencial zeta de -14,7 mV, caracterizando uma dispersão moderadamente estável, que condiz com sistemas coloidais contendo grupos funcionais negativos. Em contrapartida, a semente de açaí exibiu distribuição multimodal com picos positivos

de +32,6 mV e +78,1 mV e negativo de -72,6 mV, resultando em uma instabilidade global devido à neutralização de carga opostas. Esses dados corroboram com as observações do ponto de carga zero (pH_{PCZ}), que apresentou a tendência do valor de pH onde as cargas superficiais se encontram próximos à neutralidade, o valor foi de 6,7 para folha de ipê-roxo e 6,5 para a semente de açaí.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) apresentou uma morfologia heterogênea, com partículas porosas, canais e elevada área superficial, características essas que contribuem para a capacidade de interação com os adsorvatos. Além disso, os espectros de RMN $\{^1\text{H}\}\text{-}^{13}\text{C}\text{-CP}$ obtidos com a técnica de polarização cruzada (CP) da folha de ipê-roxo e da semente de açaí forneceram informações estruturais complementares.

Quanto aos estudos em batelada, os biossorventes confirmaram a retenção dos íons metálicos Co(II) e Cd(II) por adsorção, apresentando uma cinética rápida para os cátions selecionados, de modo que o tempo mínimo de contato para a folha de ipê-roxo foi de 30 minutos para ambos os íons, enquanto para a semente de açaí, o equilíbrio foi alcançado em 15 minutos para Co(II) e apenas em 5 minutos para Cd(II) . A análise cinética revelou que o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor descreveu o processo, indicando que a adsorção ocorre predominantemente por quimissorção, mediada pela interação entre os pares de elétrons não-ligantes e dos grupos funcionais presente na superfície dos materiais. No estudo da influência do pH, foi demonstrado que a faixa ideal para o processo de adsorção com a maior capacidade de retenção situa-se entre 5 e 6 para ambos os metais e biossorventes, porém, a folha de ipê-roxo também apresentou boa eficiência em pH 4. Em valores inferiores a pH 3, o processo é significativamente prejudicado por causa da elevada concentração de íons hidrônio (H_3O^+), o que promove competição com os sítios ativos de adsorção. Esses resultados destacam a influência do pH na eficiência da adsorção, demonstrando o potencial dos materiais estudados para a retenção de metais do meio aquoso e reforçando sua aplicabilidade em amostras reais de águas residuais, cujo pH varia entre 5 e 7.

Com relação às isotermas de adsorção, o modelo de Langmuir foi o que melhor descreveu os dados experimentais, confirmando que o processo ocorre em monocamada. A capacidade máxima de adsorção foi de $0,757 \text{ mmol g}^{-1}$ para Co(II) e

0,276 mmol g⁻¹ para Cd(II) na folha de ipê-roxo, enquanto a semente de açaí apresentou valores de 0,276 mmol g⁻¹ para Co(II) e 0,087 mmol g⁻¹ para Cd(II). O coeficiente de correlação (R^2), com o valor de 0,99 para todos resultados obtidos, reforça a consistência dos dados e da adequação do modelo.

A partir dos resultados obtidos nos ensaios em batelada com a folha de ipê-roxo e a semente de açaí, conclui-se que ambos os materiais se mostram bioissorventes eficientes para a adsorção dos íons metálicos analisados. Essa eficiência é evidenciada pela elevada capacidade de adsorção e também pela rapidez com que atingem o equilíbrio. Sendo assim, além de promover uma prática sustentável ao reaproveitar sementes de açaí descartadas e folhas caídas de ipê-roxo, que normalmente seriam subutilizadas, essa abordagem surge como uma alternativa viável, eficaz e ecologicamente consciente para a descontaminação de recursos hídricos afetados por metais tóxicos ou potencialmente tóxicos.

