DESENVOLVIMENTO E VALIDAÇÃO DE UM MÉTODO ESPECTROFOTOMÉTRICO PARA AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE BIOSSORTIVA DA CASCA DE BARU (*Dipteryx alata*)

DEVELOPMENT AND VALIDATION OF A SPECTROPHOTOMETRIC METHOD TO EVALUATE BIOSAFETY CAPACITY OF BARU (*Dipteryx alata*) PEELS

CESARINO, Elaine Caçal¹; MULHOLLAND, Daniel Santos¹; FRANCISCO, Welington^{2*};

¹ Universidade Federal do Tocantins, Campus de Gurupi, Colegiado de Ciências Exatas e Biotecnológicas, R. Badejós, Lote 7, Chácara 69/72, Zona Rural, cep 77402-970, Gurupi – TO, Brasil
(fone: +55 63 3311 3504)

³ Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Instituto Latino-Americano de Ciências da Vida e da Natureza, Av. Tancredo Neves, 6731, Bloco 6, cep 85867-970, Foz do Iguaçu – PR, Brasil
(fone: +55 45 3576 7309)

* Autor correspondente
e-mail: welington.francisco@unila.edu.br

Received 09 January 2018; accepted 13 March 2018

RESUMO

Neste trabalho foi desenvolvido um novo método analítico utilizando a técnica de espectroscopia de absorção molecular para o estudo de adsorção de íons cobre em solução pela casca (mesocarpo e epicarpo) do Baru (*Dipteryx alata*). Realizou-se o estudo de adsorção com variantes de pH e tempo de contato (cinética), apresentando o pH igual a 4,0 como a melhor condição experimental. Já a variação do tempo de contato mostrou um comportamento cinético de pseudosegunda ordem para a adsorção. A interpretação das isotermas permitiu a aproximação ao modelo de Langmuir com R^2 de 0,918 e determinação de $q_{\text{máx}}$ para o valor de 11,481 mg.g⁻¹. A caracterização da biomassa por Espectroscopia de Absorção Molecular na Região do Infravermelho (FT-IR) identificou possíveis grupos funcionais pertencentes às proteínas, ácidos graxos e lipídeos e a análise térmica (TG-DSC) verificou uma maior remoção de matéria inorgânica na biomassa lavada com água. O método passou por validação analítica, sendo específico, sensível, linear, robusto, preciso, exato e com LD de 3,873 mg.L⁻¹ e LQ 12,912 mg.L⁻¹. Os resultados obtidos demonstraram a potencialidade do uso da casca do Baru como adsorvente natural para íons cobre em solução, abrindo prerrogativas futuras para a expansão e melhoramento do método.

Palavras-chave: Validação, Adsorção, Baru (*Dipteryx alata*), Isotermas.

ABSTRACT

This study developed a new analytical method using Molecular Absorption Spectroscopy (MAS) to track the ion cover in adsorption solution per peel (mesocarp) of Baru (*Dipteryx alata*). The adsorption study was conducted at different pH and contact time (kinetic), encountering 4.0 as the best pH for adsorption experimental conditions. The variation of contact time showed a pseudo-second-order adsorption kinetic behavior. The interpretation of the isotherms allowed to approach the Langmuir model with R^2 of 0.918 and to determine the maximum adsorption capacity ($q_{\text{máx}}$) as 11.481 mg.g⁻¹. The characterization of biomass by MAS in the Infrared (FT-IR) identified the possible functional groups belonging to protein, fatty acids and lipids, while thermal analysis (TG-DSC) showed a greater removal of inorganic matter by the biomass washed with water. The method underwent analytical validation, being classified as specific, sensitive, linear, robust, precise and accurate, with LD (limit of detection) and LQ (limit of quantification) equal to 3.873 and 12.912 mg.L⁻¹, respectively. The results obtained demonstrated the potential use of mesocarp Baru as a natural adsorbent for copper ions in solution, opening power for future expansion and improvement of the method.

Keywords: Validation, Adsorption, Baru (*Dipteryx alata*), Isotherms.

INTRODUÇÃO

A poluição de recursos naturais tem sido um dos principais problemas ambientais na sociedade atual, principalmente no tocante à questão hídrica. Essa poluição ocorre devido à crescente urbanização e industrialização das cidades (BOAS *et al.*, 2012), buscando um rápido progresso e obtendo cada vez mais lucros, sem dar a verdadeira atenção ao meio ambiente.

Uma das espécies químicas que se destaca quanto à sua toxicidade e como fontes poluidoras são os metais pesados, os quais apresentam o poder de bioacumulação bem como não podem ser degradados naturalmente ao decorrer do tempo (BRASIL *et al.*, 2007). Dentre esses metais pesados, na forma de íons metálicos, podem-se destacar os íons cádmio (Cd^{2+}), mercúrio (Hg^{2+}), cromo (Cr^{3+}), zinco (Zn^{2+}) e os íons cobre (Cu^{2+}).

O excesso do íon cobre no corpo humano pode causar vários danos à saúde, desde uma dermatite de contato, vômitos e problemas gastrointestinais a danos ao fígado e aos rins. Como o cobre pode sofrer bioacumulação, traz um sério risco cancerígeno e mutagênico (BOAS *et al.*, 2012).

O limite máximo de concentração de íons cobre em um corpo hídrico segundo a resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) de 2011 é de $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$ (ou 1,0 ppm). Isso significa que em concentrações maiores que esse limite, a fonte poluidora, que pode ser um efluente, deve passar por um tratamento para atender as condições de ser lançado a um corpo receptor.

Os processos de tratamento, que contêm metais pesados como o cobre, envolvem conhecimentos físicos e químicos. Processos de tratamento químico dependem em suma da natureza do poluidor. São considerados como processos relativamente caros, pois trabalham com reagentes químicos, muitas das vezes com alto custo de produção. Existe ainda a questão de não haver um total controle sobre os produtos gerados a partir das reações químicas, o que podem originar outros resíduos ainda mais perigosos (CALFA; TOREM, 2007).

Os processos de tratamento físicos, em geral, são tidos como procedimentos mais simples, envolvendo, por exemplo, processos como separação de fases para remoção de material sólido; transição de uma fase física a

outra; utilização de membranas seletivas às espécies tóxicas; e extração em fase sólida, utilizando adsorventes capazes de reter as espécies mais tóxicas (BRASIL *et al.*, 2007).

Alguns métodos convencionais, como a ozonização, a floculação, a precipitação, a filtração e a redução, são empregados para promover a remoção de espécies poluidoras. No entanto, a eficácia usual de métodos convencionais passa a ser questionada devido às suas restrições em relação aos metais pesados. Quando em concentrações de $1,0$ a $100,0 \text{ mg.L}^{-1}$, os métodos convencionais de tratamento para metais pesados possuem desvantagens que podem variar da remoção incompleta dos metais a geração de produtos mais tóxicos do que os iniciais (SOUZA *et al.*, 2008).

Desta forma, trabalhos voltados a processos de extração por adsorção em fase sólida vêm sendo estudados, podendo substituir os métodos convencionais de acordo com os resultados obtidos (CALFA; TOREM, 2007; MOSQUETTA, 2014).

O processo de extração por adsorção em fase sólida se baseia no fenômeno de adsorção, que consiste em passar a espécie poluidora por um meio granular, cujo meio irá reter as espécies tóxicas por quelação, troca iônica ou microprecipitação na superfície do adsorvente. Este tipo de tratamento é um dos mais sustentáveis ambientalmente se comparado aos tratamentos químicos, já que se trata de um meio sólido que pode ser regenerado.

Por motivos como esses tem aumentado a busca por adsorventes mais viáveis economicamente e socialmente. Uma alternativa que vem sendo estudada é o uso de biomassas para processos de bioadsorção que podem ser obtidas de resíduos agroindustriais (GORGULHO *et al.*, 2010; BOAS *et al.*, 2012; AMORIM *et al.*, 2016).

1.1. Os processos de bioadsorção

A bioadsorção é um processo de adsorção e absorção que ocorre entre a biomassa e a espécie química de interesse por meio de interações intermoleculares. Destacam-se os mecanismos como quelação e troca iônica. Nesse processo a biomassa pode ser regenerada, considerando-se assim um processo reversível, independente da energia do metabolismo (BURATTO *et al.*, 2012).

