



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Campus de Botucatu

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

INSTITUTO DE BIOCÊNCIAS

Departamento de Ciências Químicas e Biológicas

Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia



**AVALIAÇÃO DO USO DE FOLHAS DE AMORA (*Morus nigra* L.) COMO
BIOSSORVENTE PARA ADSORÇÃO DE COBRE E ZINCO DE AMOSTRAS
AQUOSAS**

Toncler da Silva

BOTUCATU – SP

2022



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Campus de Botucatu

Departamento de Ciências Químicas e Biológicas

Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia

Toncler da Silva

**AVALIAÇÃO DO USO DE FOLHAS DE AMORA (*Morus nigra* L.) COMO
BIOSSORVENTE PARA ADSORÇÃO DE COBRE E ZINCO DE AMOSTRAS
AQUOSAS**

Dissertação apresentada ao curso de Pós-graduação em Biotecnologia do Instituto de Biociências na “Universidade Estadual Paulista—Júlio de Mesquita Filho” de Botucatu como requisito para a obtenção do título de Mestre em Biotecnologia.

Prof. Dr. Gustavo Rocha de Castro

Orientador

Profa. Dra. Margarida Juri Saeki

Coorientadora

BOTUCATU - SP

2022

S586a	Silva, Toncler da Avaliação do uso de folhas de amora (<i>Morus nigra</i> L.) como biossorvente para adsorção de cobre e zinco de amostras aquosas / Toncler da Silva. -- Botucatu, 2022 45 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Biociências, Botucatu Orientador: Gustavo Rocha de Castro Coorientadora: Margarida Juri Saeki 1. Biotecnologia. 2. Química Ambiental. 3. Adsorção. I. Título.
-------	---

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Biociências, Botucatu. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

EPÍGRAFE

“Ecologia sem luta de classes é jardinagem”.

Chico Mendes

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, por toda alegria e tristeza que causei, aos bons momentos e maus momentos, agradeço todo carinho e amor, por sempre estarem dispostos a me acolher, por estarem ao meu lado, meu amor por vocês é sincero.

Aos meus irmãos, apesar da distância atual, ainda sinto o carinho e apoio de vocês, isso é tudo que eu poderia querer. Ao Luffy, o cachorrinho mais bravo que esse mundo já viu, meu companheiro de todas as horas.

À minha psicóloga e querida amiga Jéssica, que esteve ao meu lado desde o início, sendo meu apoio, mesmo nos momentos em que eu não acreditava mais ter esperança, crescemos lado a lado, tem meu carinho e meu amor.

Ao meu orientador, professor Gustavo, agradeço por nunca desistir de mim, e peço perdão por não ser o orientando mais fácil de lidar, tem minha eterna gratidão. Agradeço também a professora Margarida, pela coorientação e por toda a ajuda.

Aos meus colegas de laboratório, em especial a Adrielli, por todo o carinho e preocupação, agradeço a paciência de cada um de vocês, assim como agradeço todas as explicações e ajudas, essa dissertação não seria possível de outra maneira.

À camarada Bárbara, não pude ser seu supervisor por muito tempo, mas agradeço tudo que passamos, as conversas, os problemas, acredito ter ensinado a você aquilo que tenho de melhor a oferecer. Estamos do mesmo lado da trincheira para construir um mundo menos desigual e injusto, te desejo toda a sorte.

A todas as pessoas que participaram da minha rotina durante o mestrado, aos professores das disciplinas, aos trabalhadores, supervisoras, colegas, a todo mundo, que de uma forma ou de outra, permitiu a realização deste trabalho, existe força apenas no coletivo, existe mudança apenas através do coletivo, este trabalho é nosso.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Folhas de amora.....	18
Figura 2. Imagem das folhas secas de amora após 24h na estufa a 100°	23
Figura 3. Folha de amora triturada após peneiração.....	23
Figura 4. Titulação dos metais - mudança de coloração.....	29
Figura 5. Espectro de infravermelho do biossorvente folha da amora.....	30
Figura 6. Ponto de Carga Zero (pH _{pzc}) da folha da amora.....	31
Figura 7. Espectro de RMN de polarização cruzada { ¹ H}- ¹³ C (CP, traço preto) e polarização cruzada por inversão de fase (CPPI, traço vermelho) da folha de amora.....	33
Figura 8. Experimento de adsorção Cu(II) em meio aquoso. Efeito do tempo de contato seguindo o modelo de pseudo-segunda ordem.....	34
Figura 9. Experimento de adsorção Zn(II) em meio aquoso. Efeito do tempo de contato seguindo o modelo de pseudo-segunda ordem	34
Figura 10. Experimento de adsorção Cu(II). Efeito do pH da solução.....	35
Figura 11. Experimento de adsorção Zn(II). Efeito do pH da solução.....	36
Figura 12. Experimento de capacidade máxima Cu(II). Variação da concentração de cobre da solução, seguindo a isoterma de Langmuir.....	37
Figura 13. Experimento de capacidade máxima Zn(II). Variação da concentração de zinco da solução, seguindo a isoterma de Langmuir.....	37

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. pH _{pzc} de diferentes adsorventes.....	31
Tabela 2. Análise elementar de diferentes biossorventes.....	32
Tabela 3. Resultados obtidos do experimento cinético e aplicados ao modelo de Pseudo-segunda ordem.....	35
Tabela 4. Dados obtidos a partir da linearização das isotermas de adsorção de acordo com a equação de Langmuir.....	38
Tabela 5. Comparação da capacidade máxima de adsorção da folha de amora e outros adsorventes.....	38

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANA: Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico
BaCl₂: Cloreto de Bário
BaSO₄: Sulfato de Bário
BTEX: Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos
CETESB: Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CP: Polarização cruzada
CPPI: Polarização Cruzada por Inversão de Fase
Cs: Concentração do soluto
Cu (II): Íon de Cobre divalente
CuFeS₂: Calcopirita
DNA: Ácido desoxirribonucleico
EDTA: Ácido etilenodiamino tetra-acético
EMBRAPA: Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
FTIR: Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
HClO₄: Ácido perclórico
HDL: High Density Lipoprotein
HNO₃: Ácido nítrico
HPA: Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
IBB: Instituto de Biociências de Botucatu
IFSC-USP: Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo
KBr: Brometo de potássio
MAS: Magic Angle Spinning
NaCl: Cloreto de sódio
NaOH: Hidróxido de sódio
Nf: Capacidade de adsorção do material
NH₄Cl: Cloreto de amônio
NH₄OH: Hidróxido de amônio
Ns: Capacidade máxima de adsorção do material
OMS: Organização Mundial da Saúde
pH: Potencial hidrogeniônico
pHpzc: Potencial hidrogeniônico no Ponto de Carga Zero
POA: Processo oxidativo avançado

R²: Coeficiente de determinação

S.A: Sociedade Anônima

SUS: Sistema Único de Saúde

TMS: Tetrametilsilano

UNEP: United Nations Environment Programme

UNU: United Nations University

US EPA: United States Environmental Protection Agency

USGAO: United States Government Accountability Office

UV-Vis: Ultra violeta visível

VMP: Valor máximo permitido

WHO: World Health Organization

Zn (II): Íon de Zinco divalente

ZnO: Óxido de Zinco

ZnS: Sulfeto de Zinco

ZnSO₄: Sulfato de zinco

SUMÁRIO

RESUMO

1. INTRODUÇÃO	13
1.1 Contaminação ambiental por metais	13
1.2 Métodos de remoção de contaminantes	15
1.3 Biossorventes com potencial para remoção de metais	16
1.3.1 Folha de Amora	17
1.4 Metais – características químicas e biológicas	19
2. OBJETIVOS	21
3. MATERIAIS E MÉTODOS	22
3.1 Reagentes	22
3.2 Coleta e preparo do material	22
3.3 Caracterizações do biossorvente	23
3.3.1 Análise de infravermelho (FTIR)	23
3.3.2 Ponto de Carga Zero (pH_{pzc})	24
3.3.3 Análise Elementar	24
3.3.4 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)	24
3.4 Ensaios em batelada para remoção/adsorção dos metais	25
3.5 Capacidade de adsorção do material	26
3.6 Cinética de adsorção	26
3.7 Estudos de pH	27
3.8 Capacidade máxima de adsorção	27
3.9 Complexometria	28
4. RESULTADOS	29
4.1 Caracterização do material	29
4.1.1 Análise de infravermelho (FTIR)	29
4.1.2 Ponto de Carga Zero (pH_{pzc})	30
4.1.3 Análise Elementar	31
4.1.4 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)	32
4.2 Estudos de adsorção em batelada	33
4.2.1 Cinético	33
4.2.2 pH	35
4.2.3 Capacidade máxima	36
5. CONCLUSÃO	39

6. REFERENCIAL TEÓRICO.....40

RESUMO

A contaminação dos recursos hídricos, seja por substâncias orgânicas ou inorgânicas, é um problema ambiental evidente e discutido mundialmente. A manutenção ou melhoria dos recursos hídricos é essencial à necessidade abrangente da humanidade por alimentos e segurança energética. Tendo em vista a necessidade de remoção de espécies metálicas de amostras aquosas, procedimentos/técnicas vêm sendo adotadas, dentre elas a extração em fase sólida. Visando diversificar as opções de materiais disponíveis para a adsorção (principalmente, buscando diminuir o custo do procedimento), a utilização de bioissorventes se tornou um atrativo. Sendo o principal objetivo do presente trabalho a utilização da folha de amora (*Morus nigra* L.) como material para tratamento de amostras contaminadas com metais, buscando aproveitar esta matéria-prima. Além disso, caracterizar o material a fim de identificar os grupos químicos utilizando a Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), elucidar a estrutura do material, utilizando a Ressonância Magnética Nuclear (RMN) com polarização cruzada, caracterizar a composição química do adsorvente pelo método de análise elementar, determinar o pH no qual a superfície do adsorvente possui carga nula (pH_{pzc}). Resultados referentes ao espectro de FTIR e RMN identificaram os grupos químicos funcionais responsáveis pela interação entre o bioissorvente e analito, sendo a folha de amora um material rico em celulose. A análise elementar detectou 23 g kg^{-1} de nitrogênio e 0.9 g kg^{-1} de enxofre presentes no material. Juntamente, o teste de pH_{pzc} ajuda a entender a melhor faixa de pH para os experimentos, sendo o ponto de carga zero da folha de amora o pH 8.7. O material foi aplicado em estudos de adsorção em função do tempo mínimo de contato, pH e da capacidade máxima de sorção dos íons Cu(II) e Zn(II) , os estudos comprovaram que o tempo mínimo de contato foi de 30 minutos para o cobre e zinco, seguindo o modelo de pseudo-segunda ordem, o pH ideal para a adsorção de cobre se deu próximo de 6 e entre 4 e 6 para zinco, no estudo de capacidade máxima foi demonstrado que cada grama de bioissorvente conseguiu adsorver 0.37 mmol de íons de Cu(II) e 0.50 mmol de íons Zn(II) , seguindo a isoterma de Langmuir, demonstrando que a adsorção acontece em monocamada do material bioissorvente.

Palavras-chave: adsorção; metais; bioissorventes; biotecnologia ambiental.

ABSTRACT

Contamination of water resources, whether by organic or inorganic substances, is an evident and discussed environmental problem worldwide. Maintaining or improving water resources is essential to humanity's overarching need for food and energy security. Considering the need to remove metallic species from aqueous samples, procedures/techniques have been adopted, including solid phase extraction. In order to diversify the options of materials available for adsorption (mainly, seeking to reduce the cost of the procedure), the use of biosorbents has become an attraction. Being the main objective of the present work the use of the blackberry leaf (*Morus nigra* L.) as material for treatment of samples contaminated with metals, seeking to take advantage of this raw material. In addition, characterize the material in order to identify the chemical groups using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), elucidate the structure of the material, using Cross-polarized Nuclear Magnetic Resonance (NMR), characterize the chemical composition of the adsorbent by the elemental analysis method, determine the pH at which the adsorbent surface has zero charge (pH_{pzc}). Results referring to the FTIR and NMR spectrum identified the functional chemical groups responsible for the interaction between the biosorbent and the analyte, with the blackberry leaf being a material rich in cellulose. Elemental analysis detected 23 g kg⁻¹ of nitrogen and 0.9 g kg⁻¹ of sulfur present in the material. Along with the pH_{pzc} test which helps us to understand the best pH range for the experiments, the blackberry leaf zero charge point being pH 8.7. The material was applied in adsorption studies as a function of the minimum contact time, pH and the maximum sorption capacity of Cu(II) and Zn(II) ions, the studies proved that the minimum contact time was 30 minutes for the copper and zinc, following the pseudo-second order model, the ideal pH for copper adsorption was close to 6 and between 4 and 6 for zinc, in the maximum capacity study it was demonstrated that each gram of biosorbent was able to adsorb 0.37 mmol of Cu(II) ions and 0.50 mmol of Zn(II) ions, following the Langmuir isotherm, demonstrating that the adsorption occurs in a monolayer of the biosorbent material.

