

## Desenvolvimento de Materiais Adsorptivos para Metais Pesados Utilizando a Biomassa *Inga edulis* e Estudos de Ecotoxicidade

Lucas dos S. Lima<sup>1</sup>; Erica P. Fernandes<sup>1</sup>; Ana P. A. dos Santos<sup>1</sup>; Luiz P. da Costa<sup>1</sup>; Andréa Novelli<sup>2</sup>; Jefferson A. Freitas<sup>2</sup>; Eliana M. Sussuchi<sup>1</sup>;

<sup>1</sup>Grupo de Pesquisa em Sensores Eletroquímicos e nano(Materiais) – SEnM, Laboratório de Corrosão e Nanotecnologia – LCNT, Programa de Pós-Graduação em Química, Departamento de Química, Universidade Federal de Sergipe (UFS). Avenida Marechal Rondon Jardim s/n, São Cristóvão, SE, 49100-000, Brasil.

<sup>2</sup>Universidade Federal de Sergipe, Departamento de Engenharia Ambiental, São Cristóvão, Sergipe.

**Palavras-Chave:** Íons metálicos, Adsorção, *Inga edulis*

### Introdução

A presença de metais pesados em efluentes aquosos representa uma séria ameaça à saúde ambiental e humana. A contaminação da água por esses metais (MPs) é um problema global de grande relevância. Metais como cromo e chumbo podem causar efeitos tóxicos significativos em humanos e animais, mesmo em concentrações baixas (Bankole et al., 2024). Assim, o monitoramento e a remoção desses contaminantes são fundamentais para garantir a qualidade da água e proteger os ecossistemas (Forrique et al., 2022). A biota aquática, incluindo microcrustáceos como *Daphnia similis*, é altamente sensível aos resíduos de metais tóxicos, atuando como sensores naturais eficazes (Carvalho et al., 2024). Esta sensibilidade faz desses organismos ferramentas valiosas em estudos ecotoxicológicos, permitindo a avaliação da qualidade da água e a detecção precoce de contaminação. A remoção de contaminantes, especialmente metais tóxicos, utilizando biomassas em efluentes é um método promissor, com ampla aplicabilidade e potencial para complementar os sensores naturais. Adsorventes de fontes renováveis, como aguapé, esterco bovino e bagaço de cana-de-açúcar, estão ganhando destaque como alternativas aos adsorventes tradicionais (Adesina et al., 2022; Najafi et al., 2021). A alta eficiência desses adsorventes de biomassa deve-se à sua elevada capacidade de adsorção, propriedades regenerativas, ampla disponibilidade na natureza e potencial para reutilização contínua ou descontínua, tornando-os alternativas atraentes aos adsorventes convencionais (Simón et al., 2022). Apesar de o carvão ativado e as resinas sintéticas serem comumente utilizados para a remoção de MPs, eles apresentam desvantagens, como alto custo, impacto ambiental na produção e baixa capacidade de regeneração (Gupta et al., 2015). Os adsorventes de biomassa surgem como uma solução viável para superar essas limitações. A busca por materiais adsorventes eficientes e sustentáveis para a remoção de metais pesados em efluentes aquáticos é crucial para a proteção ambiental. Neste contexto, materiais carbonáceos de fontes renováveis, como resíduos de biomassas vegetais, apresentam grande potencial (Varma, 2019). No entanto, a composição desses resíduos, rica em celulose, hemicelulose e lignina em diferentes proporções, influencia diretamente as propriedades físico-químicas do adsorvente e, consequentemente, sua capacidade de adsorção de MPs (Kumar et al., 2024; Xu et al., 2021). Cascas da árvore *Inga edulis* (Ingázeiro), por exemplo, possuem um elevado teor de lignocelulose, o que as torna favoráveis como material adsorvente de MPs (Rodrigues et al., 2024; Silva et al., 2007). A ativação química pode otimizar suas propriedades, aumentando a área superficial e a presença de grupos funcionais, ao mesmo tempo em que reduz o teor de cinzas que podem conter íons inibidores da adsorção (Abdelnaeim et al., 2016). A ativação química desses materiais carbonáceos com ácido sulfúrico é uma técnica promissora para aprimorar suas propriedades e aumentar a capacidade de adsorção de MPs (Du et al.; Olivares-marín et al., 2012). Este processo modifica a estrutura e funcionalidade da superfície do