A biomassa utilizada pode ser tanto viva quanto morta, sendo que as biomassas mais empregadas nesse processo em estudos no Brasil são de origem agrícola, fúngica e bacteriológica (MÓDENES *et al.*, 2013).

A biossorção se torna dependente de fatores como propriedades químicas do metal, condições físico-químicas do meio externo e as propriedades químicas do biossorvente (BURATTO *et al.*, 2012).

A busca por compreender melhor os mecanismos de retenção dos metais em biomassas passa por variáveis representativas como o pH, a descrição dos modelos de isothermas, estudos cinéticos e estudos de caracterização da biomassa como a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e de Transmissão (MET), medições de potencial zeta e obtenções de espectros de infravermelho (IV) (CALFA; TOREM, 2007).

O estudo do pH procura estabelecer uma faixa em que se obtém a maior remoção de metais pesados pela biomassa. A camada externa da biomassa onde se acumula os íons metálicos também é motivo de estudo. Essa vai depender do tipo de biossorvente utilizado, sua natureza e suas propriedades (CALFA; TOREM, 2007).

A análise quantitativa do processo de biossorção pode ser feita por intermédio dos modelos de isothermas de adsorção. Isso se deve ao fato dos princípios de termodinâmica reger os equilíbrios de fases estabelecidos entre a fase líquida dos íons metálicos e a fase sólida constituída pelo biossorvente. Os modelos de isothermas permitem quantificar o metal adsorvido por unidade de massa do adsorvente, assim como a concentração do metal em solução de equilíbrio em uma temperatura constante. Os modelos mais utilizados, que são amplamente aceitos para este tipo de análise, são os de Langmuir e Freundlich (BURATTO *et al.*, 2012).

É crescente então, o estudo do uso de processos de adsorção para a remoção de metais por meio da utilização de adsorventes de origem natural ou de resíduos agroindustriais como casca de nozes, coco verde e casca de banana (BRASIL *et al.*, 2007; SALVADOR *et al.*, 2009; CRUZ *et al.*, 2009).

Um exemplo que pode ser citado é a farinha da casca da banana utilizada para adsorver metais pesados. Levando em consideração o fato de ser um resíduo

agroindustrial descartado em grande volume, barato e de fácil acesso (CRUZ *et al.*, 2009). Essa biomassa foi utilizada para estudos de biossorção de metais como Cu, Zn, Cd e Pb. Os resultados obtidos foram de uma capacidade máxima de remoção ($q_{\text{máx}}$) de Cu de $9,05 \text{ mg.g}^{-1}$ em um processo de contato de 10 minutos em um pH de 5,0 com isothermas seguindo o modelo de Langmuir (CRUZ *et al.*, 2009).

A casca de arroz é outro biossorvente com um potencial destacado para remoção de íons metálicos em meio aquoso. Subproduto agroindustrial, a casca de arroz apresentou resultados favoráveis para a remoção de metais. Em um estudo da aplicação da biomassa para a remoção de íons Cu^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} contidos em efluente (comum a indústrias de beneficiamento da microrregião das vertentes do estado de Minas Gerais), Gorgulho *et al.* (2010) obtiveram como resultado que a eficiência da biossorção é afetada pela competição entre os íons. O biossorvente casca de arroz mostrou-se mais eficaz na remoção de íons Cu^{2+} e Al^{3+} caracterizados pela maior tendência à hidrólise, sendo que para esses íons a biomassa apresentou um comportamento cinético de pseudosegunda ordem.

O estudo da otimização do processo de biossorção de íons Cu (II) utilizando a casca de nozes pecã como biossorvente, um subproduto de cor avermelhada intensa de degradação difícil proveniente da nogueira-pecã (árvore presente em plantações extensas das regiões sul e sudeste do Brasil), apresentou resultados como um $q_{\text{máx}}$ de $20,0 \text{ mg.g}^{-1}$ de biossorvente em condições experimentais de 2,5 h de tempo de contato, pH 6,0 com a utilização de 30,0 mg da biomassa (BRASIL *et al.*, 2007). Além disso, os autores concluíram, após o planejamento estatístico, que os fatores mais importantes de influência na absorção dos íons Cu (II) pela casca de nozes pecã são o pH, a concentração inicial da solução de Cu(II) e a própria interação entre o pH e a concentração inicial.

O resíduo proveniente do cultivo da macadâmia (mesocarpo e endocarpo) também foi motivo de estudo para a remoção de íons cobre. Nativa de florestas tropicais da Austrália, a macadâmia é ainda pouco conhecida no Brasil, mas sua demanda internacional aquece o interesse do consumo brasileiro. Os resultados obtidos na utilização dessa biomassa apresentaram um processo de biossorção considerado espontâneo mediante os valores

negativos da energia de Gibbs. O $q_{\text{máx}}$ obtido foi de 28,82 mg.g⁻¹ de biomassa para o mesocarpo tratado com NaOH, adequando-se melhor com o modelo de isoterma de Langmuir. Os resíduos tratados quimicamente com ácido cítrico seguiram o modelo de Freundlich. O bioissorvente ainda demonstrou um comportamento cinético de pseudosegunda ordem (BOAS *et al.*, 2012).

As biomassas não se restringem apenas a subprodutos agroindustriais. Existe também o uso de biomassas originárias de outros segmentos, como os fungos. Um exemplo é a utilização de fungos zoospóricos para bioissorção de íons cobre, manganês e cádmio. Por meio de determinações dos índices $q_{\text{máx}}$ (mg de metal adsorvido por g de biomassa) e “R” (remoção percentual), os resultados se mostraram compatíveis ou superiores para bioissorção de íons cobre em relação a outras biomassas de mesma origem como a levedura *Saccharomyces cerevisiae* (SOUZA *et al.*, 2008). Os autores apontam que o melhor desempenho bioissorativo para os íons cobre foi obtido pela *Saprolegnia subterrânea* SPC 1244 e *Saprolegnia subterrânea* SPC 1431 com valores de $q_{\text{máx}}$ de 7,48 e 6,47 mg.g⁻¹ respectivamente; sendo os melhores R obtidos pelas mesmas espécies, com a *S. subterrânea* SPC 1244 apresentando 49,03% e *S. subterrânea* SPC 1431 46,11% (SOUZA *et al.*, 2008).

Ainda sobre biomassas de origem fúngica, um estudo com o fungo *Pleurotus ostreatus* utilizando um planejamento fatorial de 2³ apresentou resultados como uma remoção de 86,01% de íons Cu (II) em solução, permitindo verificar o tempo máximo para a bioissorção de 5 minutos seguindo o modelo de isoterma de Langmuir com saturação máxima de 380,30 mg.g⁻¹ (BURATTO *et al.*, 2012).

A vasta flora brasileira apresenta inúmeros exemplos de biomassa para adsorção de metais pesados. O cerrado é um exemplo de bioma brasileiro que apresenta várias espécies endêmicas que podem ser estudadas e utilizadas para esse fim. Além do que é importante ressaltar estudos sobre a bioissorção de outras espécies de metais pesados que possam ser alvos do mesmo estudo, como o Pb e o Cd.

Um estudo sobre a bioissorção de Pb (II) utilizando o pequi como biomassa alcançou resultados como a definição de um pH ótimo de 7,0 para o processo, uso de 50 mg de biomassa, 15,0 mL da solução aquosa contendo o íon

metálico em um tempo de contato de 30 minutos. O $q_{\text{máx}}$ encontrado foi de 35,52 mg.g⁻¹, sendo o modelo de isoterma de Langmuir aproximado para o processo (AMORIM *et al.*, 2016).

O bolo de rabanete é outro subproduto agroindustrial empregado para estudos de bioissorção. Ribeiro *et al.* (2012) revelaram que a bioissorção de íons de Cd(II) pelo bolo de rabanete modificado com NaOH e ácido cítrico combinados apresentou um $q_{\text{máx}}$ de 64,10 mg.g⁻¹, sendo que para a biomassa modificada apenas com o ácido foi observado um $q_{\text{máx}}$ de 58,5 mg.g⁻¹. Analisadas as isotermas segundo os modelos de Freundlich e Langmuir, o processo de bioissorção do bolo de rabanete para íons de Cd(II) se aproximou mais do modelo de Langmuir.