8. PERSPECTIVAS

Este estudo apresenta algumas limitações, entre as quais se destaca a disponibilidade das folhas de ipê-roxo (*Handroanthus impetiginosus*), cuja queda foliar é sazonal, sobretudo em climas tropicais e subtropicais (LORENZI, 2022). Essa característica pode dificultar o uso contínuo do bioissorvente em larga escala. Entretanto, os resultados desse trabalho demonstram que as folhas de ipê-roxo apresentam um potencial relevante como adsorvente natural, especialmente em sistemas complementares de tratamento de efluentes. Pesquisas direcionadas à modificação química do bioissorvente, como adição de grupos funcionais aminas, amidas ou tióis, e à otimização dos parâmetros do processo podem contribuir significativamente para a superação dessas limitações. Além disso, seria relevante e vantajoso a investigação de técnicas de eluição para recuperação dos metais adsorvidos, permitindo a reutilização do material e reduzindo custos operacionais (WANG; CHEN, 2023).

Outra abordagem interessante seria a aplicação do método de fluxo contínuo, que simularia condições mais próximas das encontradas em sistemas reais de tratamento. Essa estratégia não apenas facilitaria o controle de parâmetros operacionais, mas também viabilizaria o escalonamento para processos industriais. A integração dessas propostas poderia ampliar esse estudo, tornando a técnica com o bioissorvente mais

eficiente e aplicável, o que consolidaria sua aplicação em tecnologias ambientais sustentáveis.

9. REFERÊNCIAS

- ADAMSON, Arthur W.; GAST, Alice P. **Physical Chemistry of Surfaces**. 6. ed. New York: Wiley, 1997.
- ANISUZZAMAN, S. M.; JOSEPH, C. G.; DAUD, W. M. A. B. W.; KRISHNAIAH, D.; YEE, H. S. Preparation and characterization of activated carbon from *Typha orientalis* leaves. **International Journal of Industrial Chemistry**, v. 6, n. 1, p. 9-21, 2015.
- APPEL, C.; MA, L. Q.; RHUEL, R. D. Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility. **Geoderma**, v. 113, p. 77-93, 2003.
- ARAÚJO, E. L.; ALENCAR, J. R. B.; ROLIM NETO, P. J. Lapachol: segurança e eficácia na terapêutica. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 12, p. 57-59, 2002.
- ARNOT, J. A.; GOBAS, F. A. A review of bioconcentration factor (BCF) and bioaccumulation factor (BAF) assessments for organic chemicals in aquatic organisms. **Environmental Reviews**, v. 14, n. 4, p. 257-297, 2006.
- ATKINS, P. W.; JONES, L.; LEROY, L. **Chemical Principles: The Quest for Insight**. 8th edition. New York: Macmillan Learning, p. 30-41, 162-172, 847-850, 2023.
- AVES, A.N.L.; DELLA ROSA, H. **Exposição ocupacional ao cobalto: aspectos toxicológicos**. Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas, v. 39, n. 2, p. 129-139, 2003.
- AYRES, I.; BRAITHWAITE, J. **Responsive Regulation: Transcending the Debate of Deregulation**. Oxford University Press, Oxford. 1995.
- AZEVEDO, F. A.; CHASIN, A. A. M. **Metais: Gerenciamento da toxicidade**. São Paulo: Editora Atheneu, p. 554. 2003.
- BADAWY, M. E. I. et al. A review of the modern principles and applications of solid-phase extraction techniques in chromatographic analysis. **Analytical Sciences**, v. 38, n. 12, p. 1457–1487, 2022.
- BARBOSA, A. DE M. et al. Caracterização de partículas de açaí visando seu potencial uso na construção civil. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 24, n. 3, 2019.
- BERNER, E. K.; BERNER, R. A. **Global environment: Water, air and geochemical cycles**. 2nd edition. Prentice Hall: New Jersey. 2012.
- BHATNAGAR, A.; MINOCHA, A. K.; SILLANPÄÄ, M. Adsorptive removal of cobalt from aqueous solution by utilizing lemon peel as biosorbent. **Biochemical Engineering Journal**, v. 48, n. 2, p. 181–186, 2010.
- BORGES, J. C. M. et al. Mosquitocidal and repellent potential of formulations containing wood residue extracts of a Neotropical plant, *Tabebuia heptaphylla*. **Industrial Crops and Products**, v. 129, p. 424-433, 2019.
- BRASIL. Ministério da Saúde e Anvisa. **Monografia da espécie *Tabebuia Avellanadae* (ipê-roxo)**. Brasília. 2015.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Vigilância e controle da qualidade da água para consumo humano**. Brasília. 2024.

