

CASCA DE *Eucalyptus urograndis* UTILIZADA COMO BIORSORVENTE PARA REMOÇÃO DE CÁDMIO E COBRE DE SOLUÇÃO AQUOSA

Mikaelle Maria Alves **Garcia**¹, Daiane Gabriela **Ribeiro**², Edmar Isaias de **Melo**³, Roseli Mendonça
Dias⁴

(1 – Universidade Federal de Uberlândia, mikaelle.garcia99@gmail.com,
<https://orcid.org/0000-0001-7350-2464>; 2 – Universidade Federal de Uberlândia,
dgribeiro@ufu.br, <https://orcid.org/0009-0006-0972-5480>, 3 – Universidade Federal de
Uberlândia, emelo@ufu.br, <https://orcid.org/0000-0002-8308-8874>; 4 – Universidade Federal
de Uberlândia, rmdias@ufu.br, <https://orcid.org/0000-0002-7695-3460>)

Resumo: O potencial da casca de *Eucalyptus urograndis* como biossorvente de cádmio e cobre foi avaliado em solução aquosa. As cascas foram coletadas e preparadas em laboratório e a solução aquosa foi preparada contendo cádmio (Cd) e cobre (Cu), com concentrações de 10 mg L⁻¹ para estes metais. O experimento foi realizado em batelada e organizado em triplicata em tempos de contato de 0, 15, 30, 60, 90, 120, 150, 180 e 240 min. O biossorvente foi caracterizado via espectroscopia de infravermelho e pH do ponto de carga zero. A cinética de adsorção foi analisada pelos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Foi avaliada a remoção de Cd e Cu em função do tempo de contato em diferentes condições de pH. Para remoção do Cd o pH inicial 5,02 demonstrou maior remoção, chegando a 96,42% no tempo de 240 min. Já para o Cu a condição que melhor apresentou remoção foi pH 3,03 com remoção de 92,53%. Diante dos resultados foi notório que o biossorvente apresentou eficiência em remover Cd e Cu da solução aquosa.

Palavras-chave: Remoção de metais. Adsorção. Resíduos arbóreos.

Eucalyptus urograndis BARK USED AS A BIOSORBENT TO REMOVE CADMIUM AND COPPER FROM AQUEOUS SOLUTION

Abstract: The potential of *Eucalyptus urograndis* bark as a biosorbent for cadmium and copper was evaluated in aqueous solution. The bark was collected and prepared in the laboratory and

the aqueous solution was prepared containing cadmium (Cd) and copper (Cu) at concentrations of 10 mg L⁻¹ for these metals. The experiment was carried out in batches and organized in triplicate with contact times of 0, 15, 30, 60, 90, 120, 150, 180 and 240 min. The biosorbent was characterized via infrared spectroscopy and pH of the zero charge point. The adsorption kinetics were analyzed using pseudo-first order and pseudo-second order models. Cd and Cu removal was evaluated as a function of contact time under different pH conditions. For Cd removal, the initial pH of 5.02 showed the greatest removal, reaching 96.42% at 240 min. As for Cu, the condition that showed the best removal was pH 3.03 with 92.53% removal. Given the results, it was clear that the biosorbent was efficient in removing Cd and Cu from the aqueous solution.

Keywords: Metal removal. Adsorption. Tree waste.

CÁSCARA DE *Eucalyptus urograndis* UTILIZADA COMO BIOSORBENTE PARA ELIMINACIÓN DE CADMIO Y COBRE DE SOLUCIÓN ACUOSA

Resumen: El potencial de la cáscara de *Eucalyptus urograndis* como biosorbente de cadmio y cobre fue evaluado en solución acuosa. Las cáscaras fueron recogidas y preparadas en laboratorio y la solución acuosa fue preparada conteniendo cadmio (Cd) y cobre (Cu), con concentraciones de 10 mg L⁻¹ para estos metales. El experimento fue realizado en dosis y organizado, triplicado en tiempos de contacto de 0, 15, 30, 60, 90, 120, 150, 180 y 240 min. El biosorbente fue caracterizado por espectroscopia de infrarrojo y pH del punto de carga cero. La cinética de adsorción fue analizada por los modelos de pseudo primera orden y pseudo segunda orden. Fue evaluada la eliminación de Cd y Cu en función del tiempo de contacto en diferentes condiciones de pH. Para eliminación del Cd y pH inicial 5,02 demostró mayor eliminación, llegando a 96,42% en el tiempo de 240 min. Ya para el Cu la condición que mejor presentó eliminación fue pH 3,03 con eliminación de 92,53%. Ante los resultados fue notorio que el biosorbente presentó eficacia en eliminar Cd y Cu de la solución acuosa.