Todos esses estudos mostram que existem diferentes possibilidades de usos de biomassas e diversos fatores que podem afetar o processo de bioissorção. A busca de um sinergismo de todas essas variáveis visa contribuir para um processo de bioissorção cada vez mais eficiente e acessível aos tratamentos de efluentes. Desse modo, estudos a respeito de diferentes biomassas devem ser compatíveis a essas prerrogativas.

1.2. O bioissorvente

O Brasil é um país que possui uma grande biodiversidade. Através de seus grandes biomas como mata atlântica, região amazônica, caatinga e cerrado, o país possui enorme potencial quanto ao desenvolvimento técnico-científico ligado a essa riqueza nacional. Então é de se esperar que aconteça uma grande variedade de biomassas provenientes de origem agrícola, fúngica e bacteriológica no solo brasileiro. Entre essas biomassas, a casca do baru surge como uma alternativa para o estudo de adsorção de íons de cobre em solução.

O baru ou Baruzeiro é conhecido por vários nomes como: cumaru, baru, castanha de burro, baruzeiro, barujó, coco-feijão, pau-cumaru, de acordo com a região brasileira onde é encontrado (Figura 1). Cientificamente, a espécie baru é denominada como *Dipteryx alata* vogel, que é pertencente à família leguminosae, reconhecida como uma espécie vegetal arbórea bastante produtiva do bioma cerrado (VERA; SOUZA, 2009).

Figura 1. Baruzeiro localizado na Universidade Federal do Tocantins – Campus de Gurupi.

O baru é encontrado em áreas que predominam os cerradões ou matas secas, distribuindo-se esparsamente entre os estados do Tocantins, Goiás, Mato Grosso do Sul e no leste e sul do estado do Mato Grosso. Há ocorrências nos estados do Amazonas, Bahia, Maranhão, São Paulo e o Distrito Federal (ARAKAKI *et al.*, 2009).

Cada árvore pode apresentar de 1000 a 3000 frutos (ARAKAKI *et al.*, 2009). O fruto é um legume drupáceo que pesa em geral 32,2 g de massa de cor marrom clara (Figura 2). A floração e frutificação ocorrem na estação chuvosa, porém, o fruto permanece maduro pela estação seca servindo de alimento para o gado. Em média, a amêndoa apresenta peso de 4,2% do fruto. O mesocarpo tem polpa fibrosa e seca e o endocarpo lenhoso protege apenas uma semente (VERA; SOUZA, 2009).

A árvore possui vários usos, desde seu fruto até o tronco. O fruto do Barueiro é muito apreciado por causa da amêndoa, que quando torrada é utilizada nas confecções de pães, rapaduras, paçoquinhas, bolos, farinhas. Além disso, existe a extração do óleo da amêndoa de excelente qualidade que possui propriedades medicinais. O tronco possui uma madeira de alta densidade, compacta e com alta durabilidade. Existente em muitas áreas de pastagem, a espécie serve para recuperação de áreas degradadas e a árvore de porte mediano fornece sombra para o gado (VERA; SOUZA, 2009).

Figura 2. O fruto baru.

Quanto ao uso medicinal da planta, o uso popular garante à árvore propriedades antirreumática, tônica e de regulador menstrual (SOUZA; FELFILI, 2006). Ainda na cultura popular, cogita-se a propriedade afrodisíaca da amêndoa do Baru.

O uso do baru como planta medicinal não tem ainda seus efeitos estudados cientificamente. O que se tem descrito na literatura é sua atividade bloqueadora contra o veneno da cobra conhecida como Jaracuçu. Quatro subestratos retirados da casca do baru foram analisados e determinados sua eficiência protetiva contra o bloqueio neuromuscular causado por *Bothrops jaracussu*. A avaliação dessa eficiência apresentou como resultado o isolamento de 4 tripernóides do tipo lupano, 9 isoflavonóides, 3 compostos fenólicos, 1 chalcona e 1 aurone (PUEBLA *et al.*, 2010).

A parte mais utilizada para fins medicinais é a casca da árvore, apesar de existir trabalhos desenvolvidos sobre essas propriedades biológicas em relação à polpa do fruto, ainda há poucos relatos descritos na literatura. Um estudo fitoquímico sobre a polpa do fruto revelou a presença em consideráveis valores de alcalóides, taninos, flavonóides, glicosídeos cardiotônicos, saponinas e antraquinonas em baixas concentrações. Essas substâncias são originadas do metabólito secundário da planta, secretadas em prol da defesa ou atração da mesma, possuindo um valor de atividade biológica importante para ciência. A presença de taninos e flavonóides na polpa do fruto baru, por exemplo, direcionaram um estudo para avaliações de atividades antiparasitárias inicialmente, porém houve um redirecionamento para atividade antioxidante dado o seu alto conteúdo de fenólico total elevado, de 568 mg EAG/100g de extrato, quando comparado a espécies como acerola (174 a 375 EAG/100g) e maçã (118 mg EAG/100g), culminando em uma excelente atividade antioxidante com IC50 igual a

0,082 µg/ml semelhante à obtida para vitamina C (SANCHEZ, 2014).

O Baru pode apresentar outro valor que não seja associado a propriedades medicinais ou nutricionais. Por ser uma espécie endêmica do cerrado (SANOS *et al.*, 2004) sua disponibilidade pode ser fator considerável para estudos de bioissorção. A casca (mesocarpo) utilizada para fins alimentícios pode se constituir em um potencial adsorvente. Para a elucidação de um processo de bioissorção os vários métodos analíticos tornam-se os meios cabíveis para este tipo de estudo.

Os métodos analíticos que englobam o estudo de bioissorção são baseados particularmente na espectrofotometria de absorção atômica (LOPES, 2009; MOSQUETTA, 2010; GOMES, 2015). Ainda não há relatos de uso de métodos analíticos que utilizam espectroscopia de absorção molecular na região do UV-vis (EAM UV-Vis).

A EAM UV-Vis é uma técnica muito utilizada em laboratórios analíticos para a quantificação direta de pequenas moléculas orgânicas e inorgânicas, macromoléculas como proteínas e ácidos nucleicos. A ampla aplicação da técnica está centrada no fato de ser uma técnica espectroscópica quantitativa apresentando baixo custo operacional, fácil utilização e produção de resultados de interpretação simples (GALO; COLOMBO, 2009).

O desenvolvimento de um método analítico que utilizasse a espectroscopia de absorção molecular para aplicação a um estudo de bioissorção abriria um precedente para o progresso do conhecimento na área, tornando-se uma alternativa para a realização de outros trabalhos dado sua acessibilidade.

A aplicação de um novo método para um determinado estudo ou mesmo a adaptação ou implantação de um método conhecido torna necessário sua validação. A validação de um método seria um processo de avaliação que estime essa eficiência na rotina do laboratório por meio de parâmetros como especificidade, linearidade, faixa de trabalho, exatidão, precisão, robustez, limite de quantificação e limite de detecção. (BRITO *et al.*, 2003).

Diante disso, o objetivo desse trabalho foi desenvolver e validar um método analítico que utiliza a espectroscopia de absorção molecular para avaliar o potencial de bioissorção de íons cobre (II) em solução pela casca (epicarpo e

mesocarpo) do baru (*Dipteryx alata* Vog.).

PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Coleta e preparação da biomassa

A coleta do Baru foi feita de um Baruzeiro localizado na Universidade Federal do Tocantins – Campus de Gurupi (11°44'49,7"S 49°02'56,8"W). Os frutos passaram por uma rápida limpeza e então a casca foi retirada manualmente e deixada para secar naturalmente ao sol. O processo de secagem perdurou por duas semanas.

As cascas secas foram pré-moídas em um moinho da marca Tecnocal Equipamentos Laboratoriais/Modelo TE – 680. A segunda moagem se deu no moinho de facas para se obter uma granulometria menor (Marca Solab/Modelo SL – 30). Depois da moagem, a biomassa foi lavada seis vezes com água destilada, em volume médio de 2 litros, até que o filtrado se tornasse límpido, a qual demorou duas semanas. Posteriormente, foi feita uma secagem natural por dois dias sendo a biomassa moída novamente em moinho de facas. Realizou-se então, o peneiramento da biomassa utilizando peneiras granulométricas que forneceram três frações (f) diferentes: $f < 250 \mu\text{m}$, $250 \mu\text{m} < f < 500 \mu\text{m}$ e $f > 500 \mu\text{m}$.