CALISTRO, D. A. **Mercantilização da água: Análise da privatização do saneamento de Teresina (PI)**. 1ª ed. São Paulo: Expressão popular, p. 100-101, 2023.

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

CARSON, R. **Primavera Silenziosa**. 1ª edizione. Milano: Feltrinelli Editore, 2023.

CARVALHO, H. B. de. **Preparação de cerâmicas nanoestruturadas de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ para aplicação em dispositivos termoelétricos**. 2018. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Alfenas. Alfenas, 2018.

CARVALHO, P. E. R. **Espécies Arbóreas Brasileiras**. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica; Colombo, PR: Embrapa Florestas. v. 1, p. 559-572, 2003.

CASABIANCA, L. B. Solid-state nuclear magnetic resonance studies of nanoparticles. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, [S. l.], v. 107, 2020.

CASTRO, D. A. R. *Estudo do processo de pirólise de sementes de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) para produção de biocombustíveis*. 2019. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Pará, Belém, 2019.

CASTRO, G. R. **Síntese, caracterização e aplicação de celulose funcionalizada com o ligante P-aminobenzóico em pré-concentração de íons metálicos**. 2003. 74 f. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, 2003.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Ficha de informação toxicológica – Cobalto**. São Paulo: CETESB, 2022. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2022/02/Cobalto.pdf>>.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Ficha de informação toxicológica – Cádmio**. São Paulo: CETESB, 2022. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2022/02/Cadmio.pdf>>.

CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. 2003. 101 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

COLLEVATTI, R. G. et al. A coupled phylogeographical and species distribution modelling approach recovers the demographical history of a Neotropical seasonally dry forest tree species. **Molecular Ecology**, v. 21, n. 23, p. 5845-5863, 2012.

CUI, J. F.; FANG, X. W.; SCHMIDT-ROHR, K. Quantification of C=C and C=O Surface Carbons in Detonation Nanodiamond by NMR. *The Journal of Physical Chemistry C*. v. 118, p. 9621-9627, 2014.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e preparação de amostras – materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

DÍAZ, A.; MARRERO, J.; CABRERA, G.; COTO, O; GÓMEZ, J. M. Optimization of nickel and cobalt biosorption by native *Serratia marcescens* strains isolated from serpentine deposits using response surface methodology. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 194, n. 3, p. 167, 2022.

DIMPE, K. M.; NOMNGONGO, P. N. Current sample preparation methodologies for analysis of emerging pollutants in different environmental matrices. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 82, p. 199–207, 2016.

DOMINGUES, V. M. F. **Utilização de um produto natural (cortiça) como adsorvente de pesticidas piretróides em águas**. 2005. 224 f. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto. 2005.

ESPÍRITO SANTO, F. S.; SILVA-CASTRO, M. M.; RAPINI, A. Flora da Bahia: **Bignoniaceae 2 – Aliança Tabebuia**. Sitientibus série Ciências Biológicas, v. 13, 2013.

FEBRIANTO, J. et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, n. 2–3, p. 616–645, 2009.

FERNANDES, L. A. **Montagem de novo e anotação funcional de sequências gênicas de *Handroanthus impetiginosus* (Mart. ex DC.) Mattos**. 2015. 63 f. Dissertação (Mestrado em Genética e Biologia Molecular) - Instituto de Ciências Biológicas, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2015.

FERREIRA, G.; CAETANO, L.; CASTRO, R. S. D.; PADILHA, P. M.; CASTRO, G. R. Synthesis, characterization, and application of modified silica in the removal and preconcentration of lead ions from natural river water. **Clean Technology and Environmental Policy**, v.13, n. 2, p. 397-402, 2011.

FOUST, S. A. et al. **Princípios das Operações Unitárias**. 2ª edição. Rio de Janeiro: LTC, 1982.

GENTRY, A. H. **Bignoniaceae – Part. I. (Crescentieae and Tourrettieae)**. Flora Neotropica Monog, 25: 1-130. 1980.

GIBSON, L. J. **Inside Plants: An Engineering's View of the Arnold Arboretum**. Harvard University. 2012.

GILES, C. H.; SMITH, D. Y.; HUITSON, A. A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm. I. **Theoretical Journal of Colloid and Interface Science**, v. 47, n. 3, p. 755-765, 1974.