Keywords: adsorption; metals; biosorbents; environmental biotechnology.

1. INTRODUÇÃO

1.1 Contaminação ambiental por metais

A contaminação ambiental é hoje um problema evidente, sendo objeto de investigação em diversos países, tendo como algumas de suas origens os crescentes desmatamentos, os lançamentos de efluentes e detritos industriais nos recursos hídricos. Os processos de urbanização, de industrialização e de produção agrícola não têm levado em conta a mitigação do impacto nos ecossistemas (FERREIRA; LOFRANO; MORITA, 2020; BRASIL, 2006).

A Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico (ANA) (2021) publicou o Atlas águas, que informa a coleta de água de 5.570 sedes municipais do Brasil, com o objetivo de avaliar a segurança hídrica e o abastecimento. No total, 4.063 pontos de captações superficiais e 14.189 captações subterrâneas foram analisadas. Das sedes urbanas analisadas, 56% possuem manancial não vulnerável, atendendo aproximadamente 105.6 milhões de habitantes, 44% possuem manancial com vulnerabilidade e 5% possuem manancial com alta vulnerabilidade (que atende a 5.8 milhões de habitantes). Foram classificadas 667 sedes urbanas com segurança hídrica máxima (onde vivem 7 milhões de habitantes), 2.143 sedes foram classificadas com alta segurança hídrica (50.2 milhões de habitantes), 1.975 cidades possuem abastecimento de água com segurança hídrica média (77.3 milhões de habitantes) e 758 sedes urbanas apresentam segurança hídrica baixa ou mínima (50.8 milhões de habitantes). De acordo com as Nações Unidas, segurança hídrica é a capacidade de garantir à população o acesso sustentável a quantidades adequadas de água de qualidade aceitável, garantindo o bem-estar humano, desenvolvimento socioeconômico e garantir proteção contra a poluição e preservação dos ecossistemas (ANA, 2021; UNU, 2013).

A contaminação química do ecossistema aquático a partir de uma ampla gama de poluentes orgânicos e inorgânicos, tais como metais tóxicos e potencialmente tóxicos; benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX); hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA's); fármacos antimicrobianos (sulfametoxazol, trimetoprim, cloranfenicol), desencadeou a necessidade de desenvolver tecnologias no intuito de remover esses poluentes encontrados em resíduos líquidos e gasosos (VIDAL et al., 2014; SCHAUER et al., 2014; LIAN; WANG, 2018).

Um estudo feito pelo Escritório de contabilidade do governo dos Estados Unidos (USGAO - *United States Government Accountability Office*) demonstrou que em 2013, estimava-se que 39 milhões de pessoas (13% da população americana) viviam a menos de 3 milhas das 1.158 áreas contaminadas da lista do Superfund. Sendo os poluentes comumente encontrados os metais e os solventes organoclorados (FERREIRA; LOFRANO; MORITA, 2020; USGAO, 2015).

Pesquisadores demonstram a presença de metais tóxicos e potencialmente tóxicos em ambientes aquáticos em diversos locais do mundo, no rio Paraguaçu, no Brasil, foram encontrados em altas concentrações manganês, níquel, zinco, além de cobre, chumbo e cobalto, em concentrações menores (JUNIOR et al., 2022). Amostras de lagos em Middle Odra Valley, na Alemanha/Polônia foram coletadas e encontrou-se os metais: cobre, chumbo e zinco (CIAZELA; SIEPAK; WOJTOWICZ, 2018). Cobre, zinco, cádmio e chumbo também foram detectados nas águas superficiais, sedimentos, nos músculos e fígado de Tilápia-do-nilo (*Oreochromis niloticus*) do lago Nasser, no Egito (RIZK et al., 2022).

Juntamente ao processo de industrialização e urbanização, temos a ocorrência de acidentes ambientais, no Brasil, temos como exemplo o desastre ambiental e acidente trabalhista de Brumadinho (Minas Gerais). Em 25 de janeiro de 2019, no município de Brumadinho, Belo Horizonte, ocorreu o rompimento da Barragem I da Mina Córrego do Feijão, da mineradora privada Vale S.A. O rompimento causou uma enxurrada de aproximadamente 13 milhões de m³ de rejeitos de mineração, alcançando o rio Paraopeba, afetando assim 18 municípios e causando 259 óbitos (BRASIL, 2020).

Considerado um dos maiores acidentes trabalhistas e ambientais já ocorridos no Brasil. Ao terem origem nos processos produtivos relacionados à mineração e à disposição dos seus rejeitos, constituem-se primariamente como acidentes de trabalho combinados com impactos que se ampliam no espaço (centenas de quilômetros além do local) e no tempo (alterações ecológicas e contaminações cujos efeitos podem se prolongar por décadas) (FREITAS; SILVA, 2019). Sendo alguns desses problemas ambientais: Contaminação de compartimentos, alterações na biota, inutilização do solo, extinção de nascentes, morte de animais e plantas e etc (BRASIL, 2020).

Alguns dos possíveis impactos à saúde seriam: doenças como intoxicações exógenas, doenças transmitidas por água, alimentos e vetores, a ocorrência de

parasitoses, acidentes com animais peçonhentos e os transtornos psicossociais como depressão, ansiedade e violência (FREITAS et al., 2019; BRASIL, 2020).

Quanto à água para consumo da população, foram coletadas 1.847 amostras pelos profissionais do Sistema Único de Saúde (SUS), até dezembro de 2019, em 16 municípios afetados. Foram identificados resultados acima do valor máximo permitido (VMP), conforme a Portaria de Consolidação nº5/2017, Anexo XX, que padroniza o padrão de potabilidade da água para consumo, para ferro (336 amostras); alumínio (117 amostras) e manganês (207 amostras), superando até mesmo os valores de risco à saúde sugeridos pela Organização Mundial da Saúde (OMS) – Alumínio ($0,9 \text{ mg L}^{-1}$); manganês ($0,4 \text{ mg L}^{-1}$) e ferro ($2,4 \text{ mg L}^{-1}$), além de outros metais, como arsênio, bário, chumbo, em menores quantidades (BRASIL, 2017; BRASIL, 2020).

1.2 Métodos de remoção de contaminantes

Existem diversas técnicas sendo empregadas para a remoção de contaminantes de amostras aquosas, assim como estudos voltados a desenvolver técnicas para purificar a água e eliminar substâncias poluentes em corpos de água. Alguns estudos aplicaram técnicas, como a adsorção de cobre, chumbo e zinco com carvão ativado obtido a partir de pneu de borracha (CHERONO; MBURU; KAKOI, 2021) ou a precipitação de níquel e cobre por sulfeto de sódio, por exemplo (GONZAGA, 2011).

Algumas das técnicas disponíveis para a remoção de compostos de águas residuais são: métodos convencionais de coagulação, floculação, processos de adsorção, processo oxidativo avançado (POA), fotólise UV, osmose reversa, enzimáticos/biológicos, (BALDISSARELLI, 2006; PEREIRA-KATSUMATA et al., 2015; WHO, 2012). No caso da contaminação de efluentes por íons metálicos, as técnicas mais utilizadas são: processos físico-químicos de precipitação, troca iônica, adsorção e extração por solventes (JIMENEZ; BOSCO; CARVALHO, 2004).

A adsorção se destaca por ser um dos métodos mais eficientes de tratamento de águas. É uma operação de transferência de massa, a qual estuda a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação dos componentes desses fluidos. O processo pode ocorrer em uma interface entre duas fases, tais como, líquido-líquido, gás-sólido ou líquido-sólido. O material concentrado é chamado de

adsorvato e a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula, de adsorvente (PETRONI, 2004; VIDAL et al., 2014).

Dependendo da natureza das forças envolvidas, a adsorção pode ser classificada em dois tipos: adsorção física e adsorção química. Na adsorção física (fisissorção), a ligação do adsorvato à superfície do adsorvente envolve uma interação relativamente fraca que pode ser atribuída às forças de Van der Waals. Já na quimissorção acontece a troca ou partilha de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente, resultando numa nova ligação química, sendo, portanto, mais forte que a fisissorção (VIDAL et al., 2014).

A adsorção química acontece quando a superfície do adsorvente interage de maneira específica com o adsorvato, sendo assim, é um processo que acontece através da formação de monocamadas na superfície do material. A adsorção física é um fenómeno de baixa especificidade, além disso, é um processo que geralmente forma multicamadas na superfície do material (ROUQUEROL et al., 2014).

O carvão ativado é um dos adsorventes mais utilizados, podendo ser sintetizado a partir de uma ampla gama de matérias-primas, além de ser eficiente para adsorver diversos metais (cádmio, cobre, zinco e etc) (SANTHY; SELVAPATHY, 2004). Outro material comumente utilizado é o dióxido de silício, também conhecido como sílica, que permite uma multiplicidade de modificações (IVASSECHEN, 2016), permitindo maior especificidade, porém, encarecendo o processo, além de dificultar o uso em larga escala (BABEL; KURNIAWAN, 2003; VAGHETTI, 2009), desvantagens que poderiam ser resolvidas com a utilização de biossorventes de fácil obtenção e baixo custo, por exemplo.

1.3 Biossorventes com potencial para remoção de metais

Visando diversificar as opções de materiais disponíveis para a adsorção (principalmente, buscando diminuir o custo do procedimento), a utilização de biossorventes se tornou um atrativo. Por biossorvente entende-se todas as matérias-primas oriundas de alguma forma biológica, como vegetais, crustáceos, microrganismos e animais (VAGHETTI, 2009).

Para a escolha do material a ser utilizado, a natureza físico-química do adsorvente é fator determinante, pois a capacidade e a taxa de adsorção dependem da área superficial, porosidade, volume de poros, distribuição do tamanho desses poros e dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente (VIDAL et al.,

2014). Dos quais destaca-se os componentes nitrogênio e enxofre, importantes para imobilização de íons metálicos na superfície do material (CASTRO, 2003).

Além do carvão ativado, que é o adsorvente usualmente utilizado no tratamento de águas residuais, outros adsorventes apresentam potencial aplicação na remoção de poluentes, tais como argilas (XU et al., 2022), sílicas gel modificadas (EVANGELISTA et al., 2007), montmorillonita (WU et al., 2019) e a utilização de bioadsorventes, como a *Typha angustifolia* L. (PASTA, 2022), casca de banana e casca de laranja, por exemplo (YILMAZ; TUGRUL, 2022).

A utilização de bioadsorventes apresenta diversas vantagens, como baixo custo por serem sobras de processos ou estarem disponíveis na natureza, não necessitarem de modificações químicas para serem utilizados, serem oriundos de fontes renováveis (DEMIRBAS, 2008; AHALYA; RAMACHANDRA; KANAMADI, 2003; VAGHETTI, 2009).

1.3.1 Folha de Amora

A redução do desperdício de alimentos oferece ganhos multifacetados para o planeta, melhorando a segurança alimentar, abordando as mudanças climáticas, e, principalmente, reduzindo as pressões sobre a terra, a água, a biodiversidade e os sistemas de gestão de resíduos. No entanto, esse potencial tem sido, até agora, lamentavelmente subexplorado. Segundo a *United Nations Environment Programme* (UNEP) ou Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente, em português, a estimativa é que cerca de 931 milhões de toneladas de resíduos alimentares foram geradas em 2019, 61% dos quais vieram de residências, 26% de serviços de alimentação e 13% do varejo. Isso sugere que 17% do total da produção global de alimentos pode ser desperdiçado (UNEP, 2021). De acordo com Xavier et al. (2019), a folha de amora pode ser utilizada como ingrediente, seja para a produção de novos alimentos, seja para enriquecer nutricionalmente um alimento.