2.2. Caracterização da biomassa

A caracterização da biomassa foi feita por meio de Espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho (FTIR), marca Thermo Scientific, modelo iS 10 e Análise termogravimétrica, marca Mettler e modelo TG/DSC 1. Utilizou-se a fração de menor granulometria, $f < 250 \mu\text{m}$ e amostras do baru bruto (sem lavagem) e baru lavado. Os espectros de FTIR foram obtidos pela técnica de ATR com cristal de germânio, na faixa de $600 \text{ a } 4000 \text{ cm}^{-1}$, 32 varreduras por espectro e resolução de 4 cm^{-1} . As curvas TG/DSC foram feitas com razão de aquecimento de $20^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$, entre temperatura de $30\text{-}1000^\circ\text{C}$, em atmosfera dinâmica de ar com vazão de $100 \text{ mL}.\text{min}^{-1}$, massa da amostra de 10,1148 mg e 10,0840 mg de baru bruto e baru lavado, respectivamente.

2.3. Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção relaciona a capacidade de adsorção do adsorvente (q_e) com

a concentração do adsorvato em equilíbrio (C_f) em uma temperatura constante (MELO *et al.*, 2014).

$$q = K_f \cdot C_f^{1/n} \quad (\text{Eq. 4})$$

A quantidade metal adsorvido em mg por g de adsorvente pode ser obtido por meio da seguinte equação (1):

$$q = \frac{(C_i - C_f)V}{m} \quad (\text{Eq. 1})$$

Em que:

q = capacidade de adsorção

C_i = concentração inicial do adsorvato

C_f = concentração do adsorvato no equilíbrio

V = volume da solução

m = massa do adsorvente

Os modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich são comumente usados para processos de bioadsorção, pois permitem a determinação da capacidade máxima de adsorção assim como a descrição do comportamento de dados experimentais (CALFA; TOREM, 2007).

Os tratamentos matemáticos dos modelos permitem a obtenção das seguintes equações (2):

Modelo de Langmuir

$$q = \frac{q_{\text{máx}} K_{\text{ads}} C_f}{1 + K_{\text{ads}} C_f} \quad (\text{Eq. 2})$$

Em que:

q = capacidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente (mg/g)

$q_{\text{máx}}$ = capacidade máxima de adsorção (mg/g)

K_{ads} = constante de interação adsorvato/adsorvente (L/mg)

C_f = Concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L)

Depois da linearização, tem-se:

$$\frac{C_f}{q} = \frac{1}{q_{\text{máx}} K_{\text{ads}}} + \frac{C_f}{q_{\text{máx}}} \quad (\text{Eq. 3})$$

Modelo de Freundlich

Em que:

q = capacidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente (mg/g)

C_f = Concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L)

$1/n$ = constante relacionada à heterogeneidade da superfície

K_f = constante de capacidade de adsorção de Freundlich (mg/g)

Linearizando tem se:

$$\log q = \log K_f + 1/n \log C_f \quad (\text{Eq. 5})$$

Para construção das isotermas utilizou-se soluções de sulfato de cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) da marca Synth com as seguintes concentrações: 5 ppm, 10 ppm, 15 ppm, 30 ppm, 50 ppm, 100 ppm e 200 ppm. O volume utilizado foi de 100 mL de solução para 0,2000 g de biomassa ($f < 250 \mu\text{m}$) com o tempo de contato de 30 minutos em agitação de 185 rpm em mesa agitadora orbital modelo BF2 MAOR 200 da Biofoco Equipamentos para Laboratórios. Após o contato, filtrou-se todas as soluções em papel de filtro comum e uma alíquota de 40 mL do filtrado foi transferida para um balão volumétrico de 50 mL e adicionado 5 mL de solução de amônia 2,0 mol/L. A concentração de íons cobre em solução foi determinada por meio do espectrofotômetro UV-Vis, modelo T60 da PG Instruments, utilizando-se cubetas de quartzo de 1 cm no comprimento de onda de 605 nm para análise de absorbância.

2.4. Cinética de adsorção

O tempo de contato é um parâmetro que indica o comportamento cinético da adsorção. Existem vários modelos cinéticos lineares para examinar este comportamento. Os modelos mais empregados são o de pseudoprimeira ordem e de pseudosegunda ordem (VIDAL *et al.*, 2014).

A equação que corresponde ao comportamento de pseudoprimeira ordem é:

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

Em que:

K_1 = constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem (min^{-1})

q_e = quantidade de metal sorvido no equilíbrio (mg/g)

q_t = quantidade de metal sorvido no tempo (mg/g)

Após o tratamento para linearização, a equação se torna:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1 t}{2,303} \quad (\text{Eq. 7})$$

Para o comportamento cinético de pseudosegunda ordem tem-se que:

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

Em que:

K_2 = constante da taxa de adsorção de pseudosegunda ordem (g/mg.min)

q_e = quantidade de metal sorvido no equilíbrio (mg/g)

q_t = quantidade de metal sorvido no tempo (mg/g)

Linearizando, tem-se:

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

No estudo de cinética analisou-se a variável tempo de contato, utilizando-se 0,2000 g de biomassa da menor granulometria, $f < 250 \mu\text{m}$, com soluções de concentração de 50 ppm de íons cobre (II). A variação no tempo de contato seguiu a ordem de 2h e 30 min, 2h, 1h e 30 min, 1h, 45 min, 30 min, 15 min, 10 min, 5 min e 1 min. Todas as soluções utilizadas continham 100 mL e permaneceram em contato com a biomassa sob agitação de 200 rpm. Após o tempo de contato, filtraram-se as soluções em papel de filtro comum e retiraram-se alíquotas de 40 mL do filtrado que foram transferidas a um balão de 50 mL para complexação com uma solução de amônia 2,0 mL, adicionando-se 5 mL. As leituras das absorbâncias foram feitas em comprimento de 605 nm.

2.5. Efeito da Acidez

Para o estudo do efeito do pH fixou-se a concentração das soluções de íons de cobre em 50 ppm. A quantidade de biomassa foi de 0,2000 g da menor granulometria, o tempo de contato de 30 minutos, variando-se o pH nos valores de 1, 2, 3, 4 e 5 com auxílio de soluções de ácido nítrico (HNO_3) e hidróxido de sódio (NaOH). As leituras foram feitas em um medidor de pH marca Instrutherm e modelo pH-1900.

2.6. Validação do método espectrofotométrico

2.6.1 Especificidade/seletividade

A especificidade ou também seletividade do método analítico diz respeito a capacidade do processo de responder de maneira específica ao analito, o objeto da análise. Nesse parâmetro é importante que não se observe sinais interferentes, ou seja, a matriz da amostra não pode comprometer de maneira significativa o próprio sinal do objeto da análise (INMETRO, 2003).

Para a análise de especificidade foram realizadas três varreduras de absorbância nos comprimentos de onda de 400 nm a 780 nm no espectrofotômetro UV-Vis, modelo T60 da PG Instruments, utilizando-se cubetas de quartzo de 1 cm. As três soluções de leitura foram feitas em volumes de 100 mL: uma solução de concentração molar de 50 ppm do complexo $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, uma solução de 5 mL de amônia 2,0 mol.L^{-1} e uma solução feita do filtrado, resultado do contato de 0,2 g de biomassa com água destilada por 30 minutos em agitação.

2.6.2 Linearidade e faixa

A linearidade é o parâmetro que estabelece a relação de dependência entre a resposta medida e a concentração real do analito. É formulada na forma da expressão matemática descrita a seguir que possibilita calcular a concentração do analito a ser determinada em uma amostra real (INMETRO, 2003):

$$y = a + bx \quad (\text{Eq. 10})$$

y = resposta medida (absorbância, altura ou área do pico, etc.);

x = concentração;

a = interseção com o eixo y, quando x = 0;

b = inclinação da curva analítica = sensibilidade.