material, aumentando a área superficial, a porosidade e a presença de grupos funcionais que favorecem a retenção de MPs (Kumar et al., 2024). Este trabalho tem como objetivo desenvolver materiais adsorventes inovadores para a remoção eficiente de íons de cromo hexavalente Cr(VI) em efluentes aquáticos. O estudo inclui a caracterização dos adsorventes, a investigação do processo de adsorção em sistemas de batelada e coluna, juntamente com a utilização de microcrustáceos como sensores naturais para monitorar a qualidade da água antes e após o processo de adsorção.

## **Materiais e Métodos**

### **Obtenção e ativação da *ingá edulis***

O material adsorvente foi produzido a partir de cascas de ingá cipó coletadas em Itacoatiara-AM, trituradas e lavadas com água ultrapura. Após secagem a 80 °C, as cascas foram peneiradas, resultando em partículas de 0,500 mm, que foram armazenadas e rotuladas como BMIG. Esse material foi ativado com uma solução de ácido sulfúrico 34% por 4 horas em sistema de refluxo. Após lavagens até o pH atingir 6,0-7,0, a amostra foi novamente seca a 80 °C e armazenada, sendo rotulada como BMIGA.

### **Estudo de adsorção**

Os testes de adsorção em batelada foram realizados com os adsorventes BMIG e BMIGA, avaliando variáveis como pH, dosagem e cinética de adsorção. Os experimentos ocorreram em uma incubadora Shaker, e as medidas de absorção dos íons Cr(VI) foram feitas com um espectrofotômetro UV-Visível. A análise cobriu uma faixa de 200 a 800 nm, e soluções com diferentes valores de pH foram usadas como referência.

### **Testes de toxicidade**

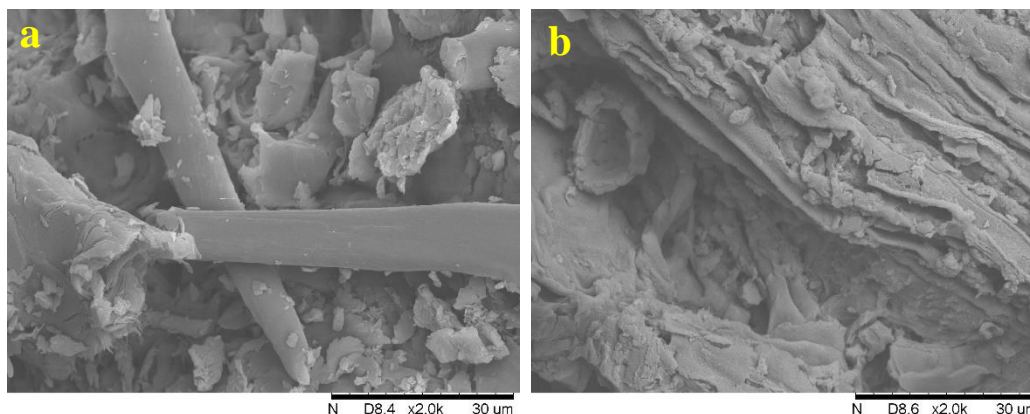
Os testes de toxicidade aguda com *Daphnia similis* expuseram os organismos a íons Cr(VI), conforme as normas ABNT NBR 12713/2022. Cinco neonatos foram testados em quatro réplicas de 10 mL de solução por 48 horas, sob condições controladas de temperatura ( $23 \pm 2^\circ\text{C}$ ), fotoperíodo (12h), e sem alimentação. Após o ensaio, os organismos imóveis foram contados, e os dados analisados estatisticamente com o programa GraphPad Prism, resultando em valores de CE50,48h. Dois ensaios de toxicidade foram realizados separadamente para cromo e chumbo. Bioensaios após adsorção com CE50,48h foram realizados com concentração de  $4,34 \mu\text{g L}^{-1}$  dos íons Cr(VI), seguidos de centrifugação para separar fases sólidas e líquidas, e análise dos teores de íons por espectrofotometria UV-Vis.