GOLDSTEIN, J. I.; NEWBURY, D. E.; MICHAEL, J. R.; RITCHIE, N. W. M.; SCOTT, J. H. J.; JOY, D. C. **Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis**. 4th edition. Berlin: Springer, 2018.

GOMIDE, R. **Operações Unitárias**. São Paulo: Edição do autor, 1980.

GOUVEA, L. R.; MORAIS, C. A. **Recovery of zinc and cadmium from industrial waste by leaching/cementation**. Minerals Engineering. v. 20. p. 956-958. 2007.

HENDERSON, A.; GALEANO, G. **Flora Neotropica: Euterpe, Prestoea, and Neonicholsonia (Palmae: Euterpeinae)**. New York: New York Botanical Garden, 1996.

HIEMENZ, P. C.; RAJAGOPALAN, R. *Principles of Colloid and Surface Chemistry*. 3rd ed. Florida: CRC Press. p. 297-354, 2016.

HILVARSSON, A.; HALLDÓRSSON, H. P.; GRANMO, Å. Medetomidine as a candidate antifoulant: Sublethal effects on juvenile turbot (*Psetta maxima* L.). **Aquatic Toxicology**, v. 83, n. 3, p. 238-246, 2007.

HO, Y. S.; MCKAY, G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. **Trans IChemE**, v. 76, p. 332-340, 1998.

HO, Y. S.; MCKAY, G. A kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith. **Resources, conservation and recycling**. v. 25, p. 171-193, 1999.

HUNTER, Robert J. *Zeta Potential in Colloid Science*. Poole: Academic Press. p. 11-58, 219-257, 258-304, 1981.

IBGE. **Sistema IBGE de Recuperação Automática – SIDRA**. Tabela 6949: Quantidade produzida na extração vegetal. Rio de Janeiro, 2020. Disponível em: <<https://sidra.ibge.gov.br/tabela/6949>>. Acesso em: 14 jan. 2025.

JARDIM, I. C. S. F. Extração em fase sólida: fundamentos teóricos e novas estratégias para preparação de fases sólidas. **Scientia Chromatographica**, v. 2, n. 1, p. 13-25, 2010.

JAVED, M. A.; BHATTI, H. N.; HANIF, M. A.; NADEEM, R. Kinetic and Equilibrium Modeling of Pb(II) and Co(II) Sorption onto Rose Waste Biomass. **Separation Science and Technology**, v. 42, n. 16, p. 3641–3656, 2007.

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

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

KANAMARLAPUDI, S. L. R. K., CHINTALPUDI, V. K., MUDDADA, S. **Application of biosorption for removal of heavy metals from wastewater**. In: Biosorption, 2018.

KEGLEY, S. E.; ANDREWS, J. **The Chemistry of Water**. California: University Science Books, 1998.

KEMP, W. **Organic Spectroscopy**. 3rd edition. New York: Palgrave, p. 101-193, 2002.

KOBAYASHI, T.; PERRAS, F. A.; DESACELERANDO, I. I.; SADOW, A. D.; PRUSKI, M. Dynamic nuclear polarization solid-state NMR in heterogeneous catalysis. **ACS Catalysis**, v. 5, p. 7055-7062, 2015.

KOZLOWSKI, T. T. **Seed Biology, Volume I: Importance, Development, and Germination**. New York: Academic Press, v. 1, 1972.

LAGERGREN, S. Zur Theorie der Sogenannten Adsorption Gelöster Stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. **Handlingar**, v. 24, n. 4, p. 1-39, 1898.

LANGMUIR, I. **The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum**. Journal of American Chemical Society, v. 40, n. 9, p. 1361-1403, 1918.

LI, X.; ZHANG, Q.; YANG, B. Co-precipitation with CaCO₃ to remove heavy metals and significantly reduce the moisture content of filter residue. **Chemosphere**, v. 239, p. 124660, 2020.

LICHTENTHÄLER, R. et al. Total oxidant scavenging capacities of *Euterpe oleracea* Mart. (Açaí) fruits. **International Journal of Food Sciences and Nutrition**, v. 56, n. 1, p. 53–64, 2005.

LORENZI, H. *Árvores brasileiras: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas nativas do Brasil*. Volume 1. 8. ed. Nova Odessa, SP: Instituto Plantarum, 2022.