Para a linearidade e faixa foram feitas três curvas de 7 pontos, compreendendo as seguintes concentrações de íons cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$): 5 ppm, 10 ppm, 15 ppm, 30 ppm, 50 ppm, 100 ppm e 200 ppm complexados com 5 mL de solução de amônia a $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$, sendo a solução branca as mesmas condições sem o analito. As absorbâncias foram determinadas por meio do espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda de 605 nm. As curvas foram realizadas no mesmo dia.

2.6.3 Sensibilidade

O parâmetro sensibilidade foi obtido por tratamento matemático a partir da média do coeficiente angular das curvas de calibração.

2.6.4 Precisão

Segundo a ANVISA, RE 899 de 29/05/2003, a precisão é a avaliação da proximidade dos resultados obtidos em uma série de medidas de uma amostragem múltipla de uma mesma amostra. Como níveis desse parâmetro foram avaliados: a precisão intradia ou também repetibilidade, referente à concordância de resultados obtidos em curto período de tempo e a precisão interdía ou precisão intermediária, no qual se varia o analista, instrumento ou dias e envolve a reprodutibilidade. A precisão pode ser descrita por meio do Desvio Padrão Relativo (DPR) segundo a fórmula a seguir:

$$\text{DPR} = \frac{DP}{CMD} \times 100 \quad (\text{Eq. 11})$$

$$\text{DPA} = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (\text{Eq. 12})$$

DPA = desvio-padrão amostral;

CMD = concentração média determinada

A precisão foi avaliada por repetição (intradia) e por reprodução (interdia). Na análise intradia foi feita uma solução de 50 ppm de íons cobre (II) complexada com 5 mL de solução de amônia para um volume final de 50 mL. As

leituras de absorbância foram realizadas no comprimento de onda de 605 nm nos períodos da manhã, da tarde e da noite, com intervalos de tempos iguais entre as três medidas. Na avaliação interdía, as leituras da mesma solução foram feitas em três dias consecutivos no período da tarde e no mesmo horário. A precisão foi obtida a partir do cálculo do desvio padrão relativo.

2.6.5 Exatidão

A exatidão é o parâmetro estabelecido para a validação de método que relaciona a proximidade dos valores obtidos pelo método e seus valores reais (ANVISA, 2003). Esse parâmetro pode ser expresso numericamente por meio da tendência ou recuperação analítica definida como:

$$\frac{\text{Valor}_{\text{observado}}}{\text{Valor}_{\text{esperado}}} \times 100 \quad (\text{Eq. 13})$$

A exatidão foi analisada pelo teste de recuperação. Preparou-se três soluções de íons cobre complexadas com a solução de amônia $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de concentrações de 30 ppm, 50 ppm e 100 ppm para um volume final de 50 mL. O processo foi repetido três vezes ao longo de um único dia, realizando-se a leitura das absorbâncias no espectrofotômetro no comprimento de 605 nm. A exatidão foi expressa em porcentagem de recuperação e com o uso do desvio padrão relativo.

2.6.6 Limite de detecção e de quantificação

O limite de detecção (LD) é o parâmetro que avalia a menor quantidade do analito presente em uma amostra que pode ser detectado, mas não necessariamente quantificado, sob as condições experimentais (ANVISA, 2003). O LD foi determinado a partir da equação abaixo, usando os dados de três curvas analíticas.

$$\text{LD} = \frac{\text{DPa} \times 3}{IC} \quad (\text{Eq. 14})$$

Em que:

DPa = desvio padrão do intercepto com eixo y de no mínimo 3 curvas de calibrações;

IC = inclinação da curva de calibração

O limite de quantificação (LQ) é o parâmetro que identifica a menor quantidade do analito em uma amostra que pode ser determinada com precisão e exatidão aceitáveis sob as condições experimentais estabelecidas (ANVISA, 2003). O LQ foi determinado a partir de uma equação a seguir, também usando os dados de três curvas analíticas.

$$LQ = \frac{DPa \times 10}{IC} \quad (\text{Eq. 15})$$

2.6.7 Robustez

Para a avaliação da robustez foi considerado três fatores externos que são representativos de uma análise espectrofotométrica:

- Variação do comprimento de onda – em que as leituras de absorbância foram realizadas nos comprimentos de onda de 603 nm, 605 nm e 607 nm, com a solução de concentração de 50 ppm de íons cobre complexados com amônia 2,0 mol.L⁻¹.
- Variação do pH – em que as leituras de absorbâncias foram realizadas depois do contato de 0,2000 g de biomassa da fração de menor granulometria ($f < 250 \mu\text{m}$), durante 30 minutos com soluções de 50 ppm de íons cobre em pH 1, 1,5 e 2.
- Variação da granulometria da biomassa – em que as leituras de absorbâncias da solução de 50 ppm de íons cobre foram feitas após o contato com 0,2000 g de biomassa em diferentes frações: de menor granulometria ($f < 250 \mu\text{m}$), granulometria intermediária ($250 \mu\text{m} < f < 500 \mu\text{m}$) e de maior granulometria ($f > 500 \mu\text{m}$). Para esses três fatores de robustez, considerou-se o desvio padrão relativo como figura de mérito.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização da biomassa

Segundo Lopes e Fascio (2004), a espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) é uma técnica muito utilizada na caracterização de compostos orgânicos, como produtos naturais, que auxilia na identificação e

elucidação das possíveis estruturas químicas. Nos estudos de bioadsorção, o FT-IR tem sido utilizado para identificar grupos funcionais presentes na superfície do bioadsorvente que podem funcionar como centros de adsorção e absorção de íons metálicos (CALFA; TOREM, 2007). A Figura 3 apresenta os espectros de absorção molecular na região do infravermelho obtido para o barú bruto e para o barú lavado.

Em ambos os espectros é possível observar uma banda de absorção entre as regiões de 3400-3150 cm⁻¹, que pode ser atribuída aos estiramentos hidroxílicos (O-H) e amínicos (N-H). A banda em 3150-2800 cm⁻¹ pode ser atribuída ao estiramento assimétrico e simétrico da ligação C-H de grupos metilenos CH₂. Observa-se também uma banda em 1450 cm⁻¹ e outra em 2900 cm⁻¹ que podem ser atribuídas respectivamente aos estiramentos C-N e C-H. A absorção em 1050 cm⁻¹ pode ser atribuída a um estiramento da ligação C-O e na região de 1750-1400 cm⁻¹, a banda sobreposta presente corresponde ao estiramento do grupo carbonílico C=O.

A diferença entre um espectro e outro está somente na intensidade dos sinais, pois os sinais observados são correspondentes podendo ser atribuídos à presença de proteínas, ácidos graxos, lipídeos e carboidratos no mesocarpo (VALILLO *et al.*, 1990).

A análise termogravimétrica (TGA) é uma das técnicas termoanalíticas utilizadas para decomposição, desidratação e oxidação da matéria que em função de um programa de temperatura se acompanha o ganho ou a perda de massa de uma dada amostra (DENARI; CAVALHEIRO, 2012). As curvas apresentadas como resultados da TGA e DSC para o mesocarpo do barú bruto e do barú lavado com água são mostradas nas Figuras 4 e 5.

A curva de TGA-DSC para o mesocarpo do barú bruto apontou uma primeira perda mássica (8,19%) entre 80 °C e 140 °C, caracterizada por um evento endotérmico, pode ser atribuída à desidratação da amostra decorrente de qualquer água absorvida. Nas temperaturas de 140°C a 560°C foi observada uma segunda perda de massa (95,13%), atribuída à oxidação da matéria orgânica por um processo exotérmico. O resíduo formado de apenas 4,869% mostra que barú apresenta baixa quantidade de compostos inorgânicos.

Para o mesocarpo do barú lavado com

água, o processo de desidratação é observado entre as temperaturas 90° a 230°C como um evento endotérmico. A maior porcentagem de água perdida (14,77%) corrobora com o processo de lavagem e a maior absorção de água pela biomassa. A oxidação da matéria orgânica acontece entre 230°C e 630°C em um processo exotérmico, com uma perda de 99,05% de massa, gerando menos de 1% de resíduo inorgânico.