Morus nigra L., conhecida popularmente no Brasil como amora, amoreira, amoreira preta, entre outros, é amplamente distribuída na Ásia, Europa, América do Norte, América do Sul e África, sendo extensivamente utilizada na Ásia para a produção de seda. A espécie tem origem na Ásia, frutificando com maior intensidade e abundância, sobretudo na Ásia Menor e estando plenamente aclimatizada no Brasil. Cultivada em uma variedade de condições climáticas, topográficas e de solo, a *M. nigra* pode ser considerada uma espécie cosmopolita (BRASIL, 2015).

Todas as células vegetais possuem a mesma organização básica, contêm um núcleo, citoplasma e organelas. São envolvidas por uma membrana plasmática, assim como uma parede celular de celulose. Os polissacarídeos da parede celular vegetal são divididos em três grupos, sendo a celulose o principal componente fibrilar, seguido da pectina e os polissacarídeos hemiceluloses (TAIZ et al., 2017).

Usada como fitoterápico, as folhas de amora possuem em sua composição flavonoides, ácidos graxos, aminoácidos, sais minerais. A amoreira possui ação anti-inflamatória, adstringente, diurética, sendo seu principal uso como repositor hormonal, com o objetivo de aliviar os sintomas do climatério (FLORIEN, c2018; BRASIL, 2015).

As folhas possuem limbo simples, com coloração verde-escuro na face ventral e coloração verde-claro na face dorsal, flexível e membranácea. Em média, as folhas atingem 16x8 cm (BRASIL, 2015). A amoreira (*Morus*) pertence a um conjunto de 12 espécies de árvores que possuem folhas caducas, ou seja, árvores caducifólias, que perdem suas folhas em determinadas estações do ano, geralmente nos meses mais frios (BARBOUR; READ; BARNES, 2008; SILVA, 2012), e sua reutilização diminui a formação de resíduo deste material.

A folha de amora é uma parte pouco consumida, mas que é rica nutricionalmente e é utilizada pela população, principalmente na forma de chá para tratamento medicinal. Essa parte da amoreira pode ser estudada, explorada e utilizada na produção de um novo produto (XAVIER et al., 2019). Sendo o objetivo desse trabalho aplicar esse material para tratamento de amostras aquosas contaminadas com metais, buscando aproveitar esta matéria-prima. A Figura 1 ilustra as folhas que serão utilizadas como bioissorvente.

Figura 1. Folhas de amora.



Fonte: Próprio autor.

1.4 Metais – características químicas e biológicas

Os metais são contaminantes que preocupam as autoridades ambientais e de saúde, são substâncias que podem ser facilmente absorvidas e biomagnificadas por plantas e animais, gerando resíduos pela cadeia alimentar. Além do perigo ambiental, os metais tóxicos e potencialmente tóxicos são um problema à saúde pública, principalmente por não serem biodegradáveis, permanecem no meio ambiente nas suas diversas formas, como íons, compostos iônicos, óxidos ou sulfetos (VAGHETTI, 2009).

Algumas características dos metais são: brilho ou lustre, maleabilidade, boa condutividade térmica e elétrica, elevados pontos de fusão, além disso, geralmente, formam óxidos, sólidos iônicos básicos e tendem a formar cátions em solução aquosa. Os metais têm baixas energias de ionização e a maioria sofre oxidação, em vez de redução, formando cátions característicos (FEITOSA; BARBOSA; FORTE, 2016).

Cobre: O cobre (Cu), é um elemento amplamente distribuído na natureza. Em seu estado puro, é um metal maleável utilizado na fabricação de moedas, fios elétricos, tubulações e encanamentos de água quente, além de sua combinação com outros metais para produção de ligas metálicas. Os compostos de cobre são usados na agricultura, no tratamento de água para controle de algas e como aditivo em alimentos (CETESB, 2012a).

O cobre é abundante na natureza na forma de sulfetos, arsenitos, cloretos e carbonatos. Está presente na atmosfera por dispersão pelo vento e erupções vulcânicas. O cobre elementar não se degrada no ambiente. No quesito da atividade humana, as principais fontes de cobre são: mineração, fundição, queima de carvão. Pode ser encontrado em animais, plantas, alimentos e bebidas (CETESB, 2012a). O cobre é pouco reativo para ser encontrado na forma nativa, sendo a maior parte produzida a partir dos sulfetos, principalmente o mineral calcopirita (CuFeS_2) (ATKINS; JONES, 2012).

É um metal macio e avermelhado, usado como moeda desde a antiguidade, possuindo alta condutividade elétrica e térmica. A maior parte do cobre é usada em equipamentos elétricos e em encanamentos. Forma compostos binários nos estados de oxidação +1 e +2. Elemento importante na biologia, existem pelo menos 10

enzimas dependentes de cobre, inclusive a essencial citocromo c oxidase, produtora de energia (WELLER et al., 2017b).

Existem diversas formas de exposição à substância: inalação, ingestão de alimentos, ingestão de água. A ingestão de sais de cobre causa vômito, letargia, anemia hemolítica aguda, dano renal e hepático, e em alguns casos, a morte. A ingestão de água contendo altas concentrações de cobre pode produzir náusea, vômito, dor abdominal e diarreia. As crianças são mais sensíveis que os adultos à exposição deste metal (CETESB, 2012a).

Segundo a resolução nº 269 do Ministério da Saúde, a ingestão diária recomendada de cobre e zinco é de 0,9 µg e 7 mg, respectivamente (BRASIL, 2005).

Zinco: O zinco (Zn), é encontrado principalmente na forma de sulfeto, ZnS, na esfalerita, com frequência em associação com minérios de chumbo. Metal brilhante utilizado na indústria automobilística, na construção civil, na produção de eletrodomésticos. Também é utilizado na fabricação de ligas resistentes à corrosão e na galvanização de produtos de ferro e aço (revestimento para evitar a corrosão), seus óxidos (ZnO) são utilizados nas indústrias de cerâmica, borracha e tintas, o sulfato de zinco (ZnSO₄) é aplicado na indústria têxtil e no enriquecimento de solos pobres em zinco. Pode ser utilizado na indústria farmacêutica para fabricação de bloqueadores solares, desodorantes, xampu anticaspa (CETESB, 2012b; ATKINS; JONES, 2012).

O zinco tem número de oxidação +2 em seus compostos, sendo um elemento essencial para a saúde humana, presente em muitas enzimas e um elemento que participa da expressão do DNA e do crescimento, porém, é tóxico em altas concentrações. As enzimas de zinco têm papel importante no metabolismo, sendo a expressão de genes, digestão da comida, estocagem de insulina e a construção do colágeno (ATKINS; JONES, 2012).

É o segundo metal do grupo d mais abundante na biologia e está presente em mais de 200 enzimas. Participa como o metal do sítio ativo de enzimas responsáveis pela catálise ácido-base, como a anidrase carbônica, também atua como metal formador de estrutura nos fatores de transcrição (WELLER et al., 2017b).

A principal emissão natural de zinco é por erosão, obtido através da mineração, produção de zinco, corrosão de estruturas galvanizadas, eliminação e incineração de resíduos e uso de fertilizantes e agrotóxicos contendo zinco. A concentração no ar varia de 10 a 500 ng/m³, no solo está em torno de 300 mg kg⁻¹, em água superficial

está em torno de $10 \mu\text{g L}^{-1}$, na água subterrânea entre 10 a $40 \mu\text{g L}^{-1}$ (CETESB, 2012b).

No quesito de exposição, a população pode estar exposta de diversas maneiras: no ar ambiente, na água e em alimentos. A inalação de grandes quantidades de zinco pode causar a febre do fumo metálico, uma doença que causa desconforto pulmonar, febre, calafrios e gastroenterite. A ingestão pode causar cólicas estomacais, vômitos, anemia, danos no pâncreas e diminuição do colesterol HDL (CETESB, 2012b).

Demonstrada a importância da remoção de componentes tóxicos ou potencialmente tóxicos de matrizes aquosas, a utilização de bioissorventes pode ser uma alternativa eficiente e economicamente atraente, visto que o material possui ampla disponibilidade e não necessita de modificações para o processo de adsorção dos contaminantes, como é a aplicação da folha de amora para a adsorção de cobre e zinco.

2. OBJETIVOS

Objetivos principais: O principal objetivo desse trabalho é utilizar as propriedades da folha de amora, um biomaterial de fácil aquisição como adsorvente útil; além de avaliar o potencial desse adsorvente para remoção dos metais cobre e zinco de matrizes aquosas sintéticas.

Objetivos específicos:

- Preparar o bioissorvente a partir de amostras de folha de amora;
- Caracterizar o material a fim de identificar os grupos químicos utilizando Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), sendo que tal caracterização é fundamental para o entendimento do processo envolvido na adsorção/remoção;
- Caracterizar a composição química do adsorvente pelo método de análise elementar;
- Elucidação estrutural do material, utilizando Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^{13}C de $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C com polarização cruzada;
- Determinar o pH no qual a superfície do adsorvente possui carga nula (pH_{pzc});
- Aplicar o material em estudos de adsorção dos íons Cu(II) e Zn(II) .

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Reagentes

Todos os reagentes utilizados nos experimentos são de grau analítico. As soluções das espécies metálicas foram preparadas a partir dos sais nitrato (Sigma-Aldrich) e sulfato (Diagnóstica Pró Vida), respectivamente para Cu(II) e Zn(II). Todas as soluções foram preparadas utilizando-se água desionizada em sistema Milli-Q, Millipore. Nas análises titulométricas de complexação foi utilizado o agente complexante EDTA (ácido etilenodiamino tetra-acético, Vetec), indicador murexida (Sigma-Aldrich) e solução tampão amoniacal pH 10. As soluções dos metais foram preparadas a partir de diluições de solução estoque 500 mg L⁻¹.

3.2 Coleta e preparo do material

As folhas de amora (*Morus nigra* L.) foram obtidas da flora do Instituto de Biociências de Botucatu-IBB-UNESP, nas proximidades do Departamento de Química e Bioquímica.

Inicialmente, as folhas foram coletadas e lavadas com água destilada para remoção de poeira e outras impurezas. Após a lavagem, o material foi seco em estufa a 100 °C por 24h, como ilustrado na Figura 2, e, em seguida foi triturado em almofariz. O pó obtido foi submetido a um processo de fracionamento, onde foi peneirado em tamises de aço/inox e a fração com granulometria entre 63 µm e 106 µm foi selecionada para o estudo, como ilustra a Figura 3. A seleção desta fração leva em consideração trabalhos anteriores do grupo de pesquisa, nos quais observou-se que na utilização de frações com granulometria inferior ocorrem problemas durante a etapa de empacotamento da coluna, levando a limitação que permite apenas a utilização de baixa vazão durante a percolação da solução.

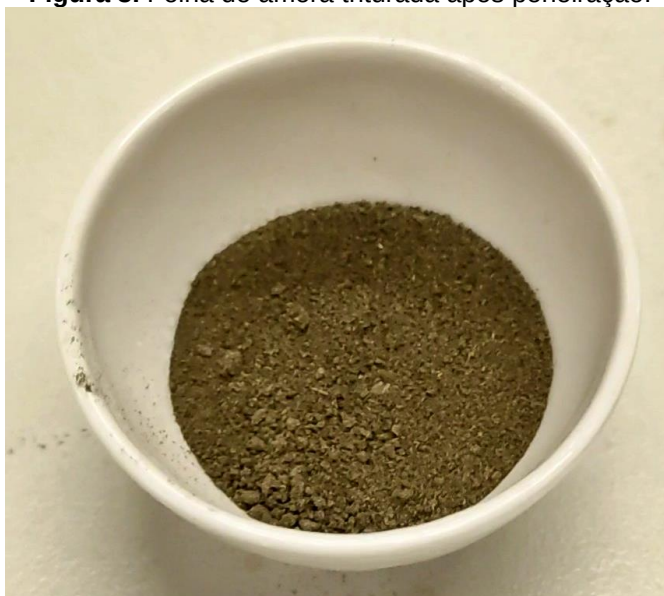
Para a remoção de moléculas orgânicas que pudessem interferir na adsorção das espécies metálicas, o material foi lavado em um sistema Soxhlet. O biossorvente foi distribuído em envelopes com papéis de filtro quantitativos. Os envelopes foram levados ao extrator em um balão de vidro contendo 400 mL de água desionizada aquecido por uma manta aquecedora e acoplado ao tubo extrator. O pó foi lavado até que a água de lavagem se tornasse incolor e, após este processo, foi levado à estufa de secagem a 100°C durante 24 horas e a conservação feita em dessecador.