Palabras clave: Eliminación de metales. Adsorción. Residuos arbóreos.

Introdução

A fabricação dos produtos industrializados tende a gerar grande volume de resíduos sólidos e líquidos, nos quais encontram-se vários metais pesados. Os resíduos líquidos lançados sem tratamento em cursos d'água geram inúmeros impactos ambientais.

As técnicas para remoção de metais pesados, como troca iônica, precipitação, separação por membranas e tratamento eletroquímico, nem sempre são eficazes para remoção completa do poluente, como também apresentam alto custo. Uma técnica promissora em remover elementos tóxicos do meio aquático é a biossorção. Pela adsorção, determinado sólido (adsorvente) concentra determinadas substâncias (adsorvato) existentes em fluidos líquidos em sua superfície (NASCIMENTO et al., 2014a). No processo de biossorção pode ser empregado biomassa de origem vegetal e resíduos agroindustriais, os quais apresentam baixo custo, alta seletividade e eficiência (VOLESKY e NAJA, 2007; THIRUNAVUKKARASU, NITHYA e SIVASHANKAR, 2021).

Essa técnica requer a escolha do biossorvente adequado, sendo necessário verificar sua viabilidade em adsorver determinado metal tóxico, além de verificar a forma de destinação do biossorvente após a remoção (EL-SAYED e EL-SAYED, 2014). Em diversas pesquisas observa-se a alta eficiência da técnica de biossorção ao utilizar cascas de vegetais para tratar efluentes industriais, como o caroço de oliveira e casca de pinha (BLÁZQUEZ et al., 2011), casca de banana (MARTINS et al., 2021), além de outros materiais lignocelulósicos como fibra de coco (GAFOOR et al., 2020) e cascas arbóreas como *Mimosa tenuiflora* (CABRAL, ARAÚJO e ALMEIDA, 2020).

A utilização de materiais orgânicos como biossorvente tem apresentado resultados significativos na remoção de metais pesados presentes em diversos efluentes industriais, com remoções que variaram de 25,5% a 90% (MARTINS et al., 2015; ANTUNES et al., 2018; BELTRAN et al., 2020).

As alternativas viáveis e sustentáveis para o tratamento de efluentes consideram o uso de componentes orgânicos e reutilizáveis em técnicas de pós-tratamento de efluentes industriais via processo de adsorção, visto que este contribui para a sustentabilidade, diminuindo o volume de resíduos orgânicos em aterros sanitários, além de contribuir na remoção de metais de efluentes, contribuindo de forma benéfica aos ecossistemas aquáticos e na qualidade de vida das comunidades que dependem desses ecossistemas.

Assim, este estudo teve por objetivo avaliar o potencial da casca de *Eucalyptus urograndis*, natural e sem tratamento químico, como bioissorvente de cádmio e cobre presentes em solução aquosa.

Material e Métodos

Planejamento experimental

Os experimentos foram realizados em escala de bancada, em batelada, utilizando-se um volume fixo da solução aquosa a ser tratada, e em triplicata. Foram avaliadas as concentrações de cádmio (Cd) e cobre (Cu) em diferentes valores de pH e tempos de contato na solução aquosa.

Preparo do bioissorvente

As cascas (bioissorvente) utilizadas neste trabalho foram retiradas de fustes abatidos de *Eucalyptus urograndis*.

As cascas foram coletadas de fustes que se encontravam abatidos em um pequeno povoamento situado em 18°72'33" S; 47°52'43" W. As cascas foram lavadas com água purificada por osmose reversa para retirada de elementos que pudessem interferir nos resultados dos experimentos, envolvidas em papel pardo e secas em estufa (marca American Lab, modelo AL 102/250) em temperatura de 70°C por 24 h. As cascas foram retiradas da estufa e dispostas em bancada, permanecendo em repouso por 1 h para, assim, serem cortadas.