Comparando os dois resultados, observa-se que a lavagem foi efetiva na remoção de material inorgânico, pois no barú bruto o resíduo foi 4,869% e no barú lavado esse valor caiu para 0,9470 %. Essa retirada de material inorgânico colabora para minimizar a interferência durante o estudo da bioabsorção.

3.2. Validação método espectrofotométrico

3.2.1 Especificidade/seletividade

O resultado da seletividade do método de espectrofotométrico de absorção molecular na região do visível para o complexo $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, para a amônia e para o filtrado da biomassa é apresentado na Figura 6.

Figura 6. Espectro de absorção molecular na região do visível para o complexo $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, o agente complexante NH_3 e o filtrado do contato entre a biomassa e a água.

A varredura feita na região de 400 nm e 780nm para o analito e os possíveis interferentes do método espectrofotométrico resultou nos três diferentes espectros de absorção. De acordo com os espectros, observa-se que o método analítico desenvolvido é específico para o complexo $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ porque não se observou nenhum valor de absorvância significativo dos interferentes. Tais resultados mostram que o

analito e as interferências presentes não possuem o mesmo comprimento de onda de máxima (Filtrado em 410nm e o complexo em 605nm) absorção, não comprometendo a resposta do objeto da análise.

3.2.2 Linearidade e faixa

A faixa de trabalho é o conjunto de concentrações de amostra para a construção da curva analítica. A faixa de concentração escolhida leva em consideração os diversos estudos de isotermas de bioabsorção já descritas na literatura (BRASIL *et al.*, 2007; GORGULHO *et al.*, 2012). O método é considerado linear de acordo com o valor do coeficiente de correlação (r) de 0,9998 obtido, observando-se que quanto mais próximo de 1 mais linear se encontra a faixa de trabalho. Tal resultado mostra que a relação de dependência entre a resposta medida e a concentração real do analito é maior. Os resultados para linearidade e faixa são apresentados na Tabela 1:

Tabela 1. Dados referentes à linearidade do método.

Parâmetros	Resultados
Faixa de linearidade	5-200 mg.L ⁻¹
Equação: $y = a + bx$	$y = 7,7472 \times 10^{-4}x - 2,8528 \times 10^{-3}$
Inclinação (b) = sensibilidade	$7,7472 \times 10^{-4}$
Coeficiente de correlação (r)	0,9998

Em termos de sensibilidade, em que “o método é mais sensível quando pequenas variações de concentração resultam em maior variação na resposta, ou seja, maior inclinação (coeficiente angular)” (INMETRO, 2003), o valor encontrado para a inclinação foi de $7,7472 \times 10^{-4}$. Observando esta orientação, o método desenvolvido pode ser considerado sensível.

3.2.3 Precisão

Os resultados para a precisão intradia (repetibilidade) e interdia (reprodutibilidade) são apresentados, respectivamente nas Tabelas 2 e 3:

Tabela 2. Resultados da análise intradia (repetibilidade).

Solução amostra (50 mg/L)	Absorbância	Concentração final
Manhã	0,038	52,732 mg.L ⁻¹
Tarde	0,037	51,440 mg.L ⁻¹
Noite	0,039	54,023 mg.L ⁻¹
DPR		2,45%

Tabela 3. Resultados da análise interdia (reprodutibilidade).

Solução amostra (50 mg/L)	Absorbância	Concentração final
Dia 1	0,037	51,441 mg.L ⁻¹
Dia 2	0,038	52,732 mg.L ⁻¹
Dia 3	0,040	55,313 mg.L ⁻¹
DPR		3,71%

As tabelas 2 e 3 mostram que os DPR foram de 2,45% e 3,71% para a precisão intradia e interdia respectivamente. Tais valores indicam que o método é preciso por apresentar valores menores de 5% como estabelecidos pela ANVISA para métodos analíticos que trabalham com fármacos (ANVISA, 2003). Vale ressaltar que ainda não há uma orientação descrita na literatura para valores limites em relação a estudos de bioadsorção que nos permitem uma comparação.

3.2.4 Exatidão

Salienta-se que não existe nenhuma orientação quanto a valores limites de tendência ou recuperação para estudos de bioadsorção. Entretanto, segundo a ANVISA, RE 899 de 29/05/2003, o método desenvolvido é considerado exato por apresentar valores de recuperação entre 98 a 102% e com DPR abaixo de 5%. Os resultados para o parâmetro exatidão são apresentados na Tabela 4.

3.2.5 Limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ)

O Limite de Detecção (LD), que é o menor valor observado do analito e o Limite de Quantificação (LQ), que é o menor valor quantificado do analito determinado com precisão e exatidão foram determinados para 3,873 mg.L⁻¹ e 12,912 mg.L⁻¹ respectivamente.

O limite de detecção apresentado pelo método mostrou-se dentro do intervalo para estudos de bioadsorção, levando em consideração que a construção de isothermas requer concentrações a níveis bem baixos como descrito por Araújo e Sales (2015). Já o limite de quantificação exerce influência direta na faixa de trabalho do método analítico servindo como limite mínimo para a faixa. Observa-se, então, que a faixa de trabalho precisa iniciar em concentrações acima de 12,912 mg.L⁻¹ porque valores menores de concentrações não iriam trazer a precisão e exatidão requeridas para a quantificação no processo.

Os estudos de bioadsorção trabalham em geral com faixas que podem variar em intervalos de 1 a 1000 mg.L⁻¹. Um exemplo dessa variação pode ser da faixa de trabalho utilizada na adsorção competitiva de íons Cu, Al, Ni e Zn com a casca de arroz, em que o intervalo de concentração foi de 10, 30 e 70 mg.L⁻¹ (GORGULHO *et al.*, 2012). Outro exemplo de faixa de trabalho para estudos de bioadsorção é a utilizada para a adsorção de íons Cd pela biomassa baru (casca completa sem a sementes) que foi de 5 a 70 mg.L⁻¹ (ARAÚJO, SALES, 2015). Ainda existe a extensão das faixas de trabalhos por estudos como o da casca de nozes pecã para adsorção de Cu que utilizou uma faixa de 5 a 1000 mg.L⁻¹ (BRASIL *et al.*, 2007).

3.2.6 Robustez

A robustez é o parâmetro que mede a capacidade de resistência a pequenas variações nos parâmetros analíticos do método, demonstrando o nível de confiança frente a condições normais de uso (ANVISA, 2003). Os parâmetros selecionados foram o comprimento de onda, o pH e a granulometria do bioadsorvente. O método apresentou-se robusto frente a variações dos parâmetros selecionados considerando-se os DPR baixos. Os resultados são apresentados na Tabela 5.

3.3. Estudo da adsorção de íons cobre em casca (mesocarpo) de baru

O estudo da adsorção de íons cobre levou em consideração a validação do método espectrofotométrico e as condições obtidas para os parâmetros analíticos, sobretudo os parâmetros para análises quantitativas.

3.3.1 Isothermas de adsorção

As isotermas de adsorção obtidas pelo estudo de adsorção de íons Cobre em casca (mesocarpo) de baru são apresentadas na Figura 7.

Os resultados expressam um melhor ajuste para o modelo de isoterma de Langmuir devido aos valores de coeficientes de correlação linear encontrados. Para o modelo de Langmuir foi obtido um R^2 de 0,918 e para o modelo de Freundlich um R^2 de 0,7878. Os principais parâmetros entre os modelos analisados são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Parâmetros das isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich.

Isoterma	Constante	R^2	Absorção em (mg.g^{-1})
Langmuir	$K_{\text{ads}} = 0,027$	0,918	$q_{\text{máx}} = 11,481$
Freundlich	$1/n = 0,5778$	0,7878	$K_f = 0,6237$

Ao se aproximar do modelo de Langmuir, a adsorção dos íons cobre pode ser explicada por meio de uma adsorção em monocamada associada a uma adsorção do tipo química, já que a adsorção que segue o modelo de múltiplas camadas corresponderia a uma adsorção do tipo física (VIDAL *et al.*, 2014), existindo assim um número definidos de sítios. Esses sítios possuem entre si uma equidade de energia, sendo que as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras, ainda que cada sítio possa comportar apenas uma molécula adsorvida.