Figura 2. Imagem das folhas secas de amora após 24h na estufa a 100°C.



Fonte: Próprio autor.

Figura 3. Folha de amora triturada após peneiração.



Fonte: Próprio autor.

3.3 Caracterizações do biossorvente

3.3.1 Análise de Infravermelho (FTIR)

A análise do material por espectrometria na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi realizada em um equipamento da marca Nicolet, modelo Nexus 670. Os espectros foram obtidos no modo transmitância no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , com 200 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} . O preparo do material para obtenção do espectro envolveu o processo de pastilhamento em prensa

hidráulica da mistura contendo 200 mg de KBr (grau espectroscópico) contendo 2% do material adsorvente.

Através de uma fonte de luz que emite radiação, uma molécula ou certos grupos atômicos absorvem essa radiação e desta maneira é possível a emissão de espectros na frequência dos grupos presentes no material (PEREIRA, 2017).

3.3.2 Ponto de Carga Zero (pH_{pzc})

O ponto de carga zero (PZC) define a condição da solução, particularmente em relação ao pH, na qual a densidade de cargas positivas e negativas são iguais na superfície do adsorvente. Desta forma, compreender o processo de adsorção e saber em qual valor de pH este processo pode ser favorecido é de grande importância para este tipo de trabalho. O pH_{pzc} das folhas de *Morus nigra* L. foi determinado através de um experimento em batelada, para isso, foi utilizado 20 mg do biossorvente e 20 mL de solução aquosa, os quais foram transferidos para tubos Falcon de 50 mL. Cada tubo Falcon teve seu pH ajustado em um intervalo de 2 a 12 por meio da adição de soluções diluídas de HNO_3 ou NaOH . Após ajuste do pH, as misturas ficaram sob agitação por 24 horas e, decorrido o tempo estipulado, foram filtradas e o pH do sobrenadante aferido por pHmetro.

3.3.3 Análise Elementar

A análise elementar de nitrogênio total foi realizada na Faculdade de Ciências Agrônômicas UNESP – campus de Botucatu, no Departamento de Solos e Recursos Ambientais. A análise foi realizada através do método de Kjeldahl, esse método consiste na digestão ácida (com ácido sulfúrico) em presença de sulfato de cobre, e a determinação do nitrogênio acontece por destilação por arraste a vapor, seguido de titulação com hidróxido de sódio (CARMO et al., 2000).

Quanto a determinação de enxofre, esta foi realizada de acordo com o procedimento proposto pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) pelo método de turbidimetria. Neste procedimento, a amostra passa por digestão com ácido nítrico (HNO_3) e perclórico (HClO_4), o enxofre foi precipitado na forma de sulfato de bário (BaSO_4), pela adição de cloreto de bário (BaCl_2) e o íon sulfato é quantificado por espectrometria UV-Vis (CARMO et al., 2000).

3.3.4 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)

Os núcleos de alguns elementos se comportam como se fossem ímãs girando ao redor de um eixo (^1H prótons e ^{13}C carbono 13, por exemplo), compostos contendo prótons ou núcleos de carbono-13 são colocados sobre um campo magnético e irradiados de energia eletromagnética em uma frequência específica, os núcleos absorvem a energia e essa absorção é quantificada (SOLOMONS; FRYHLE, 2012).

Esta técnica fornece informações sobre a estrutura molecular, ambiente químico, conectividade e separações internucleares, sendo o método espectroscópico mais poderoso e mais utilizado para determinar estruturas moleculares (WELLER et al., 2017a).

A análise utilizando alta resolução foi realizada no espectrômetro Agilent DD2, em um campo magnético de 5.9 Tesla. Para a realização, é necessário empacotar uma amostra do biossorvente em rotores de zircônia de 4 mm de diâmetro. Os experimentos de ^{13}C foram realizados pela *Magic Angle Spinning* (MAS), ou rotação de ângulo mágico, com frequência de 5 kHz, utilizando a técnica de polarização cruzada (CP) $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ e polarização cruzada por inversão de fase (CPPI). O tempo de contato de Hartmann-Hahn foi 1 ms e o pulso $\pi/2$ de ^1H teve duração de 6 μs . Aplicação de descoplamento heteronuclear de ^1H com nutação de 100 kHz, na ordem de 20000 sinais e o tempo de espera de 5 s. Desvio químico de ^{13}C utilizando tetrametilsilano (TMS), juntamente de uma amostra de adamantano como padrão secundário, de ressonância CH_2 38.6 ppm/TMS. O experimento foi realizado no Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo (IFSC-USP).

3.4 Ensaios em batelada para remoção/adsorção dos metais

Batelada, ou banho finito (RAULINO et al., 2014), é uma técnica físico-química que fixa o volume de solução a ser tratada, a solução contendo o adsorvente e adsorvato (no caso, folha de amora e cobre ou zinco) é agitada por um tempo determinado (até que chegue ao equilíbrio). Após agitação, foi realizada a filtração da mistura e posterior armazenamento do sobrenadante e o analito foi quantificado por volumetria de complexação com EDTA. Desta forma, os experimentos de adsorção foram realizados a temperatura constante (25°C), em Falcon de 50 mL, ao qual foi transferida alíquota de 20 mL da solução contendo a espécie metálica juntamente com 20 mg do adsorvente. Estas condições foram mantidas constantes nos experimentos para avaliar a cinética, o pH e a capacidade máxima de adsorção.

3.5 Capacidade de adsorção do material

A quantidade de íons dos metais retidos por grama (mmol g^{-1}) de folha de amora é calculada utilizando a Equação 1.

$$N_f = \frac{n_i - n_s}{m}$$

Equação 1

Na equação, n_i é a quantidade inicial (em mmol) do íon metálico presente na solução, n_s é a quantidade final (em mmol) do íon metálico na solução em equilíbrio e m é a massa de biossorvente utilizada no experimento (CASTRO, 2003; CASTRO et al., 2011).

3.6 Cinética de adsorção

No estudo cinético, tubos Falcon contendo o adsorvente foram agitados com a solução de cobre ou zinco a uma concentração fixa de 50 mg L^{-1} . Foram preparados vários tubos nas mesmas condições e o tempo de contato dinâmico foi estudado em um intervalo de 1 minuto a 120 minutos ou até o sistema atingir o equilíbrio. De posse dos dados cinéticos, modelos matemáticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem (HO; MCKAY, 1999; JORGETTO, 2013) foram aplicados para o entendimento do mecanismo envolvido no processo de adsorção.

Modelo de Pseudo-primeira ordem:

$$\log(N_e - N_f) = \log N_e - \frac{k_1}{2,303} t$$

Equação 2

Onde N_e e N_f representam as capacidades adsorptivas (mg g^{-1}) no equilíbrio e no tempo t (min); k_1 é a constante da taxa de adsorção do modelo (min^{-1}).

Modelo de Pseudo-segunda ordem:

$$\frac{t}{N_f} = \frac{1}{k_2 N_e^2} + \frac{1}{N_e} t$$

Equação 3

Onde N_e e N_f representam as capacidades adsorptivas (mg g^{-1}) no equilíbrio e no tempo t (min); k_2 é a constante da taxa de adsorção do modelo ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$).

3.7 Estudos de pH

No estudo sobre pH, o efeito do pH foi investigado nas faixas de 1 a 6, acima do pH 6, os metais estudados precipitam com grupos hidroxilas da solução, impedindo a análise. Os estudos foram realizados mantendo a concentração fixa de 50 mg L^{-1} de metal e 20 mg do biossorvente.

3.8 Capacidade máxima de adsorção

Ensaio variando as concentrações do analito de 5 a 150 mg L^{-1} foram realizados, fixando o pH ideal assim como o tempo de contato determinado pelos experimentos anteriores. Os dados obtidos foram aplicados aos modelos matemáticos Langmuir e Freundlich (SILVA, 2018; CASTRO et al., 2011; JORGETTO, 2013), para determinação da capacidade máxima e das constantes envolvidas no processo de adsorção.

Langmuir:

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

Equação 4

Nesta equação modificada de Langmuir, C_s é concentração do soluto em equilíbrio com a fase sólida (mmol L^{-1}); N_f é a capacidade de adsorção do material (mmol g^{-1}); b é uma constante e N_s é a capacidade máxima de adsorção do material (formação de monocamada) de adsorbato (mmol g^{-1}) (SILVA, 2018; CASTRO et al., 2011).

Freundlich:

$$\log N_f = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_s$$

Equação 5

Onde C_s é a concentração do sobrenadante (mmol L^{-1}); N_f é a capacidade de adsorção do material (mmol g^{-1}); K_f e n são as constantes de capacidade de adsorção de Freundlich (JORGETTO, 2013).

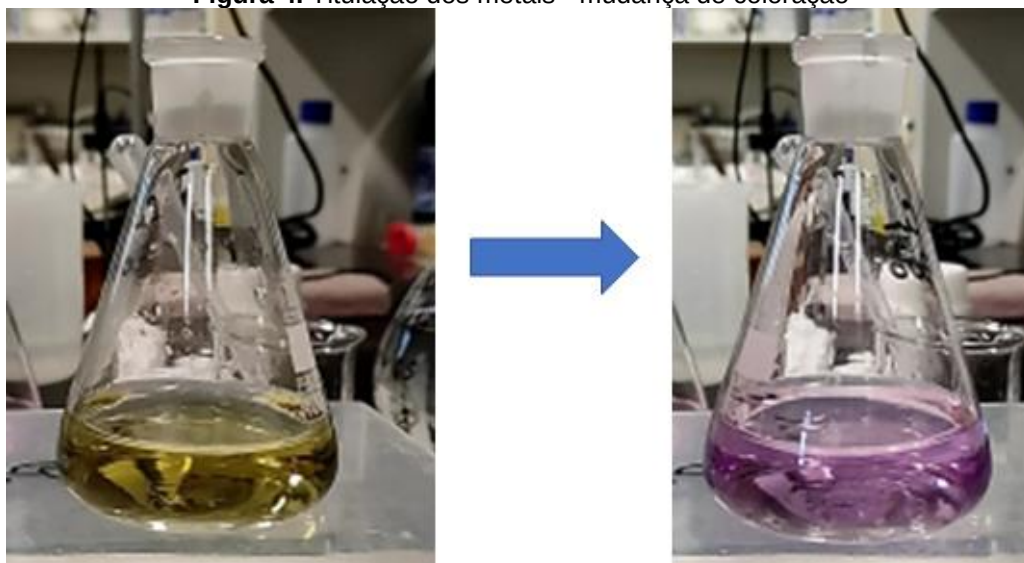
3.9 Complexometria

Após o processo adsorptivo, as espécies metálicas em solução foram quantificadas utilizando a técnica de volumetria de complexação (complexometria). Na complexação ocorre o equilíbrio químico entre íons metálicos e moléculas ligantes, através da formação de complexos por meio de ligações covalentes. A maioria dos íons metálicos reage com doadores de pares de elétrons para formar compostos de coordenação ou complexos. As espécies doadoras devem ter pelo menos um par de elétrons desemparelhados disponível para a formação da ligação (SKOOG et al., 2006).

Para determinar a concentração de íons metálicos restantes após o processo de adsorção, o ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) é usado como titulante que complexa com os íons metálicos. A solução de EDTA complexada com o metal não é colorida, para isso, é adicionado um indicador metalocrômico, o indicador utilizado na titulação foi o murexida (purpurato de amônio) em mistura sólida com Cloreto de sódio (NaCl), com tampão amoniacal de Cloreto de amônio (NH_4Cl) e Hidróxido de amônio (NH_4OH). Para a titulação, utiliza-se uma bureta preenchida com EDTA e Erlenmeyer contendo a solução metálica a ser quantificada. Lentamente, o titulante é introduzido no Erlenmeyer, a mistura é agitada constantemente, sendo adicionada gota a gota do EDTA até atingir o ponto final. Ocorre uma mudança de cor quando o indicador passa de sua forma complexada para a forma livre. A mudança de cor sinaliza o ponto final, porque o EDTA complexa os íons metálicos não ligados, removendo o íon ligado ao indicador, sendo essa remoção possível porque o EDTA complexa mais fortemente que o indicador (MACEDO; ALMEIDA; QUADROS, 2021; SKOOG et al., 2006).