LUO, H.; XIE, S.; DAI, X.; WANG, Q.; YANG, Y. **Biomass decomposition and heavy metal release from seaweed litter, Gracilaria lemaneiformis, and secondary pollution evaluation**. *Journal of Environmental Management*, v. 310, 2022.

MAHAN, B. M.; MYERS, R. J.; **Química Um Curso Universitário**. 4ª edição. Blucher: São Paulo. p. 446-452. 2015.

MANAHAN, S. E. **Environmental Chemistry**. 11th edition. Boca Raton: CRC Press, 2024.

MARTINEZ, M. L. L. **Aplicação de marcadores microssatélites na caracterização de recursos genéticos de Tabebuia roseo-alba conservados ex situ no banco de Germoplasma da floresta da USP de Ribeirão Preto**. Ribeirão Preto: Universidade de São Paulo, 2008.

MARTINS, E. P.; OLIVEIRA, A. D.; REZENDE, J. L. P.; VIEIRA, A. H.; LOCATELLI, M.; PEQUENO, P. L. L. **Diagnóstico das serrarias e das fábricas de lâminas e compensados do Município de Jarú, estado de Rondônia**. Porto Velho, RO: EMBRAPA-CPAF-Rondônia, 2002. p. 9-10. 2002.

MATOS, M. F. et al. **Distribuição de Handroanthusimpetiginosus no Brasil e as projeções futuras conforme as mudanças climáticas globais**. In: Embrapa Pantanal: Artigo em anais de congresso (ALICE). In: Congresso Brasileiro de Agrometeorologia, 20º Simpósio de Mudanças Climáticas e Desertificação do Semiárido Brasileiro, 5., 2017, Juazeiro, Petrolina. A agrometeorologia na solução de problemas multiescala: anais. Petrolina: Embrapa Semiárido: Univasf, 2017.

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

MIESSLER, G. L.; FISCHER, P. J.; TARR, D. A. **Química Inorgânica**. 5ª edição. São Paulo: Pearson Universidades. p. 182-207. 2014.

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

MOSTACEDO, B.; PUTZ, F. E.; FREDERICKSEN, T. S.; VILLCA, A.; PALACIOS, T. **Contributions of root and stump sprouts to natural regeneration of a logged tropical dry forest in Bolivia**. *Forest Ecology and Management*, v. 258, p. 978-985, 2009.

MRVČIĆ, J. et al. Interaction of lactic acid bacteria with metal ions: opportunities for improving food safety and quality. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 28, n. 9, p. 2771–2782, 2012.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A.C.A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará. p. 14-22, 116-124. 2014.

NASCIMENTO, W. M. O.; CICERO, S. M.; NOVEMBRE, A. D. L. C. Conservação de sementes de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.). **Revista Brasileira de Sementes**, v. 32, n. 1, p. 24–33, 2010.

NELSON, David L.; COX, Michael M. **Lehninger Principles of Biochemistry**. 8. ed. New York: W.H. Freeman and Company, 2021.

NETO, S. P. M. **Particularidades biológicas de espécies de ipês de ocorrência no Cerrado Brasileiro**. Planaltina: Embrapa, 2021.

OATLEY, K. Book Review: Selected Papers. **Quarterly Journal of Experimental Psychology**, v. 24, n. 3, p. 369–370, 1972.

OGA, S.; CAMARGO, M. M. A; BATISTUZZO, J. A. O. **Fundamentos de Toxicologia**. 5ª edição. Rio de Janeiro: Atheneu. p. 848. 2021.

OLIVEIRA, M. O.; CARVALHO, J. E.; NASCIMENTO, W. M. **Açaí (*Euterpe oleracea* Mart.)**. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. 18 p. 2000.

OLMSTEAD, R. G. ZJHRA, M. L.; LOHMANN, L. G.; GROSE, S. O.; ECKERT, A. J. **A molecular phylogeny and classification of Bignoniaceae**. *American Journal of Botany* 96: 414-416. 2009.

ONU BR – NAÇÕES UNIDAS NO BRASIL – ONU BR. A Agenda 2030, 2015. Disponível em: <<https://nacoesunidas.org/pos2015/agenda2030>>.

PANG, X. F. **Water: Molecular Structure and Properties**. Singapore: World Scientific Publishing, 2014.