Caracterização do bioissorvente por Espectroscopia de Infravermelho

As bandas características dos grupos funcionais presentes no bioissorvente foram identificadas por análise de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier em equipamento da marca PerkinElmer. Os espectros de infravermelho foram obtidos na faixa de varredura de 4000 a 500 cm⁻¹.

Preparo da solução aquosa de Cd e Cu

A solução aquosa contendo Cd e Cu (adsorvato) foi preparada para simular um efluente gerado por indústria com concentração inicial de 10 mg L⁻¹ para cada metal (Cd e Cu).

As concentrações iniciais para o cádmio e para o cobre foram determinadas considerando as concentrações encontradas em efluente real (SHARMA, IQBAL e CHANDRA, 2021).

As fontes de cádmio e cobre utilizadas no preparo da solução aquosa foram o nitrato de cádmio ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) P.A teor min. 99%, da marca Êxodo Científica e o sulfato de cobre (II) ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) P.A teor min. 98% da marca Vetec Química Fina, respectivamente. A solução foi preparada com água purificada por osmose reversa.

Avaliação do pH do ponto de carga zero

Para a avaliação do pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) foram adicionados 0,25 g de biossorvente em contato com 25 ml de solução de cloreto de potássio (KCl) a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. O ensaio foi realizado em duplicata, ajustado em pH inicial de 2,00 a 9,00, utilizando ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH) a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (adaptado de CABRAL, 2020). A solução foi adicionada em tubo Falcon de 50 ml, permanecendo em agitação em mesa agitadora pendular (modelo TE-241, marca Tecnal) por 24 h. Após o período de agitação, os valores finais de pH foram medidos.

Ensaio de adsorção

Para realização dos experimentos de biossorção foram utilizados 10 g de biossorvente (cascas do híbrido *in natura*) para 250 ml de solução de Cd e Cu (10 mg L^{-1} para cada metal) em Erlenmeyer fechados mantidos em agitação constante em mesa agitadora pendular (modelo TE-241, marca Tecnal) por 240 min à temperatura ambiente. A adsorção de Cd e Cu foi avaliada nos tempos de contato 0, 15, 30, 60, 90, 120, 150, 180 e 240 min e em valores de pH iniciais 5,88 (natural), 3,00 e 5,00.

Para cada tempo de contato avaliado foram coletadas e filtradas amostras para determinação das concentrações finais de Cd e Cu na solução. As concentrações de Cd e Cu foram determinadas utilizando o espectrofotômetro de absorção atômica em chama da marca Shimadzu, modelo AA-7000.

As remoções de cádmio e cobre da solução aquosa foram quantificadas pelas Equações 1 e 2, respectivamente.

$$\%Cd = \frac{C_i - C_f}{C_i} \cdot 100 \quad (1)$$

$$\%Cu = \frac{C_i - C_f}{C_i} \cdot 100 \quad (2)$$

Sendo:

%Cd = porcentagem de remoção do cádmio total (%)

%Cu = porcentagem de remoção do cobre total (%)

C_i = concentração inicial do metal (mg L^{-1})

C_f = concentração final do metal (mg L^{-1})

As quantidades de Cd e Cu adsorvidas por massa do biossorvente no equilíbrio foram determinadas pela Equação 3.

$$qe = \frac{(C_i - C_e)V}{m} \quad (3)$$

Sendo:

q_e = capacidade de adsorção (mg g^{-1})

C_i = concentração inicial do adsorvato (mg L^{-1})

C_e = concentração do adsorvato em equilíbrio (mg L^{-1})

V = volume da solução (L)

m = massa do biossorvente (mg)

O estudo cinético foi realizado pela aplicação dos modelos pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

Modelo cinético de pseudo-primeira ordem

A equação de Lagergren (1898) é considerada uma das primeiras equações estabelecidas para adsorção em superfícies sólidas de um sistema sólido/líquido, muito conhecida como equação cinética de pseudo-primeira ordem. Esta denominação distingue a

equação cinética baseada na capacidade de adsorção do sólido da equação baseada na concentração da solução (HO e MCKAY, 1998).