## **Resultados e Discussão**

### **Caracterizações**

A Figura 1 mostra os detalhes morfológicos das amostras de ingá, analisadas sob 15 kV com aproximação de 30  $\mu\text{m}$ . As imagens revelam as mudanças morfológicas causadas pelo tratamento químico aplicado à biomassa.

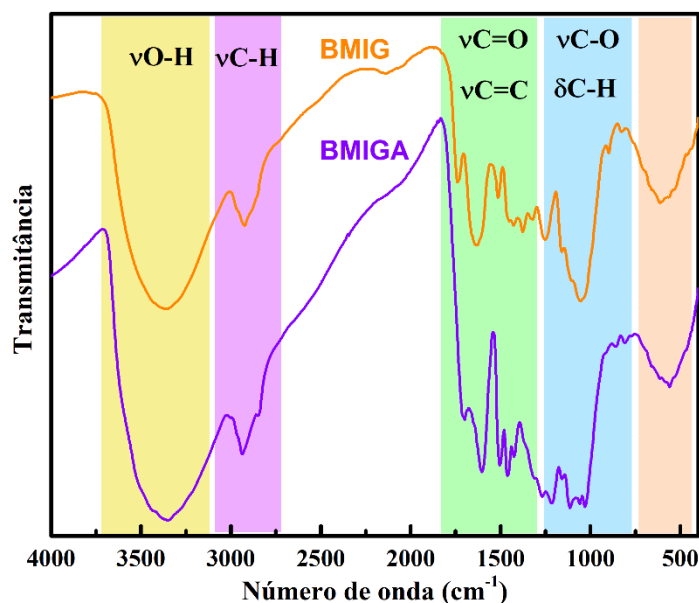
**Figura 1** - Imagens de MEV das amostras da biomassa de ingá BMIG (a) e da biomassa ativada BMIGA (b).



Os tratamentos químicos com ácidos, como o sulfúrico, hidrolisam hemicelulose e modificam a morfologia da biomassa, resultando em carbonização e funcionalização com grupos oxigenados e sulfônicos (Yuan et al., 2022). A Figura 3a mostra a biomassa com estruturas irregulares e fibrosas, enquanto o tratamento ácido (Figura 3b) altera a morfologia, tornando-a mais irregular, com superfícies lisas e onduladas (Santulli, 2023). O tratamento também pode contribuir para aberturas de microporos ocasionado aumento da presença de poros no material adsorvente (Islam et al., 2018; Jawad et al., 2020).

As análises de FTIR das amostras de biomassa (BMIG) e biomassa ativada (BMIGA) foram realizadas na faixa de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  e estão ilustradas na Figura 2.

**Figura 2** - Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras de biomassa ativada (BMIG) e biomassa ativada (BMIGA) em KBr.