A adição de cátions como Cu(II) e Zn(II) à solução incolor contendo murexida resulta na formação de complexos intensamente coloridos. Quando o EDTA é adicionado à solução destes complexos, a reação resulta na colorização original do indicador descomplexado (RIBEIRO; CRESPI, 1996), quanto aos experimentos, a complexação do corante com os íons metálicos resultou na coloração amarela, após a adição do EDTA e a ligação deste com os íons metálicos, o indicador ficou livre na solução, mostrando sua coloração rosa, a Figura 4 ilustra essa mudança de coloração.

Figura 4. Titulação dos metais - mudança de coloração



Fonte: Próprio autor.

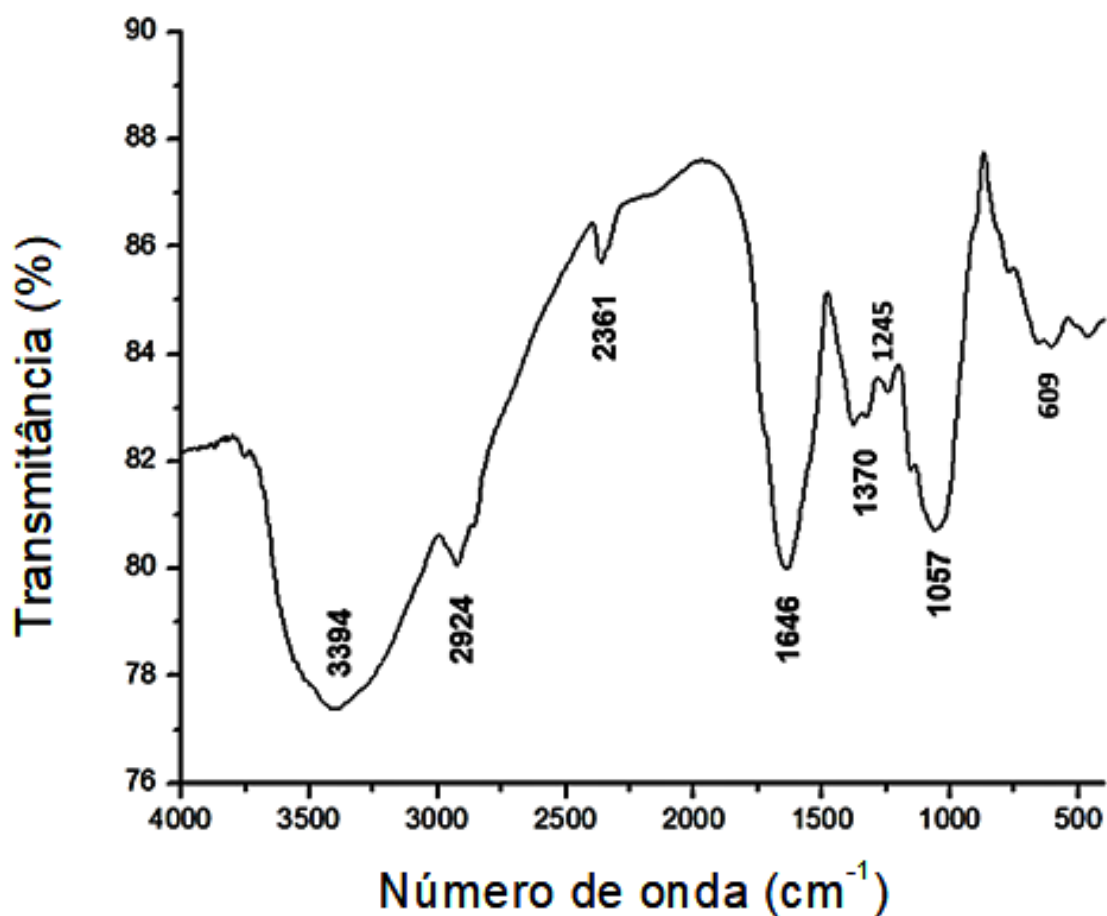
4. RESULTADOS

4.1 Caracterização do material

4.1.1 Análise de Infravermelho (FTIR)

A Figura 5 demarca os pontos que representam as bandas: 3394 cm^{-1} o grupo OH de fenóis, ácidos carboxílicos e álcoois como os presentes na lignina, pectina e celulose; 2924 cm^{-1} o estiramento de grupos CH da celulose, hemicelulose e lignina; 2361 cm^{-1} o grupo $\text{O}=\text{C}=\text{O}$; 1646 cm^{-1} o grupo $\text{C}=\text{O}$ de ácido carboxílico, cetonas, aldeídos, éster e carbonilas; 1370 cm^{-1} o grupo $\text{S}=\text{O}$ sulfonamida; 1245 cm^{-1} o grupo C-O e dobramento CH ou OH indicando a existência de estruturas de hemicelulose; 1057 cm^{-1} C-O-C alongamento do anel em celulose e hemicelulose; 609 cm^{-1} dobramento de compostos aromáticos de celulose. Os dados foram confirmados através da tabela disponível no *site* da Sigma-Aldrich, assim como outros estudos que caracterizaram bioissorventes, como *Syringa vulgaris* (Lilás) e folhas de cajueiro e carnaúba (SIGMA-ALDRICH, c2022; MOSOARCA et al., 2020; PEREIRA, 2017).

Figura 5. Espectro de infravermelho do bioissorvente folha da amora.



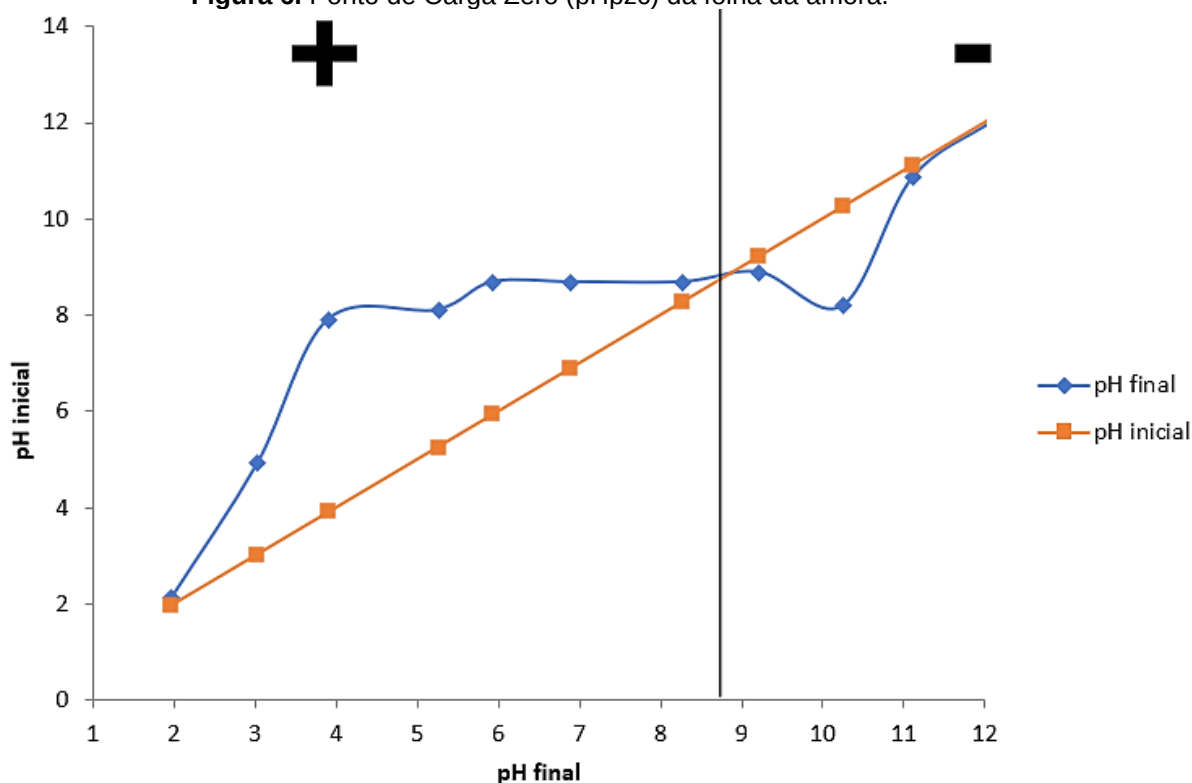
Fonte: Próprio autor.

4.1.2 Ponto de Carga Zero (pH_{pzc})

A partir do experimento de pH_{pzc} , foi possível verificar que o ponto de carga nula do material é 8.7, como ilustra a Figura 6. O pH_{pzc} é o ponto em que a curva pH final intersecta a linha do pH inicial, onde a carga da superfície do material está carregada positivamente e negativamente da mesma maneira, ou seja, uma carga nula.

Abaixo do pH 8.7 a superfície do material possui carga positiva, favorecendo a adsorção de ânions, acima desse ponto, a superfície possui carga negativa, favorecendo a adsorção de cátions.

Para fins de comparação, a Tabela 1 apresenta o pH_{pzc} de outros materiais adsorventes.

Figura 6. Ponto de Carga Zero (pHpzc) da folha da amora.

Fonte: Próprio autor.

Tabela 1 – pHpzc de diferentes adsorventes.

Adsorvente	pHpzc	Referência
Folha de Amora	8.7	Este trabalho
Carapaça de Brachyura	10.22	PASTA, 2019
Sílica-Purpald	7.2	IVASSECHEN, 2016
PVC-AHMT	6.13	SILVA, 2018
Folha de Lilás	5.77	MOSOARCA et al., 2020
Taboa	5.75	PASTA, 2022

4.1.3 Análise Elementar

Conforme descrito anteriormente (item 3.3.3), foi realizado a caracterização de nitrogênio e enxofre do bioadsorvente, conforme indica os valores da Tabela 2, o material possui uma quantidade superior de nitrogênio, se comparado a concentração de enxofre, superior até mesmo à de outros bioadsorventes, como demonstra a tabela. Nitrogênio e enxofre são elementos que se comportam como bases de Lewis, ou seja, possuem pares de elétrons isolados que são capazes de coordenar com íons metálicos (CASTRO et al., 2011; PASTA, 2019). Importante frisar que tais valores demonstram a quantidade total dos elementos presentes no material e não apenas os elementos que participam da adsorção.

Tabela 2 – Análise elementar de diferentes bioissorventes.

Bioissorvente	Nitrogênio (g kg ⁻¹)	Enxofre (g kg ⁻¹)	Referência
Folha de Amora	23	0.9	Este trabalho
Carapaça de Brachyura	19	0.9	PASTA, 2019
Taboa	13	0.8	PASTA, 2019

4.1.4 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)

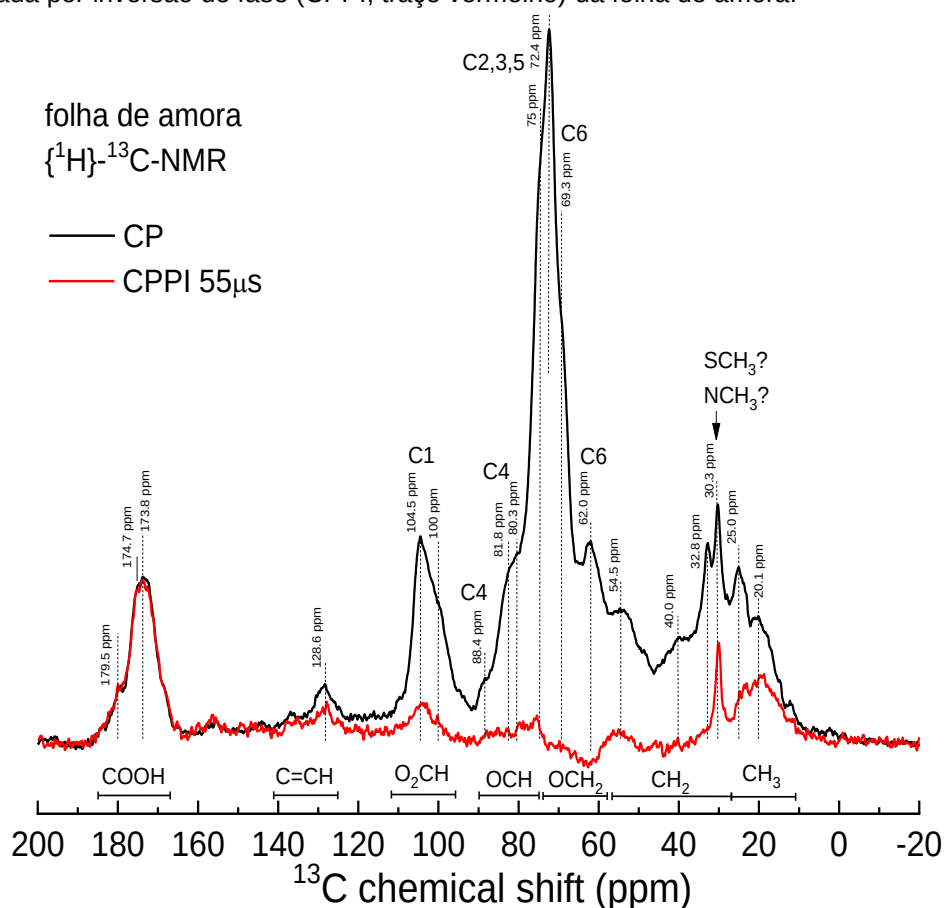
A Figura 7 ilustra espectros de ¹³C-RMN obtidos com a técnica de polarização cruzada via ¹H (CP, traço preto) e com a técnica de edição de polarização cruzada por inversão de fase (CPPI, traço vermelho) (WU; ZILM, 1993).