A capacidade máxima de adsorção, o $q_{\text{máx}}$, foi determinado no valor de $11,481 \text{ mg.g}^{-1}$ de biomassa segundo a linearização proveniente da equação de Langmuir. Este resultado apresentou-se competitivo frente a outras biomassas que apresentaram comportamento semelhante. Uma comparação dessa capacidade máxima adsorviva é feita por meio da Tabela 7:

Tabela 7. Comparação entre bioissorventes.

Bioissorvente	$q_{\text{máx}}$ (mg.g^{-1})	Referência
Casca de banana	9,05	CRUZ et al, 2009
<i>S. subterrânea</i> SPC 1244	7,48	SOUZA et al, 2008
Casca de nozes pecã	20,0	BOAS et al, 2012
Amêndoas de baru	5,8	MOSQUETA, 2010

Salienta-se que os resultados obtidos se mostraram consonantes com outros estudos que também apresentaram uma melhor adequação ao modelo de Langmuir, porém, utilizando-se da técnica de espectroscopia de absorção atômica. Um exemplo é o estudo da remoção de cobre em álcool combustível utilizou amêndoas do baru, que apresentou coeficientes de correlação linear de 0,987 para Langmuir e 0,9652 para Freundlich (MOSQUETA, 2010). Outro exemplo é o estudo de bioissorção de íons zinco pela casca e poupa do baru que apresentou R^2 de 0,9814, obedecendo ao melhor ajuste ao modelo de isoterma de Langmuir (GOMES, 2015).

3.3.2 Efeito da Acidez

Para avaliar a influência do pH no processo de bioissorção variou-se na faixa de 1,0 a 4,0, pois acima de pH 4,0 os íons cobre precipitavam na forma de hidróxido. Os resultados são mostrados na Figura 8.

Figura 8. Variação de bioissorção em função do pH.

Os resultados mostram que a bioissorção dos íons cobre é crescente a medida que o pH aumenta.

O pH é uma das variáveis mais influentes

no processo de bioissorção porque tanto os íons metálicos como os possíveis sítios ativos envolvidos na superfície do bioissorvente são dependentes do pH (CALFA, TOREM, 2007). Isto se dá porque é o pH que determina as cargas presentes na superfície do adsorvente e assim governa as interações eletrostáticas entre o adsorvente e o adsorvato (VIDAL *et al.*, 2014).

O aumento da bioissorção dos íons cobre pelo mesocarpo do baru, a partir do aumento do pH, é atribuído a crescente desprotonação dos grupos funcionais envolvidos na captação do íon metálico, de forma que os íons OH⁻ não concorrem de forma significativa com os sítios ativos da biomassa. Por conseguinte, a diminuição do pH acarretaria uma possível concorrência dos íons H₃O⁺ com os íons da espécie metálica em relação aos sítios ativos da biomassa. Tal resultado corrobora com a identificação de alguns grupos funcionais pelo FT-IR e que podem estar relacionados com o processo de bioissorção.

3.3.3 Cinética de adsorção

O estudo da cinética do processo de adsorção contatou relacionou a variação do tempo entre 1 a 150 minutos e a capacidade de adsorção da biomassa em cada tempo. A partir desses resultados, foi testada a cinética da adsorção pelos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem. Os resultados são mostrados nas Figuras 9 e 10.

O modelo de cinética que mais se adequou aos dados experimentais foi o de pseudosegunda ordem. Segundo Ho e Mackay (1998), o modelo de pseudosegunda ordem supõe que o passo limitante da taxa de adsorção deve ser químico, envolvendo a partilha ou a troca de elétrons entre adsorvente e adsorvato, tratando-se assim de um processo de quimioissorção.

Esses resultados entram de acordo com outros estudos que utilizam adsorventes de origem natural, como o caso apresentado por Amorim *et al.* (2016), em que os autores estudaram a bioissorção do pequi de bioissorção de íons de chumbo, apresentando melhor ajuste ao modelo cinético de pseudosegunda ordem. O

uso da macrofita *Eichhornia crassipes* para bioissorção de Cu (II), Cd (II) e Zn (II), feito por Módenes *et al.* (2013), também apresentou resultados semelhantes.

CONCLUSÕES:

A caracterização da biomassa baru (*Dipteryx alata*) realizada pela técnica analítica de espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) permitiu a identificação de possíveis grupos funcionais presentes no adsorvente, a casca do baru, que funcionariam como sítios ativos no processo de bioissorção. As vibrações eletrônicas de ligações do tipo O-H, N-H, C-H (CH₂), C=O e C-O observadas a partir da análise dos espectros indicam os possíveis grupos funcionais presentes na casca do baru, correspondendo a presença de proteínas, ácidos graxos, lipídeos e outras substâncias contidas na biomassa. Já a técnica analítica de análise térmica (TG-DSC) mostrou o comportamento do adsorvente frente ao tratamento térmico. A análise das curvas de decomposição evidencia que o resíduo inorgânico da biomassa foi extraído a partir da lavagem com água, demonstrando a importância desse processo para eliminar possíveis interferentes durante o estudo da bioissorção dos íons cobre. Ademais, os resultados de DSC mostram que a oxidação da matéria orgânica ocorre por meio de um processo exotérmico.

Em relação à utilização de um novo método analítico e sua validação, os valores apresentados mostraram que o método é específico, sensível, linear, preciso, exato e robusto, além de apresentar LD e LQ que se enquadram para a aplicação do método e de estudos de bioissorção. Em comparação com o método convencional, a espectroscopia de absorção atômica, o método de espectrofotometria de absorção molecular apresentou um LQ acima das concentrações usuais para a faixa de trabalho de estudo de bioissorção, que giram em torno de 10 mg.L⁻¹, pois a técnica a nível molecular apresenta maior limitação em termos de análises quantitativas do que a técnica nível atômico. Sob essa perspectiva, tanto o LD quanto o LQ se mostram satisfatórios para a aplicação no estudo de

biossorção, apresentando-se como mais um método para este tipo de análise.

Para o estudo de adsorção, de acordo com o método desenvolvido e validado, a interpretação das isotermas de adsorção mostrou um melhor ajuste para o modelo de Langmuir, com um coeficiente de correlação linear de 0,918. A aproximação para esse modelo evidencia um processo de adsorção através de monocamadas. A capacidade máxima de adsorção, o $q_{\text{máx}}$, foi determinado para um valor de 11,481 mg.g⁻¹ de biomassa, indicando um valor competitivo de adsorção de íons cobre pela biomassa baru em relação aos demais estudos. O efeito do pH mostrou que a maior adsorção foi para um pH igual 4,0 com uma porcentagem de adsorção de 36,71%, sendo que para valores maiores de pH não foi possível analisar devido à precipitação na forma de hidróxidos. Já para o estudo da cinética de adsorção, os resultados sugerem um comportamento cinético mais ajustado para o modelo de pseudosegunda ordem, evidenciando um processo de quimiossorção.

Diante desses resultados, de caráter preliminar para o uso do método e do baru como biossorvente, o nosso trabalho discute e propõe mais uma alternativa metodológica desenvolvida e validada para estudos de biossorção de íons metálicos utilizando de resíduos agroindustriais, o que propicia uma adição de informação não só na quantidade, mas na qualidade de métodos que posteriormente poderão servir de base para o desenvolvimento de outras e futuras aplicações. Além do serviço a uma base tecnológica, existe também a prerrogativa de incentivar novos estudos que visem investigar outros adsorventes utilizando-se da técnica de espectroscopia de absorção molecular ou mesmo aprimorar a utilização desta. Uma questão pertinente, por exemplo, que possa vir a ser resolvida com a expansão da aplicação desse método é o uso de espectrofotômetro de maior resolução para a leitura de absorbância em baixíssimas concentrações, a fim de melhorar principalmente a sensibilidade e o limite de quantificação.

AGRADECIMENTOS:

À Universidade de Brasília e ao Instituto de Química da Universidade Estadual de São

Paulo (UNESP), campus de Bauru e Araraquara pelas análises de caracterização.