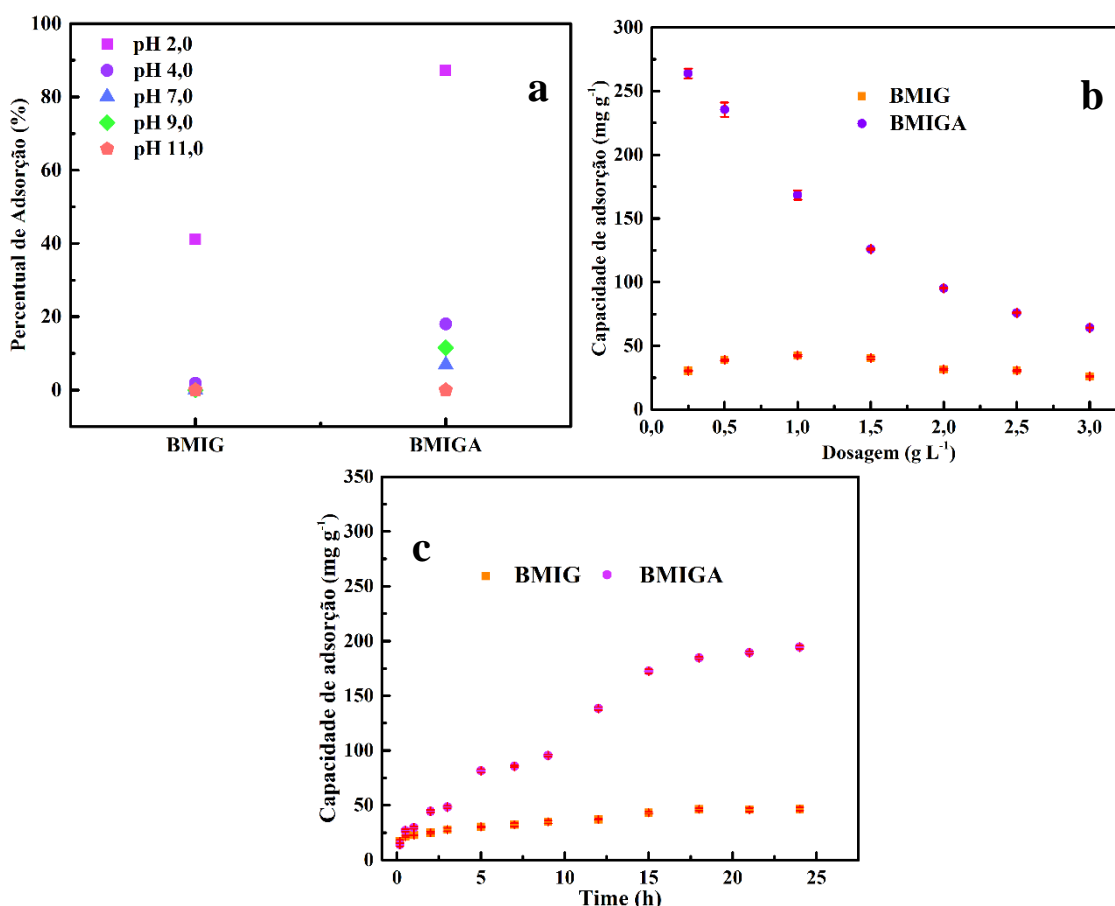
A Figura 2 mostra as bandas características de grupos funcionais semelhantes aos identificados por Arruda e colaboradores (Rodrigues et al., 2023), que estudaram polissacarídeos de vagens de *inga edulis*. As regiões de 3594-3158  $\text{cm}^{-1}$  e 3014-2806  $\text{cm}^{-1}$  indicam a presença de grupos O-H e C-H, respectivamente, em ambas as amostras (BMIG e BMIGA). A banda C=O de ácidos carboxílicos aparece com maior intensidade em BMIG, enquanto bandas de C=C e C-H são observadas entre 1644-1570  $\text{cm}^{-1}$  e 862-766  $\text{cm}^{-1}$ . Após a ativação, surgiu uma banda em 1154  $\text{cm}^{-1}$  referente ao grupo sulfônico  $-\text{SO}_3\text{H}$ , que favorece a

adsorção de íons metálicos como Cr(VI) por interações eletrostáticas e complexação de superfície (Islam et al., 2018; Jawad et al., 2020).

### Estudos de adsorção

O processo de adsorção é um fenômeno de superfície que envolve a remoção de poluentes, como metais pesado. Muitos fatores, incluindo pH, concentração inicial dos poluentes, dosagem de adsorventes e tempo de contato afetam diretamente a capacidade de adsorção do adsorvente (Naseem et al., 2023).