PANG, Z.; JAIN, S.; YANG, C.; KONG, X.; TAN, K. O. A unified description for polarization-transfer mechanisms in magnetic resonance in static solids: Cross polarization and DNP. *Journal of Chemical Physics*, [S.I.], v. 156, 2022.

PASTA, P. C. **Análise da adsorção de contaminantes orgânico e inorgânicos de amostras aquosas em diferentes bioissorventes**. Data de defesa: 2019. 142 f. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. Botucatu. 2019.

PEARSON, R. G. Hard and soft acids and bases. **Journal of Chemical Education**, v. 45, n. 9, p. 581–587, 1968.

PELTON, J. T.; McLEAN, L. R. Spectroscopic methods for analysis of protein secondary structure. *Analytical Biochemistry*. v. 277, p. 167-176. 2000.

PEREIRA, J. A. F.; COUTINHO, Í. A. C.; SOARES, E. L.; SOARES, A. A.; CAETANO, A. P. de S.; CAMPOS, F. de A. de P. **Morphoanatomical and histochemical studies of the seed development of *Euterpe oleracea* (Arecaceae).** *Rodriguésia*, [S. l.], v. 72, 2021.

QIN, H. et al. Recent advances in sample preparation and chromatographic analysis of pharmaceuticals and personal care products in the environment. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 164, p. 117112, 2023.

RAJENDRAN, S. et al. A critical and recent developments on adsorption technique for removal of heavy metals from wastewater-A review. **Chemosphere**, v. 303, p. 135146, 2022.

REDHA, A. A. **Removal of heavy metals from aqueous media by biosorption.** *Arab Journal of Basic and Applied Sciences*, v. 27, n. 1, p. 183-193, 2020.

REES, O. J. **Fourier Transform Infrared Spectroscopy.** 1st edition. New York: Nova Science Pub Inc, 2010.

RICHARDS, S.; DAWSON, J.; STUTTER, M. The potential use of natural vs commercial biosorbent material to remediate stream waters by removing heavy metal contaminants. **Journal of Environmental Management**, v. 231, p. 275–281, 2019.

ROCHA, O. R. S. et al. **Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R.** *Química Nova*, São Paulo, v. 35, n. 7, p. 1369-1374, 2012.

RODRIGUES, F.S.C. **Análise da composição da *Typha domingensis* e quantificação de glicose gerada a partir de hidrólise ácida.** 2014. 76 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba-SP, 2014.

RODRIGUES, R. B.; LICHTENTHÄLER, R.; ZIMMERMANN, B. F.; PAPAGIANNOPOULOS, M.; FABRICIUS, H; MARX, F. Total Oxidant Scavenging Capacity of *Euterpe oleracea* Mart. (Açaí) Seeds and Identification of Their Polyphenolic Compounds. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, n. 12, p. 4162–4167, 2006.

ROGEZ, H. Açaí: **Preparo, Composição e Melhoramento da Conservação;** EDUFPA: Belém, Brasil, 313 p. 2000.

RUSSEL, J. B. **Química Geral.** 2ª edição. São Paulo: Pearson Universidades, p. 345-359, 2000.

SAHA, S., ZUBAIR, M., KHOSA, M. A., et al.. **Keratin and chitosan biosorbents for wastewater treatment: A review.** *Journal of Polymers and the Environment*, v. 27, n. 7, p. 1389-1403, 2019.

SALEM, D. M. S. A.; MOAWAD, M. N.; EL-SAYED, A. A. M. Comparative study for bioremediation of cobalt contaminated aqueous solutions by two types of marine macroalgae. **Egyptian Journal of Aquatic Research**, v. 47, n. 1, p. 13–19, 2021.

SALMAN, M.; ATHAR, M.; FAROOQ, U. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions using indigenous and modified lignocellulosic materials. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, v. 14, n. 2, p. 211–228, 2015.

SANTOS, M. **A Urbanização Brasileira**. 5ª ed. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2023.

SARANGI, N. V.; RAJKUMAR, R.; KUMAR, N. S.; ARUNKUMAR, P.; ALROMAEH, A. I.; ALRESH Aidan, S. B.; AL-FATESH, A. S. **Seaweed biosorption: A green solution for heavy metal remediation in aquatic and soil environments**. *Desalination and Water Treatment*, v. 321, 2025.