No espectro de CPPI, os sinais de carbonos do tipo CH resultam nulos, os de CH₂ negativos, e dos CH₃ e carbonos quaternários positivos. Desta forma é possível classificar os sinais observados no espectro de CP e auxiliar no processo de identificação. Comparando os espectros, é possível observar no espectro CPPI uma atenuação substancial na maioria das ressonâncias, relativa ao espectro CP.

Há dois grupos de ressonâncias não atenuadas. Os sinais entre 170 e 180 ppm correspondem a carbonos quaternários de tipo O-C=OH. No outro extremo do espectro, a região larga ao redor de 20 ppm corresponde a grupos CH₃ com diferente grau de mobilidade: as linhas mostrando mais atenuação no espectro CPPI correspondem a grupos CH₃ com menor mobilidade. Finalmente, há uma linha estreita pouco atenuada em 30.3 ppm. Sua frequência é alta para ser um grupo C-CH₃, já na região de CH₂, mas não poderia ser este tipo de carbono pois seu sinal seria invertido ou nulo no espectro CPPI. Cabe a possibilidade de ser um grupo S-CH₃ ou N-CH₃.

Com relação aos sinais com a maior atenuação ou inversão em CPPI, algumas atribuições podem ser propostas para grupos de ressonâncias, de acordo com seu desvio químico. Entre 60 e 100 ppm se encontra um conjunto de linhas compatíveis com o espectro da celulose: os sinais em 100.0 e 104.5 ppm correspondem a carbonos O₂CH (C1), os sinais em 80.3, 81.8 e 88.4 ppm correspondem a OCH (C4), os sinais em 72.4 e 75 ppm correspondem a OCH (C2, C3, C5), e os sinais em 62.0 e 69.3 ppm, que mostram intensidades negativas no espectro CPPI, correspondem a OCH₂ (C6). O sinal em 128.6 ppm pode ser atribuído a C=CH. As ressonâncias em 32.8, 40.0 e 54.5 ppm estão dentro da região de CH₂ e CH, havendo múltiplas possibilidades de atribuições, incluindo ligações S-C ou N-C.

Figura 7. Espectro de RMN de polarização cruzada $\{^1\text{H}\}\text{-}^{13}\text{C}$ (CP, traço preto) e polarização cruzada por inversão de fase (CPPI, traço vermelho) da folha de amora.



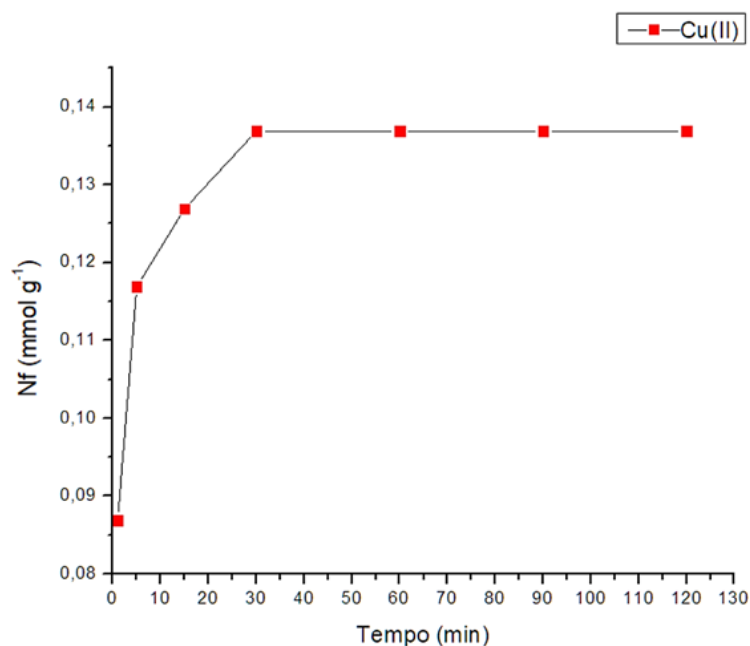
Fonte: Próprio autor.

4.2 Estudos de adsorção em batelada

4.2.1 Cinético

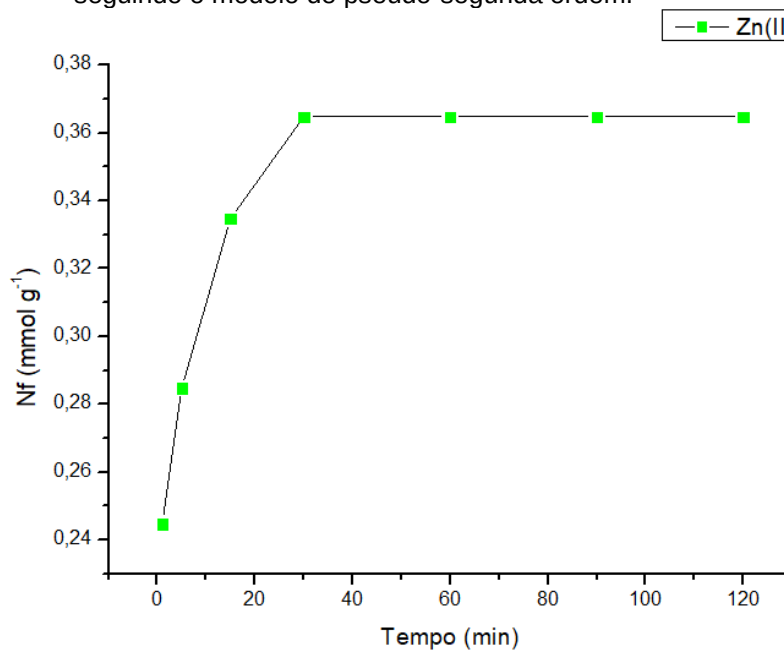
A cinética de adsorção dos metais pelo bioissorvente foi investigada em função do tempo, em um intervalo de 1 a 120 minutos (1, 5, 15, 30, 60, 90 e 120 minutos), com o objetivo de determinar o tempo mínimo de contato necessário para que a adsorção atinja o equilíbrio, as soluções metálicas em pH 5, pH abaixo do valor em que ocorre a precipitação dos metais. De acordo com o experimento, ilustrado nas Figuras 8 e 9, o equilíbrio foi atingido após 30 minutos de contato dinâmico, sendo a capacidade de adsorção do material de 0,14 mmol g⁻¹ para Cu(II) e 0,36 mmol g⁻¹ para Zn(II), ou seja, cada grama do bioissorvente consegue adsorver 0,14 mmol de Cu(II) e 0,36 mmol de Zn(II).

Figura 8. Experimento de adsorção Cu(II) em meio aquoso. Efeito do tempo de contato seguindo o modelo de pseudo-segunda ordem.



Fonte: Próprio autor.

Figura 9. Experimento de adsorção Zn(II) em meio aquoso. Efeito do tempo de contato seguindo o modelo de pseudo-segunda ordem.



Fonte: Próprio autor.

Dos modelos cinéticos, o que melhor descreve o processo é o modelo de Pseudo-segunda ordem (Equação 3), com o coeficiente de determinação (R^2) próximo de 1 e o n_f teórico próximo do n_f experimental, demonstrado na Tabela 3:

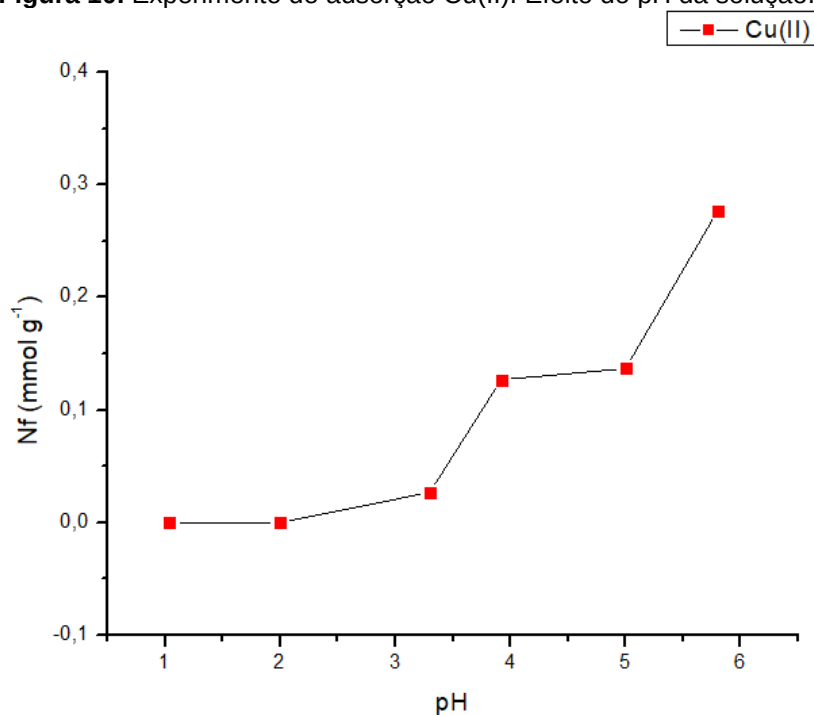
Tabela 3 – Resultados obtidos do experimento cinético e aplicados ao modelo de Pseudo-segunda ordem.

MODELO	Metal	R ²	Nf teórico (mmol g ⁻¹)	Nf exp (mmol g ⁻¹)	K ₂ (mmol g ⁻¹ min ⁻¹)
Pseudo	Cu(II)	0,999	0,14	0,14	7,25
Segunda Ordem	Zn(II)	0,999	0,37	0,36	2,72

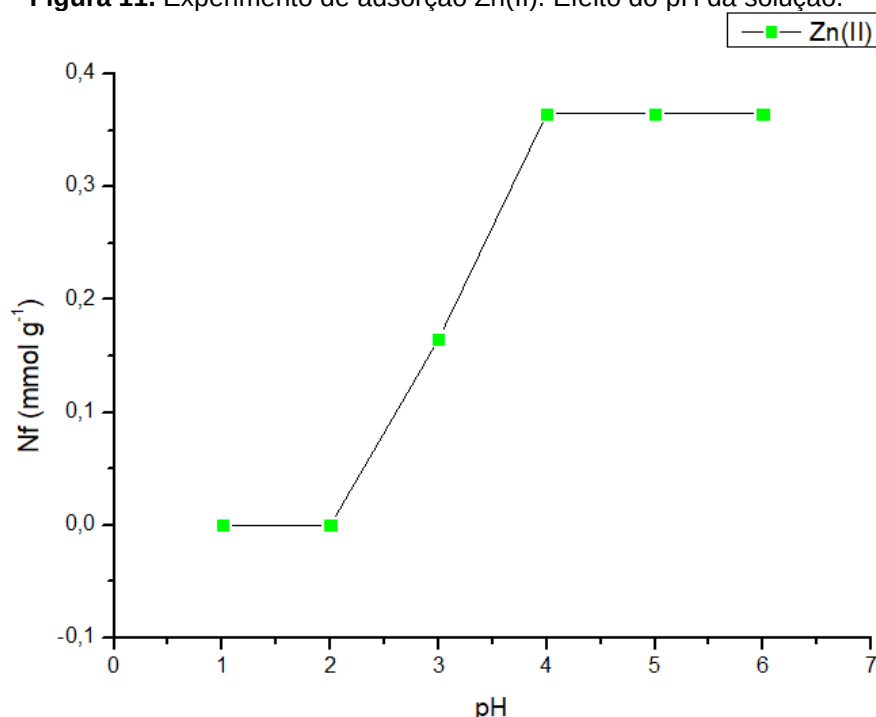
4.2.2 pH

O estudo de pH analisa qual o pH (ou faixa de pH) ideal para que o processo de adsorção aconteça, neste caso, variando o pH de 1 a 6, mantendo a concentração fixa. A partir dos experimentos foi possível verificar qual o pH ideal para o processo de adsorção, sendo o pH ideal para os íons Cu(II) o pH 6, onde acontece a maior capacidade de remoção, de 0,28 mmol g⁻¹, como ilustra a Figura 10. Quanto aos íons Zn(II), a faixa de pH ideal para adsorção é de 4 a 6, como ilustra a Figura 11, com o nf de 0,36 mmol g⁻¹.