**Figura 3** – Estudos de adsorção com pH a), dosagem b) e cinética c).

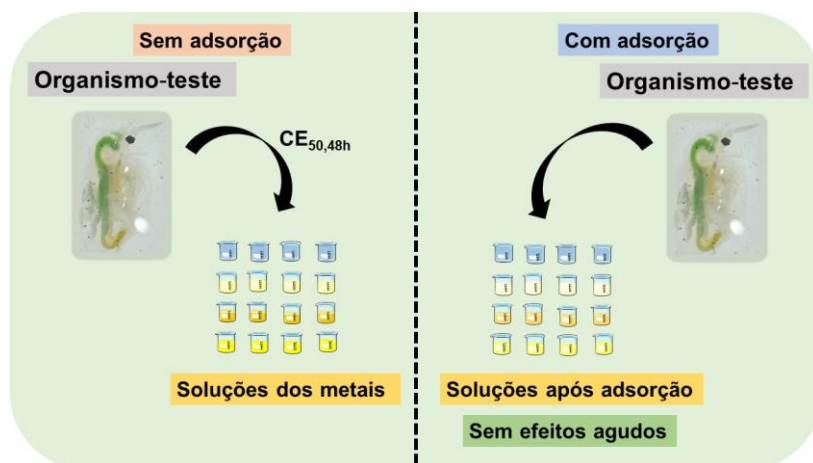


A Figura 3a mostra que a remoção de íons Cr(VI) foi maior em pH 2,0, com percentuais de 41,1% para o adsorvente BMIG e 87,1% para BMIGA. De acordo com o trabalho de Paranjape e colaboradores (Paranjape e Sadgir, 2023), a adsorção de íons metálicos é fortemente governada pelo pH. Os íons metálicos tendem a ser mais adsorvidos em meio ácido por causa da diferença de cargas entre a superfície do adsorvente e os íons de metais pesados. A Figura 3b revela que o aumento da dosagem reduziu a capacidade de adsorção, BMIG adsorveu 42,4 mg g<sup>-1</sup> em 1,0 g L<sup>-1</sup>, enquanto BMIGA adsorveu 263,8 mg g<sup>-1</sup> em 0,2 g L<sup>-1</sup>, indicando que a ativação química melhorou as propriedades físico-químicas. A Figura 3c indica que ambos os materiais atingiram o equilíbrio cinético em 18 horas, mas BMIGA apresentou uma capacidade de adsorção significativamente maior (184,4 mg g<sup>-1</sup>) em comparação a BMIG (46,2 mg g<sup>-1</sup>). O trabalho de Bhattacharya e colaboradores (Bhattacharya et al., 2006), utilizou diferentes adsorventes para adsorção de íons Zn(II) e analisaram que alguns adsorventes como alumina ativada e casca de neem, apresentaram a mesma taxa de cinética no equilíbrio químico em tempos de 4 horas de contato.

## Testes de ecotoxicidade

Os estudos ecotoxicológicos foram realizados com o objetivo de analisar o processo de adsorção em níveis de concentrações que podem afetar a biota aquática e a saúde humana, os testes foram conduzidos sem e com adsorção.

**Figura 4** – Testes de ecotoxicidade utilizando organismo *Daphnia similis*.



A Figura 4 apresenta uma ilustração dos testes de ecotoxicidade sem adsorção e com adsorção. Os testes com *Daphnia similis* para íons Cr(VI) sem adsorção resultaram em uma média de CE<sub>50,48h</sub> de 4,34  $\mu\text{g L}^{-1}$  (0,00434  $\text{mg L}^{-1}$ ), com um coeficiente de variação de 4,48%, desvio padrão de 0,19 e R<sup>2</sup> de 0,9165. As pesquisas realizadas por Lunardelli e colaboradores (Lunardelli et al., 2018) detectaram teores de íons Cr(VI) presentes em amostras de água coletadas em concentrações de 6,57  $\mu\text{g L}^{-1}$  apresentando uma concentração que pode ocasionar toxicidade a biota aquática e na saúde humana. Os bioensaios preliminares após o processo de adsorção foram realizados com apenas um ensaio para o valor de CE<sub>50,48h</sub>. A Tabela 1 apresenta os resultados dos testes na presença dos neonatos sem e com adsorção.

**Tabela 1** - Resultados dos estudos de bioensaios com 20 neonatos em cada solução teste antes e após o processo de adsorção de íons Cr(VI).

Amostras	pH	Organismos imóveis total
Controle*	7,3	0
Solução**	7,5	10
BMIGCr	7,4	0
BMIGACr	7,0	20

\*Água de cultivo das *Daphnia similis*; \*\*Solução teste dos íons Cr(VI).