SCHULZE, M.; GROGAN, J.; VIDAL, E. Forest certification in Amazonia: standards matter. **Oryx**, v. 42, n. 02, 2008.

SHOKROLLAHI, A. et al. Cloud point extraction for the determination of copper in environmental samples by flame atomic absorption spectrometry. **Química Nova**, v. 31, n. 1, p. 70–74, 2008.

SIDDEEG, S. M. A novel synthesis of TiO₂/GO nanocomposite for the uptake of Pb²⁺ and Cd²⁺ from wastewater. **Materials Research Express**, v. 7, n. 2, p. 025038, 2020.

SILVA, A. C. P. **Funcionalização de Carvão Ativado com Ligante Melamina para adsorção de Espécies Metálicas de Meio Aquoso**. 2022. 152 f. Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências, 2022.

SILVA, A. C. P.; JORGETTO, A.O.; WONDRACEK, M. H. P.; SAEKI, M. J.; PEDROSA, V. A.; COLMENARES, Y. N.; CASTRO, G. R. A global pollutant (PVC-polyvinyl chloride) applied as a heavy metal binder from aqueous samples: green principles from synthesis to application. *Environmental Technology*, [S. l.], p. 1-13, 2021.

SILVA, M. C. **Diversidade genética, sistema de reprodução, estrutura genética espacial e fluxo gênico em *Tabebuia aurea* (Silva Manso) Benth. & Hook. f. ex S. Moore no Cerrado**. 2010. 162 f. Tese (Doutorado em Recursos Florestais) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2010.

SILVA, M. N. DA; FERREIRA, V. F.; SOUZA, M. C. B. V. DE. Um panorama atual da química e da farmacologia de naftoquinonas, com ênfase na beta-lapachona e derivados. **Química Nova**, v. 26, n. 3, p. 407–416, 2003.

SILVA, T.; GREGNANIN, B. P.; PASTA, P. C.; SILVA, A. C. P.; ALMEIDA, G. M.; SCHNEIDER, J. F.; SAEKI, M. J.; PEDROSA, V. A.; CASTRO, G. R. Folha de amora (*Morus nigra* L.) como bioissorvente para adsorção de cobre, zinco e cobalto de amostras aquosas. In: ANDRADE, P. L.; RIBEIRO, I. M. (org.). *Ciência e Engenharia de Materiais: princípios e fundamentos em pesquisa*. 1ª ed. v. 2. São Paulo: Editora Científica Digital. p. 74–92. 2022.

SILVA-JUNIOR, O. B.; GRATATAPAGLIA, D.; NOVAES, E.; COLLEVATTI, R. G. **Genome assembly of the Pink Ipe[®] (*Handroanthus impetiginosus*, Bignoniaceae), a highly valued, ecologically keystone Neotropical timber forest tree**. *GigaScience*, v. 7, p.1-16, 2018a.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 7th edition. New Jersey: John Wiley & Sons Inc. 2005.

SIMPSON, M. G. Diversity and Classification of Flowering Plants: Eudicots. Em: **Plant Systematics**. [s.l.] Elsevier, 2019. p. 285–466.

SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÕES SOBRE SANEAMENTO (SNIS). Painel do Setor Saneamento – 2018. Brasília, 2019. Disponível em: <<http://snis.gov.br/painel-informacoes-saneamento-brasil/web/>>. Acesso em: 17 set. 2024.

SKOOG, A. D.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J. **Fundamentos de Química Analítica**. São Paulo: Thomson. 10ª edição, p. 427-438. 2023.

SOUSA, F. W. et al. **Single and multielementary isotherms of toxic metals in aqueous solution using treated coconut shell powder**. Desalination and Water Treatment, v. 36, p. 289-296, 2011.

STRUDWICK, J.; SOBEL, G. L. **Uses of Euterpe oleracea Mart. in the Amazon Estuary, Brazil**. Advances in Economic Botany, 6, 225–253. 1988.

Substâncias químicas descartadas no ambiente podem contaminar o ser humano de diversas formas. Jornal da USP, 2023. Acesso em: <<https://jornal.usp.br/radio-usp/substancias-quimicas-descartadas-no-ambiente-podem-contaminar-o-ser-humano-de-diversas-formas>>.