Figura 10. Experimento de adsorção Cu(II). Efeito do pH da solução.



Fonte: Próprio autor.

Figura 11. Experimento de adsorção Zn(II). Efeito do pH da solução.

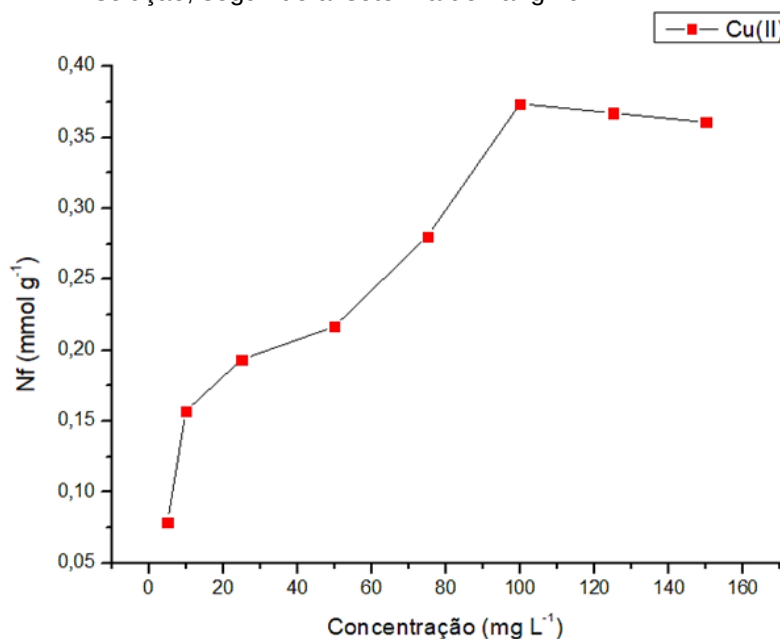
Fonte: Próprio autor.

Não houve adsorção no pH 1 e 2, nesta faixa de pH, existe uma grande concentração de íons hidrônios (H_3O^+), causando competição entre os sítios de adsorção do material e os íons metálicos, provocando repulsão das espécies metálicas (JORGETTO, 2013).

4.2.3 Capacidade máxima

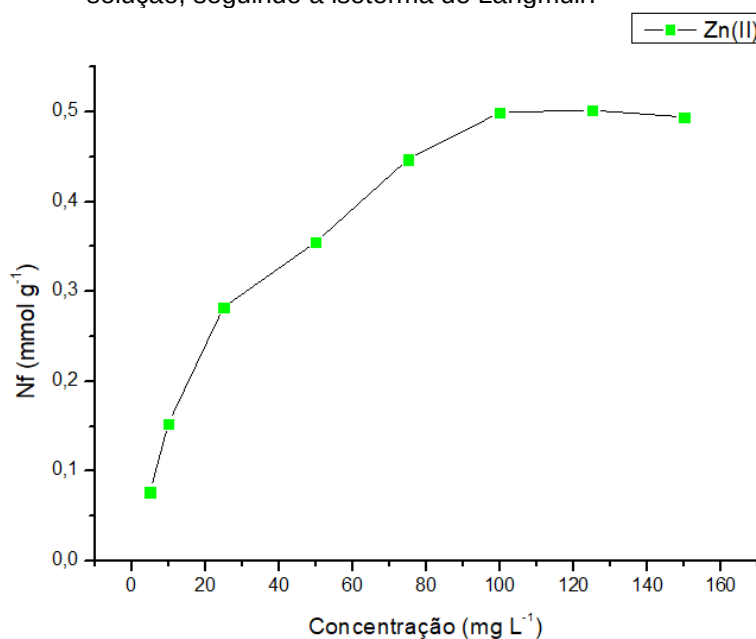
O objetivo deste experimento é determinar a capacidade de adsorção do material até o equilíbrio, variando as concentrações dos íons Cu(II) e Zn(II) em um intervalo de 5 a 150 mg L⁻¹ (5, 10, 25, 50, 75, 100, 125 e 150 mg L⁻¹), mantendo o tempo de equilíbrio descoberto com o experimento cinético, de 30 minutos, o pH foi ajustado para 5,5, de acordo com o experimento de pH e a concentração do bioissorvente mantida em 20 mg. De acordo com o experimento, a saturação dos sítios de adsorção na superfície do material foi alcançada, sendo a capacidade máxima de adsorção de 0,37 mmol g⁻¹ para o Cu(II) e de 0,50 mmol g⁻¹ para o Zn(II). Conforme ilustrado nas Figuras 12 e 13.

Figura 12. Experimento de capacidade máxima Cu(II). Variação da concentração de cobre da solução, seguindo a isoterma de Langmuir.



Fonte: Próprio autor.

Figura 13. Experimento de capacidade máxima Zn(II). Variação da concentração de zinco da solução, seguindo a isoterma de Langmuir.



Fonte: Próprio autor.

Utilizando os modelos matemáticos de capacidade máxima, o que melhor descreve o processo é a equação de Langmuir (Equação 4), com o coeficiente de determinação (R^2) próximo de 1, juntamente com o n_f teórico próximo do n_f experimental, demonstrado na Tabela 4. A Tabela 5 compara a capacidade de adsorção do bioissorvente folha de amora com outros adsorventes.

Tabela 4 – Dados obtidos a partir da linearização das isotermas de adsorção de acordo com a equação de Langmuir.

MODELO	Metal	R ²	Nf teórico (mmol g ⁻¹)	Nf exp (mmol g ⁻¹)	K (mmol g ⁻¹ min ⁻¹)
Langmuir	Cu(II)	0,956	0,38	0,37	1,40
	Zn(II)	0,992	0,51	0,50	3,40

Tabela 5 – Comparação da capacidade máxima de adsorção da folha de amora e outros adsorventes.

Adsorventes	Capacidade Máxima (mmol g ⁻¹)		Referência
	Cu (II)	Zn (II)	
Folha de Amora	0,37	0,50	Este trabalho
Carapaça de Brachyura	0,70	-	PASTA, 2019
PVC-AHMT	0,48	-	SILVA, 2018
Carvão ativado comercial	0,578	0,319	RICHARDS; DAWSON; STUTTER, 2019
Casca de laranja	-	0,547	YILMAZ; TUGRUL, 2022
Casca de banana	-	0,138	YILMAZ; TUGRUL, 2022

A isoterma de Langmuir demonstra que a adsorção acontece em monocamada do material biossorvente, além disso, que cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida, ao contrário da isoterma de Freundlich, que é aplicada em situações onde a adsorção acontece em multicamada (MELO et al., 2014).

Utilizando o conceito de Pearson sobre ácidos e bases moles e duros de Lewis, é possível explicar o processo de adsorção. Segundo o conceito, ácidos e bases podem ser classificados como duro, mole ou intermediário, classificação que se baseia na polarizabilidade da nuvem eletrônica de uma espécie, assim como seu tamanho. Espécies duras são pequenas e pouco polarizáveis, já as moles, grandes e muito polarizáveis, sendo as intermediárias uma faixa entre as duas categorias. Segundo esta classificação, ácidos duros possuem afinidade por bases duras, assim como ácidos moles possuem afinidade por bases moles, favorecendo a formação de complexos. Cobre e zinco (Cu(II) e Zn(II)) são classificados como ácidos intermediários (PEARSON, 1963).

5. CONCLUSÃO

Os resultados de Análise Elementar, Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR) e Ressonância Magnética Nuclear (RMN) evidenciaram os grupos que participaram da coordenação das espécies metálicas, juntamente com a Determinação de Ponto de Carga Zero (pH_{pzc}), de 8.7, importante para saber como está a carga da superfície do material baseado no pH do meio.

Os estudos de adsorção comprovaram que o tempo mínimo de contato foi de 30 minutos para o cobre e zinco, o pH ideal para a adsorção de cobre foi de 6 e entre 4 e 6 para zinco, padronizado em 5.5 para os experimentos. No estudo de capacidade máxima foi demonstrado que cada grama de bioissorvente conseguiu adsorver 0,37 mmol de íons Cu(II) e 0,50 mmol de íons Zn(II) , seguindo a isoterma de Langmuir, demonstrando que a adsorção acontece em monocamada do material bioissorvente.

Os estudos de adsorção realizados demonstraram que o material possui boas propriedades adsorptivas, juntamente, que o uso do material bioissorvente pode ser uma alternativa eficiente e renovável para remoção de metais de recursos hídricos contaminados.

6. REFERENCIAL TEÓRICO

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS E SANEAMENTO BÁSICO (ANA). **Atlas águas: segurança hídrica do abastecimento urbano**. Brasília. 2021.

AHALYA, N.; RAMACHANDRA, T. V.; KANAMADI, R. D. Biosorption of heavy metals. **Res. J. Chem. Environ.** v. 7. n. 4. p. 71-79. 2003.

ATKINS, P.; JONES, L. Capítulo 16 – Os elementos do bloco D. In: **Princípios de Química. Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente**. 5ª ed. Bookman Editora. Porto Alegre. 2012. p. 667-704.

BABEL, S.; KURNIAWAN, T. A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. **Journal of hazardous materials**. v. 97. n. 1-3. p. 219-243. 2003.

BALDISSARELLI, V. Z. **Estudo da Adsorção do corante reativo preto 5 sobre carvão ativado: caracterização do adsorvente e determinação de parâmetros cinéticos e termodinâmicos**. Data de defesa: 07 de jul. de 2006. 117 f. Dissertação (Mestrado). Universidade Regional de Blumenau. Blumenau. 2006.

BARBOUR, J. R.; READ, R. A.; BARNES, R. L. *Morus L.*: mulberry. In: **The Woody Plant Seed Manual**. BONNER, F. T.; KARRFALT, R. P. Agric. Handbook 727. Washington. DC. US Department of Agriculture. Forest Service. v. 727. 2008. p. 728-732.

BRASIL. Ministério da Saúde. ANVISA. **Resolução RDC nº 269, de 22 de setembro de 2005**. Regulamento técnico sobre a ingestão diária recomendada (IDR) de proteína, vitaminas e minerais. Disponível em: <https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2005/rdc0269_22_09_2005.html>. Acesso em: 19 de maio. 2022.

BRASIL. Ministério da Saúde. **MONOGRAFIA DA ESPÉCIE *Morus nigra* L. (AMOREIRA)**. Brasília. 2015. Disponível em: <<https://www.gov.br/saude/pt-br/aceso-a-informacao/participacao-social/consultas-publicas/2017/arquivos/MonografiaMorusnigra.pdf>>. Acesso em: 2 de fev. 2022.

BRASIL. Ministério da Saúde. **PORTARIA DE CONSOLIDAÇÃO Nº 5, DE 28 DE SETEMBRO DE 2017**. Disponível em: <<https://portalarquivos2.saude.gov.br/images/pdf/2018/marco/29/PRC-5-Portaria-de-Consolida----o-n---5--de-28-de-setembro-de-2017.pdf>>. Acesso em: 23 de nov. 2021.

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. **Vigilância e controle da qualidade da água para consumo humano**. Brasília. 2006.

BRASIL. Ministério da Saúde. Um ano do desastre da Vale. Organização e resposta do Ministério da Saúde. **Boletim Epidemiológico**. 2020.