De acordo com a Tabela 1, para o adsorvente BMIG, não houve efeito agudo após a adsorção de íons Cr(VI), sem causar imobilidade nos neonatos. Já a amostra BMIGA provocou 100% de imobilidade, indicando toxicidade no meio, possivelmente devido à redução do pH após a adsorção, influenciada pela ativação química com ácido sulfúrico. Outra hipótese é a liberação de íons Cr(III), que pode contribuir para a toxicidade. Investigações adicionais com Espectrometria de Absorção Atômica serão realizadas para quantificar íons Cr(VI) e Cr(III) em concentrações traço.



## Conclusões

As caracterizações morfológicas e estruturais das amostras, tanto da precursora quanto da ativada, revelaram a presença de grupos funcionais, como oxigenados e compostos aromáticos, que promovem interações com diversas espécies químicas. As propriedades da biomassa destacam seu potencial como adsorvente na remediação de efluentes, facilitando a adsorção de íons metálicos e contribuindo para a purificação da água. A ativação química aprimorou significativamente as propriedades físico-químicas da amostra para seu uso como adsorvente. Estudos de otimização indicaram que o pH ideal para a adsorção de íons Cr(VI) é 2,0, e que o aumento da dosagem reduz a capacidade de adsorção devido à aglomeração de partículas. O equilíbrio de adsorção foi alcançado em aproximadamente 18 horas para os íons Cr(VI). Testes ecotoxicológicos preliminares com *Daphnia similis* mostraram que, após a adsorção de Cr(VI), a amostra BMIG não causou imobilidade nos neonatos, indicando ausência de efeito agudo. Entretanto, a amostra BMIGA causou imobilidade total, sugerindo a introdução de compostos tóxicos.

## Agradecimentos

Os autores agradecem à PETROBRAS pelo fornecimento da infraestrutura e aos laboratórios CLQM-UFS, NEREES, GEEA-UFS, LANanMF-UFS, LATAM-UFS, LCNT-UFS. Este trabalho foi apoiado pelo CNPq e CAPES.

## Referências

- Abdelnaeim, M. Y., El Sherif, I. Y., Attia, A. A., Fathy, N. A., & El-Shahat, M. F. Impact of chemical activation on the adsorption performance of common reed towards Cu(II) and Cd(II). **International Journal of Mineral Processing**, v. 157, p. 80-88, 2016.
- Adegoke, K. A., Adesina, O. O., Okon-Akan, O. A., Adegoke, O. R., Olabintan, A. B., Ajala, O. A., & Bello, O. S. Sawdust-biomass based materials for sequestration of organic and inorganic pollutants and potential for engineering applications. **Current Research in Green and Sustainable Chemistry**, v. 5, p. 100274, 2022.
- Ahmed, S. F., Kumar, P. S., Rozbu, M. R., Chowdhury, A. T., Nuzhat, S., Rafa, N., & Mofijur, M. Polysaccharide from Inga edulis Pods: Emulsifying Potential and Evaluation of the Extraction Conditions Using Taguchi Approach. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 35, n. 3, p. e-20230138, 2024.
- Bankole, A. O., Ogunkeyede, A. O., Adewale, A. T., Udeochu, U., Agboro, H., & Isukuru, E. J. Assessment of Heavy Metal Exposure in Soils of Ihwrekreka Communities, Delta State, Nigeria. **Journal of Geoscience and Environment Protection**, v. 12, n. 3, p. 279-303, 2024.
- BHATTACHARYA, A. K.; MANDAL, S. N.; DAS, S. K. Adsorption of Zn(II) from aqueous solution by using different adsorbents. **Chemical Engineering Journal**, v. 123, n. 1-2, p. 43-51, 2006.
- Gupta, V. K., Nayak, A., Bhushan, B., & Agarwal, S. A critical analysis on the efficiency of activated carbons from low-cost precursors for heavy metals remediation. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 45, n. 6, p. 613-668, 2015.
- Islam, M. T., Saenz-Arana, R., Hernandez, C., Guinto, T., Ahsan, M. A., Kim, H., & Noveron, J. C. Adsorption of methylene blue and tetracycline onto biomass-based material prepared by sulfuric acid reflux. **RSC Advances**, v. 8, n. 57, p. 32545-32557, 2018.
- Izydorczyk, G., Skrzypczak, D., Mironiuk, M., Mikula, K., Samoraj, M., Gil, F., & Chojnacka, K. Lignocellulosic biomass fertilizers: Production, characterization, and agriapplications. **Science of The Total Environment**, p. 171343, 2024.