Este modelo, em sua forma não linear, é apresentado na Equação 4 (KUMAR, RAY e CHAKRABORTY, 2008):

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (4)$$

Sendo:

q_e (mg g⁻¹) e q_t (mg g⁻¹) = quantidade de adsorvato retidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t

K_1 (min⁻¹) = constante de taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem

Em muitos casos a pseudo-primeira ordem não se ajusta em toda faixa de tempo de contato, sendo geralmente aplicável em tempos acima de 20 a 30 minutos iniciais do processo de adsorção (HO e MCKAY, 1999).

Modelo cinético de pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem também é baseado na capacidade de adsorção da fase sólida e relata o comportamento do processo em toda a faixa de tempo de contato. Este modelo está representado pela Equação 5 (HO, 2006). Pseudo-segunda ordem em forma não linear:

$$q_t = \frac{K_2 q_e^2 t}{1 + K_2 q_e t} \quad (5)$$

Sendo:

K_2 = é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem (g mg⁻¹min⁻¹)

q_e = quantidades de adsorvato retidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t

De acordo com Tan et al. (2015), o modelo cinético de pseudo-segunda ordem se baseia na etapa de limitação de taxa que pode ser a sorção química envolvendo forças de valência através do compartilhamento ou troca de elétrons entre adsorvente e adsorvato.

A taxa de adsorção inicial pode ser obtida por (Equação 6):

$$h = k_2 * q_e^2 \quad (6)$$

Sendo:

h = taxa inicial de adsorção inicial para o modelo de pseudo-segunda ordem (mg g⁻¹ min⁻¹)

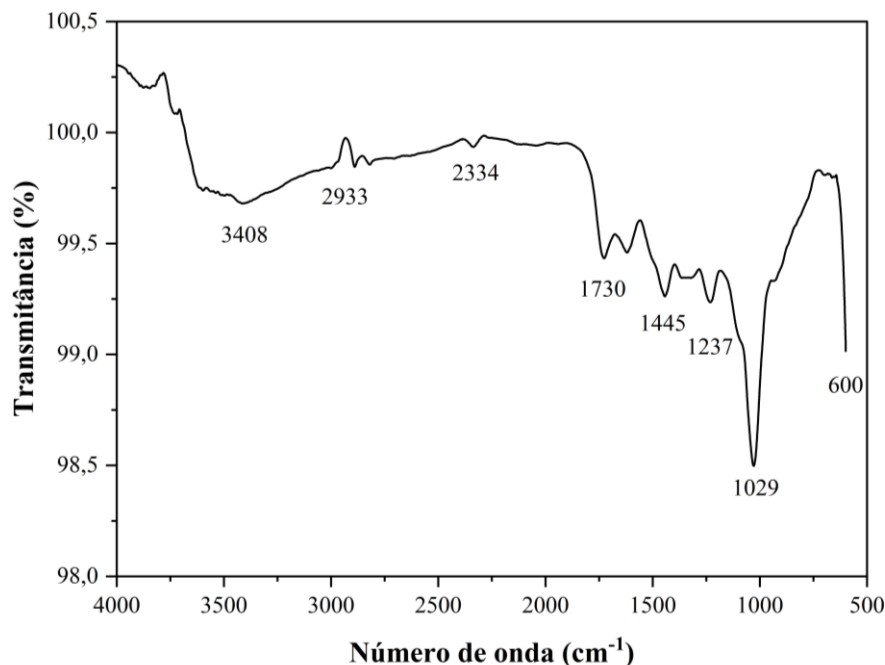
Resultados e Discussão

Caracterização de cascas do Eucalyptus urograndis in natura

A análise dos espectros no infravermelho pode permitir a identificação dos grupos funcionais que atuam como sítios de adsorção (NASCIMENTO et al., 2014a). O processo de biossorção pode ocorrer por meio da presença de grupos funcionais que compõem a biomassa como a celulose, proteínas e lignina (RODRIGUES et al., 2006). Os espectros no infravermelho para as cascas do híbrido *in natura* (Figura 1) apresentaram banda em 3408 cm⁻¹ que pode ser atribuída às vibrações de estiramento de O-H, pertencentes à estrutura da celulose e hemicelulose (OLIVEIRA et al., 2018; NASCIMENTO et al., 2014a; PAVIA et al., 2015).