SUD, D.; MAHAJAN, G.; KAUR, M. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions – A review. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 14, p. 6017–6027, 2008.

TAIZ, L.; ZEIGER, E.; MØLLER, I. M; MURPHY, A. **Fisiologia e Desenvolvimento Vegetal**. 6ª ed. Rio Grande do Sul: Artmed Editora Ltda., 2017.

TAN, W. F.; LU, S. J.; LIU, F.; FENG, X. H. J.; HE, Z.; KOOPAL, L. K. Determination of the point of zero charge of manganese oxides with different methods including and improved salt. **Soil Science**, v. 173, p. 277–286, 2008.

THASNEEMA, K. K. et al. Removal of toxic heavy metals, phenolic compounds and textile dyes from industrial wastewater using phosphonium based ionic liquids. **Journal of Molecular Liquids**, v. 323, p. 114645, 2021.

TOLEDO, B. I. et al. **Bisphenol a removal from water by activated carbon, Effects of carbon characteristics and solution chemistry**. Environmental Science Technology, v. 39, p. 6246–6250, 2005.

TORRES, E. **Biosorption: A review of the latest advances**. Processes, v. 8, n. 12, p. 1-23, 2020.

TROPICOS. Missouri Botanical Garden, 2019.

UNEP. Final act of the importance of data in chemicals management: leveraging publicly available data for national POPs inventories and the need for POPs data management systems. In: CONFERENCES OF THE PARTIES TO THE BASEL, ROTTERDAM AND STOCKHOLM CONVENTIONS, 2025, Geneva. *Proceedings...* Geneva: UNEP, 2025. Tema: *Make visible the invisible: sound management of chemicals and wastes*.

USEPA. **Toxic substances control act**. US Environmental Protection Agency: Washington, 1976.

VALENTIM, L. S. O. **Requalificação urbana, contaminação do solo e riscos à saúde**. São Paulo: Annablume FAPESP, 2007.

VAN, H. T.; NGUYEN, L. H.; NGUYEN, V. D.; NGUYEN, X. H.; NYUGEN, T. H.; NGUYEN, T. V.; VIGNESWARAN, S.; RINKLEBE, J.; TRAN, H. N. Characteristics and mechanisms of cadmium adsorption onto biogenic aragonite shells-derived biosorbent: Batch and column studies. *Journal of Environmental Management*, [S. l.], v. 215, p. 1-12, 2018.

VIJAYARAGHAVAN, K.; JEGAN, J.; PALANIVELU, K.; MANICKAM, V. Biosorption of cobalt(II) and nickel(II) by seaweeds: batch and column studies. **Separation and Purification Technology**, v. 44, n. 1, p. 53–59, 2005.

VILVANATHAN, S.; SHANTHAKUMAR, S. Biosorption of Co(II) ions from aqueous solution using *Chrysanthemum indicum*: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 96, p. 98–110, 2015.

VOLGMANN, K.; VOIGTS, F.; MAUS-FRIEDRICHS, W. The interaction of oxygen molecules with iron films studied with MIES, UPS and XPS. **Surface Science**, v. 604, 2010. p. 906-913.

WALECKA, J. D. *Electron Scattering for Nuclear and Nucleon Structure*. Cambridge: Cambridge University Press, 2001.

WANG, J.; CHEN, P. Biossorbentes para remoção de metais pesados e seu futuro. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 11, n. 4, 2023.

Worldwide Fund for Nature (WWF). 2023. Disponível em: <<https://wwf.panda.org/>>.

WU, Q.; WANG, X.; ZHOU, Q. **Biomonitoring persistent organic pollutants in the atmosphere with mosses: Performance and application**. *Environmental international*. v. 66. p. 28-37. 2014.

ZHOU, W. et al. Fundamentals of Scanning Electron Microscopy (SEM). Em: **Scanning Microscopy for Nanotechnology**. New York, NY: Springer New York, 2006. p. 1–40.

ZIH-PERÈNYI, A.; HORVÁTH, Z. S. Á. L. Use of a new type of 8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid cellulose (sulfoxine cellulose) for the preconcentration of trace metal from highly mineralised water prior their GFAAS determination. **Talanta**, v. 47, p. 673-679, 1998.