JAWAD, Ali H.; ABDULHAMEED, Ahmed Saud; MASTULI, Mohd Sufri. Acid-factionalized biomass material for methylene blue dye removal: a comprehensive adsorption and mechanism study. **Journal of Taibah University for Science**, v. 14, n. 1, p. 305-313, 2020.

Kumar, P., Nashath Omer, S., Saravanan, P., Rajeshkannan, R., Rajasimman, M., Shanmugam, V. K., & Vasseghian, Y. Exploring the role of activated charcoal from lignocellulosic biomass wastes for sustainable water treatment. **Journal of the Energy Institute**, v. 114, p. 101626, 2024.

Lunardelli, B., Cabral, M. T., Vieira, C. E., Oliveira, L. F., Risso, W. E., Meletti, P. C., & Martinez, C. B. Chromium accumulation and biomarker responses in the Neotropical fish *Prochilodus lineatus* caged in a river under the influence of tannery activities. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 153, p. 188-194, 2018.

NAJAFI, Zahra; GOLCHIN, Ahmad; ALAMDARI, Parisa. Comparison of the efficiency of different chitosan composites in immobilisation of chromium in contaminated soils. **Archives of Agronomy and Soil Science**, v. 68, n. 11, p. 1501-1514, 2022.

Naseem, K., Imran, Q., Ur Rehman, M. Z., Tahir, M. H., & Najeeb, J. Adsorptive removal of heavy metals and dyes from wastewater using *Azadirachta indica* biomass. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 20, n. 5, p. 5799-5822, 2023.

Olivares-Marín, M., Fernández-González, C., Macías-García, A., & Gómez-Serrano, V. Preparation of activated carbon from cherry stones by physical activation in air. Influence of the chemical carbonisation with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 94, p. 131-137, 2012.

Palanisamy, S., Kalimuthu, M., Nagarajan, R., Fernandes Marlet, J. M., & Santulli, C. Physical, chemical, and mechanical characterization of natural bark fibers (NBFs) reinforced polymer composites: a bibliographic review. **Fibers**, v. 11, n. 2, p. 13, 2023.

PARANJAPE, Praveda; SADGIR, Parag. Heavy metal removal using plant origin biomass and agricultural waste-derived biomass from aqueous media: a review. **Water Conservation Science and Engineering**, v. 8, n. 1, p. 9, 2023.

Salay, G., Lucarelli, N., Gascón, T. M., Carvalho, S. S. D., Veiga, G. R. L. D., Reis, B. D. C. A. A., & Fonseca, F. L. A. Acute toxicity assays with the *Artemia salina* model: Assessment of variables. **Alternatives to Laboratory Animals**, v. 52, n. 3, p. 142-148, 2024.

Silva, E. M., Pompeu, D. R., Larondelle, Y., & Rogez, H. Optimisation of the adsorption of polyphenols from *Inga edulis* leaves on macroporous resins using an experimental design methodology. **Separation and Purification Technology**, v. 53, n. 3, p. 274-280, 2007.

Simón, D., Palet, C., Costas, A., & Cristóbal, A. Agro-industrial waste as potential heavy metal adsorbents and subsequent safe disposal of spent adsorbents. **Water**, v. 14, n. 20, p. 3298, 2022.

Siregar, R. Y. M., Sembiring, T., Rianna, M., Pasaribu, E. A., & Siburian, R. A. F. Manufacture of Bagasse Activated Carbon Using H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Activator. In: Journal of Physics: Conference Series. **IOP Publishing**, 2024. p. 012023.

VARMA, Rajender S. Biomass-derived renewable carbonaceous materials for sustainable chemical and environmental applications. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 7, n. 7, p. 6458-6470, 2019.

Yuan, X., Chen, X., Shen, G., Chen, S., Yu, J., Zhai, R., & Jin, M. Densifying lignocellulosic biomass with sulfuric acid provides a durable feedstock with high digestibility and high fermentability for cellulosic ethanol production. **Renewable Energy**, v. 182, p. 377-389, 2022.