CARMO, C. A. F. S. et al. Métodos de análise de tecidos vegetais utilizados na Embrapa Solos. **Embrapa Solos-Circular Técnica (INFOTECA-E)**. 2000.

CASTRO, G. R. **Síntese, caracterização e aplicação de celulose funcionalizada com o ligante P-aminobenzóico em pré-concentração de íons metálicos**. Data de defesa: 2003. 57 f. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. Instituto de Química, 2003. Araraquara. 2003.

CASTRO, R. S. D et al. Banana peel applied to the solid phase extraction of copper and lead from river water: preconcentration of metal ions with a fruit waste. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 50. n. 6. p. 3446-3451. 2011.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Ficha de informação toxicológica - Cobre**. São Paulo: CETESB, 2012a. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2022/02/Cobre.pdf>>. Acesso em: 30 de abr. 2022.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Ficha de informação toxicológica - Zinco**. São Paulo: CETESB, 2012b. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2021/05/Zinco.pdf>>. Acesso em: 15 de maio. 2022.

CHERONO, F.; MBURU, N.; KAKOI, B. Adsorption of lead, copper and zinc in a multi-metal aqueous solution by waste rubber tires for the design of single batch adsorber. **Heliyon**. v. 7. n. 11. p. e08254. 2021.

CIAZELA, J.; SIEPAK, M.; WOJTOWICZ, P. Tracking heavy metal contamination in a complex river-oxbow lake system: Middle Odra Valley, Germany/Poland. **Science of the Total Environment**. v. 616. p. 996-1006. 2018.

DEMIRBAS, A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: a review. **Journal of hazardous materials**. v. 157. p. 220-229. 2008.

EVANGELISTA, S. M. et al. Hexagonal mesoporous silica modified with 2-mercaptothiazoline for removing mercury from water solution. **Surf. Sci**. v. 601. p. 2194-2202. 2007.

FEITOSA, E. M. A.; BARBOSA, F. G.; FORTE, C. M. S. Tabela periódica e suas propriedades. In: **Química Geral I**. 3. ed. EdUECE. Fortaleza. 2016. p. 47-66.

FERREIRA, R. M.; LOFRANO, F. C.; MORITA, D. M. Remediação de áreas contaminadas: uma avaliação crítica da legislação brasileira. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**. v. 25. p. 115-125. 2020.

FLORIEN. **AMORA PRETA**. c2018. Disponível em: <https://florien.com.br/wp-content/uploads/2016/06/AMORA-PRETA_2021-10.pdf>. Acesso em: 01 de jul. 2022.

FREITAS, C. M. et al. Da Samarco em Mariana à Vale em Brumadinho: desastres em barragens de mineração e Saúde Coletiva. **Cadernos de Saúde Pública**. v. 35. 2019.

FREITAS, C. M.; SILVA, M. A. Acidentes de trabalho que se tornam desastres: os casos dos rompimentos em barragens de mineração no Brasil. **Revista Brasileira de Medicina do Trabalho**. v. 17. n. 1. p. 21-29. 2019.

GONZAGA, F. D. R. **Precipitação de níquel e de cobre por íons sulfeto para o tratamento de efluentes industriais**. Data de defesa: 2011. 88 f. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Ouro Preto. Rede Temática em Engenharia de Materiais. Ouro Preto. 2011.

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.

IVASSECHEN, J. R. **Sílica mesoporosa como suporte sólido para o ancoramento da molécula 4-amino-3-hidrazino-5-mercaptop-1, 2, 4-triazole e aplicação na adsorção de Cu (II), Cd (II), Ni (II), Pb (II) e Co (II) em amostras aquosas**. Data de defesa: 2016. 76 f. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. Instituto de Química. Araraquara. 2016.

JIMENEZ, R. S.; BOSCO, S. M. D.; CARVALHO, W. A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolecita-influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. **Quim. nova**. v. 27. n. 5. p. 734-738. 2004.

JORGETTO, A. O. **Síntese e aplicação de sílica mesoporosa modificada com o ligante 4-amino-2- mercaptopirimidina na pré-concentração de Cd (II), Cu(II), Pb(II), Zn(II) e Ni(II) em amostras de águas naturais**. Data de defesa: 2013. 80 f. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. Botucatu. 2013.

JUNIOR, J. B. S. et al. A risk assessment by metal contamination in a river used for public water supply. **Marine Pollution Bulletin**. v. 179. p. 113730. 2022.

LIAN, Z.; WANG, J. Selective detection of chloramphenicol based on molecularly imprinted solid-phase extraction in seawater from Jiaozhou Bay, China. **Mar. pollut. bull.** v. 133. p. 750-755. 2018.

MACEDO, A. N.; ALMEIDA, M. R.; QUADROS, A. L. Carbonato de cálcio ou cálcio quelado? Elucidando essa dúvida por meio de estudo de caso. **Química Nova**. v. 44. p. 659-666. 2021.

MELO, D. Q. et al. Equilíbrio de adsorção. In: **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. NASCIMENTO, R. F. et al. Imprensa Universitária. Fortaleza. 2014. p. 23-50.

MOSOARCA, G. et al. *Syringa vulgaris* leaves powder a novel low-cost adsorbent for methylene blue removal: isotherms, kinetics, thermodynamic and optimization by Taguchi method. **Scientific reports**. v. 10. 17676. 2020.

PASTA, P. C. **Análise da adsorção de contaminantes orgânico e inorgânicos de amostras aquosas em diferentes bioissorventes**. Data de defesa: 2019. 141 f.

Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Botucatu. 2019.

PASTA, P. C. et al. Use of *Typha angustifolia* L. as biosorbent to remove chloramphenicol in aqueous samples. **European Journal of Advanced Chemistry Research**. v. 3. n. 1. p. 64-86. 2022.

PEARSON, R. G. Hard and soft acids and bases. **Journal of the American Chemical society**. v. 85. n. 22. p. 3533-3539. 1963.

PEREIRA, J. E. S. **Biossorção de cobre em solução aquosa utilizando os pós das folhas do cajueiro (*Anacardium occidentale* L.) e da carnaúba (*Copernicia prunifera*)**. Data de defesa: 2017. 87 f. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Natal. 2017.

PEREIRA-KATSUMATA, C. et al. "TRATAMENTO DE ÁGUA CONTAMINADA COM FÁRMACOS POR MEIO DE FOTÓLISE UV E UV/H₂O₂.", p. 9337-9344. In: **Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ 2014 (Blucher Chemical Engineering Proceedings, v.1, n.2)**. São Paulo: Blucher, 2015.

PETRONI, S. L. G. **Avaliação cinética e de equilíbrio do processo de adsorção dos íons dos metais cádmio, cobre e níquel em turfa**. Data de defesa: 2004. 121 f. Tese (Doutorado) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Universidade de São Paulo. São Paulo. 2004.

RAULINO, G. S. C. et al. Metodologia Experimental. In: **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. NASCIMENTO, R. F. et al. Imprensa Universitária. Fortaleza. 2014. p. 115-133.

RIBEIRO, C. A.; CRESPI, M. S. Use of cationic surfactant-xylenol orange indicator in metals complexometry by back-titration with EDTA. **Ecl. Quím.** v. 21. p. 43-47. 1996.

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.

RIZK, R. et al. Comprehensive environmental assessment of heavy metal contamination of surface water, sediments and Nile Tilapia in Lake Nasser, Egypt. **Journal of King Saud University-Science**. v. 34. n. 1. p. 101748. 2022.

ROUQUEROL, F. et al. Introduction. In: **Adsorption by Powders and Porous Solids. Principles, Methodology and Applications**. Second edition. Academic Press. Elsevier. 2014. p. 1-24.

SANTHY, K.; SELVAPATHY, P. Removal of heavy metals from wastewater by adsorption on coir pith activated carbon. **Separation science and Technology**. v. 39. n. 14. p. 3331-3351. 2004.

SCHAUER, L. A. et al. Pharmaceuticals, perfluorosurfactants, and other organic wastewater compounds in public drinking water wells in a shallow sand and gravel aquifer. **Sci. Total Environ.** v. 468. p. 384-393. 2014.

SIGMA-ALDRICH. **IR Spectrum Table & Chart**. c2022. Disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/technical-documents/technical-article/analytical-chemistry/photometry-and-reflectometry/ir-spectrum-table>>. Acesso em: 19 de mar. 2022.

SILVA, A. C. P. **Funcionalização do PVC para aplicação em procedimentos de extração em fase sólida de espécies metálicas**. Data de defesa: 2018. 79 f. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. Botucatu. 2018.

SILVA, R. A. H. **Estudo da ação do extrato bruto de *Morus nigra* L. (*Moreaceae*) e frações fenólicas sobre a atividade antimicrobiana e geração de espécies reativas do oxigênio e nitrogênio: *in vitro* com ensaios químicos, enzimáticos e celular**. Data de defesa: 2012. 178 f. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Araraquara. Araraquara. 2012.

SKOOG, D. A. et al. Capítulo 17 – Reações e titulações de complexação. In: **Fundamentos de Química Analítica**. Editora Thomson. tradução da 8ª edição, 2006. p. 427-460.

SOLOMONS, T. W G.; FRYHLE, C. B. Capítulo 9 – Ressonância magnética nuclear e espectrometria de massas. Tradução e revisão técnica de Júlio Carlos Afonso et al. In: **Química orgânica - Volume 1**. 10º ed. Livros Técnicos e Científicos Editora (LTC). Rio de Janeiro. 2012. p. 388-461.

TAIZ, L. et al. Paredes celulares: estrutura, formação e expansão. Tradução de Alexandra Antunes Mastroberti et al; revisão técnica de Paulo Luiz de Oliveira. In: **Fisiologia e Desenvolvimento Vegetal**. 6. ed. Artmed. Porto Alegre. 2017. p. 379-405.

UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME (UNEP). **Food waste index report 2021**. Disponível em: <<https://www.unep.org/resources/report/unep-food-waste-index-report-2021>>. Acesso em: 2 de fev. 2022.

UNITED NATIONS UNIVERSITY (UNU). **Water security & the global water agenda: A UN-Water analytical brief**. Institute for Water, Environment & Health. 2013.

UNITED STATES GOVERNMENT ACCOUNTABILITY OFFICE (USGAO). **Trends in Federal Funding and Cleanup of EPA's Nonfederal National Priorities List Sites**. Washington. D.C. United States of America. 2015.

VAGHETTI, J. C. P. **Utilização de biossorventes para remediação de efluentes aquosos contaminados com íons metálicos**. Data de defesa: 2009. 84 f. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Química. Porto Alegre. 2009.

VIDAL, C. B. et al. Princípios Básicos. In: **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. NASCIMENTO, R. F. et al. Imprensa Universitária. Fortaleza. 2014. p. 13-22.

WELLER. M. et al. Capítulo 8 – Métodos físicos em química inorgânica. Técnicas de ressonância. Tradução de Cristina Maria Pereira dos Santos, Roberto de Barros Faria; revisão técnica de Roberto de Barros Faria. In: **Química inorgânica**. 6. ed. Porto Alegre. Bookman. 2017a. p. 234-270.

WELLER. M. et al. Capítulo 19 – Os elementos do bloco d. Tradução de Cristina Maria Pereira dos Santos, Roberto de Barros Faria; revisão técnica de Roberto de Barros Faria. In: **Química inorgânica**. 6. ed. Porto Alegre. Bookman. 2017b. p. 488-514.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Pharmaceuticals in Drinking-water**. 2012.

WU, M. et al. Competitive adsorption of antibiotic tetracycline and ciprofloxacin on montmorillonite. **Appl. clay sci.** v. 180. p. 105175, 2019.

WU, X. L.; ZILM, K. W. Complete spectral editing in CPMAS NMR. **Journal of Magnetic Resonance, Series A**. v. 102. n. 2. p. 205-213. 1993.

XAVIER, L. C. A. et al. Caracterização físico-química de folha de amora (*Morus nigra* L.) com fins de desenvolvimento de produtos enriquecidos. **IV Congresso Internacional das Ciências Agrárias**. COINTER. 2019.

XU, W. et al. Adsorption of cadmium on clay-organic associations in different pH solutions: The effect of amphoteric organic matter. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. v. 236. p. 113509. 2022.

YILMAZ, O.; TUGRUL, N. Zinc adsorption from aqueous solution using lemon, orange, watermelon, melon, pineapple, and banana rinds. **Water Practice & Technology**. v. 17. n. 1. p. 318-328. 2022.