REFERÊNCIAS:

1. Amorim, D.J.; Rezende, H.C.; Oliveira, E.L.; Almeida, I.L.S.; Coelho, N.M.M.; Matos, T.N.; Araújo, C.S.T. *J. Braz. Chem. Soc.*, **2016**, 27, 616.
2. Arakaki, A.A.; Scheidt, G.N.; Portella, A.C.; Arruda, E.J.; Costa, R.B. *Interações*, **2009**, 10, 31.
3. Araújo, C.S.T.; Sales, C.S. Em 2º Congresso de Ensino, Pesquisa e Extensão da UEG, Pirenópolis, Brasil, 2015.
4. Boas, N.V.; Casarin, J.; Caetano, J.; Gonçalves Junior, A.C.; Tarley, C.R.T.; Dragunski, D.C. *Rev. bras. eng. agríc. ambient.*, **2012**, 16, 1359.
5. Borba, P.A.A.; Riekes, M.K.; Pereira, R.N.; Stulzer, H.K.; Vecchia, D.D. *Quím. Nova*, **2013**, 36, 582.
6. Anvisa. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. *Guia para validação de métodos analíticos e bionalíticos*, Brasília, 2003.
7. Inmetro. Instituto Nacional de Metrologia: normatização e Qualidade Industrial. *Orientações sobre validação de Métodos de Ensaio Químicos*, Rio de Janeiro, 2003.
8. Brasil, J.L.; Vaggetti, J.C.P.; Royer, B.; Santos, A.A.J.; Simon, N.M.; Pavan, F.A.; Dias, S.L.P.; Lima, E.C. *Quím. Nova*, **2007**, 30, 548.
9. Brito, N.M.; Amarante Júnior, O.P.; Polsese, L.; Ribeiro, M. *Pesticidas: Rev. Ecotox. Meio Amb.*, **2003**, 13, 129.
10. Buratto, A.P.; Costa, R.D.; Ferreira, E.S. *Eng. Sanit. Ambient.*, **2012**, 17, 413.
11. Calfa, B.A.; Torem, M.L. *Rev. Esc. Minas*, **2007**, 60, 537.
12. Costa, M.A.B.; Ricci-Júnior, E.; Santos, E.P.; Mansur, C.R.E.; Campos, V.E.B. *Quím. Nova*, **2012**, 35, 808.
13. Cruz, M.A.R.F.; Guerra, A.R.; Ishikawa, D.N.; Alfaya, R.V.S.;

- Alfaya, A.A.S. Em 32° Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Fortaleza, Brasil, 2009.
14. Denari, G.B.; Cavaliheiro, E.T.G. *Princípios e aplicações de análise térmica*. IQSC: São Carlos, 2012.
 15. Fukushima, A.R.; Azevedo, F.A. *Rev. Intertox de Toxic. Ris. Amb. Soc.*, **2008**, 1, 2.
 16. Galo, A.L.; Colombo, M.F. *Quím. Nova*, **2009**, 32, 488.
 17. Gomes, P.R.M. *Monografia*, Universidade Estadual de Goiás, Anápolis, Brasil, 2015.
 18. Gorgulho, H.F.; Mimura, A.M.S.; Vieira, T.V.A.; Martelli, P.B. *Quím. Nova*, **2010**, 33, 1279.
 19. Ho, Y.S.; Mckay, G. *Process biochem.*, **1999**, 34, 451.
 20. Kogawa, A.C.; Salgado, H.R.N. *Rev. Ciên. Farm. Bás. Aplic.*, **2013**, 34, 207.
 21. Lima, V.F.; Merçom, F. *Quím. Nova na Esc.*, **2011**, 33, 199.
 22. Lopes, C.M. *Dissertação*, Universidade de São Paulo, Piracicaba, Brasil, 2009.
 23. Lopes, W.A.; Fascio, M. *Quím. Nova*, **2004**, 27, 670.
 24. Melo, D.Q.; Lima, A.C.A.; Barros, A.L.; Vidal, C.B.; Raulino, G.S.C.; Nascimento, R.F. Em *Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais*, Nascimento, R.F. et al.; orgs.; Imprensa Universitária: Fortaleza, 2014, cap. 2.
 25. Módenes, A.N.; Espinoza-Quñones, F.R.; Lavarda, F.L.; Colombo, A.; Borba, C.E.; Leichtweis, W.A.; Mora, N.D. *Rev. Esc. Minas*, **2013**, 66, 355.
 26. Mosquetta, R. *Dissertação*, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, Brasil, 2010.
 27. Puebla, P.; Oshima-Franco, Y.; Franco, L.M.; Santos, M.G.; Silva, R.V.; Rubem-Mauro, L.; Feliciano, A.S. *Molecules*, **2010**, 15, 8193.
 28. Ribeiro, R.F.L.; Soares, V.C.; Costa, L.M.; Nascentes, C.C. *Jour Hazar. Mat.*, **2012**, 170, 170.
 29. Saldanha, T.C.B.; Araújo, M.C. *Quím. Nova*, **1999**, 6, 847.
 30. Salvador, G.; Laus, R.; Fávere, V.T. Em 32° Reunião Anual da Sociedade Brasileira Química, Fortaleza, Brasil, 2009.
 31. Sanchez, R.M. *Dissertação*, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, Brasil, 2014.
 32. Santos, S.M.; Ribeiro, J.F.; Brito, M.A. *Baru: biologia e uso*. EMBRAPA: Planaltina, 2004.
 33. Souza, C.D.; Felfili, J.M. *Acta Bot. Bras.* **2006**, 20, 135.
 34. Souza, J.I.; Schoenlein-Crusius, I.H.; Pires-Zottarelli, C.L.A.; Schoenlein, N.C. *Acta Bot. Bras.*, **2008**, 22, 217.
 35. Vallilo, M.I.; Tavares, M.; Aued, S. *Rev. Ins. Flor.*, **1990**, 2, 115.
 36. Vera, R.; Souza, E.R.B. *Rev. Bras. Frutic.*, **2009**, 31, 295.
 37. Vidal, C.B.; Lima, A.C.A.; Melo, D.Q.; Raulino, G.S.C.; Nascimento, R.F. Em *Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais*, Nascimento, R.F. et al.; orgs.; Imprensa Universitária: Fortaleza, 2014, cap. 3.
 38. Vidal, C.B.; Lima, A.C.A.; Melo, D.Q.; Raulino, G.S.C.; Nascimento, R.F. Em *Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais*, Nascimento, R.F. et al.; orgs.; Imprensa Universitária: Fortaleza, 2014, cap. 1.
 39. Tsutiya, M.T. Em 20° Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Rio de Janeiro, Brasil, 1999.

Figura 3. Comparação entre os espectros de absorção molecular na região do infravermelho: baru bruto (azul) e baru lavado (vermelho).

Figura 4. Curva da análise térmica para o mesocarpo do baru bruto: preto (TGA) e vermelho (DSC).

Figura 5. Curva da análise térmica para o mesocarpo do baru lavado com água: preto (TGA) e vermelho (DSC).

Figura 7. Isotermas de adsorção para Cu (II) utilizando o mesocarpo de Baru (q é referente aos dados experimentais, o q_L a isoterma segundo modelo de Langmuir e o q_F a isoterma de Freundlich).

Figura 9. Linearização segundo o modelo de cinética de pseudoprimeira ordem.

Figura 10. Linearização segundo o modelo de cinética de pseudosegunda ordem.

Tabela 4. Resultados da recuperação analisada pelo método proposto.

Solução amostra	Concentração final	DPR	Recuperação
30 mg.L ⁻¹	32,079 mg.L ⁻¹	0%	106,93%
50 mg.L ⁻¹	51,011 mg.L ⁻¹	2,92%	102,02%
100 mg.L ⁻¹	100,491 mg.L ⁻¹	1,28%	100,49%

Tabela 5. Dados relativos à robustez do método proposto.

Parâmetro	Absorbância	Concentração final	DPR
Comprimento de onda			
603nm	0,038	52,732 mg. L ⁻¹	1,43%
605nm	0,038	52,732 mg. L ⁻¹	
607nm	0,037	51,440 mg. L ⁻¹	
pH da solução			
1	0,033	46,278 mg. L ⁻¹	4,42%
1,5	0,030	42,406 mg. L ⁻¹	
2	0,032	44,987 mg. L ⁻¹	
Granulometria			
f < 250	0,022	35,952 mg. L ⁻¹	3,72%
250< f <500	0,024	34,661 mg. L ⁻¹	
f > 500	0,023	33,370 mg. L ⁻¹	