A banda encontrada em 2933 cm⁻¹ pode ser atribuída aos estiramentos C-H (OLIVEIRA et al., 2018; NASCIMENTO et al., 2014a). As vibrações em 1730 cm⁻¹ podem ser referidas à carbonila (OLIVEIRA et al., 2018; KAPPOR e VCIRARAGHAVAN, 1997); DRAKE et al., 1996). A presença da banda 1445 cm⁻¹ pode ser atribuída aos estiramentos da ligação C=C de estruturas aromáticas (OLIVEIRA et al., 2018). As bandas 1237 e 1029 cm⁻¹ podem estar atribuídas ao estiramento C-O (HAN et al., 2010; OLIVEIRA et al., 2018; NASCIMENTO et al., 2014a). As bandas que apresentam ondas menores de 800 cm⁻¹ podem estar associadas ao N contendo bioligantes (BARKA et al., 2010). Desse modo, os grupos funcionais encontrados podem estar associados à adsorção pelo biossorvente.

Figura 1 – Espectros de infravermelho para casca do *Eucalyptus urograndis in natura*.



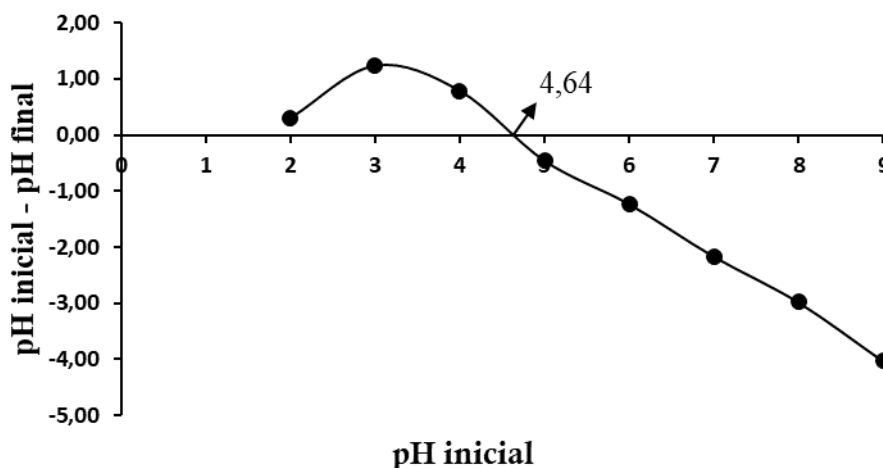
Avaliação do pH do ponto de carga zero

O pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) é importante, pois cargas do adsorvato e do adsorvente devem ser opostas para que ocorra uma maior interação eletrostática. Em pH abaixo do pH_{PCZ} do biossorvente a superfície encontra-se carregada positivamente. Em situações que o valor de pH está acima do pH_{PCZ} a superfície está carregada negativamente (YAO et., 2010; NASCIMENTO et al., 2014b).

Observa-se que o pH do ponto de carga zero da casca do híbrido *in natura* é de 4,64 (Figura 2). Este resultado pode ser comparado aos resultados encontrados por Bortoluz et al. (2019), que ao estudar o potencial de remoção utilizando lignina de *Pinus elliottii* encontrou pH_{PCZ} no valor de 4,14; e Cabral (2020), que ao estudar casca de *Mimosa tenuiflora* natural lavada encontrou valor de pH_{PCZ} próximo de 4,4 e ao estudar a casca em sua forma alcalina o valor aproximou-se de 6,5.

O efeito de baixos valores de pH está relacionado com a presença elevada de concentração de íons H⁺ na solução. Neste caso resulta-se em uma adsorção menos favorável de cátions e mais favorável de ânions, devido à repulsão eletrostática entre as superfícies positivamente carregadas do adsorvente e do metal (YAO et., 2010; NASCIMENTO et al., 2014a).

Figura 2 – pH do ponto de carga zero da casca do *Eucalyptus urograndis in natura*.



*Remoção dos metais em relação ao tempo de contato e em função do pH
Cádmio (Cd)*

A quantidade de metal removida da solução aquosa foi avaliada em relação ao tempo de contato com o bioissorvente para diferentes valores de pH iniciais: 5,88 (natural), 3,03 e 5,02 (Tabela 1).

Tabela 1 – Remoção de cádmio de acordo com o pH

Tempo de contato (min)	pH 5,88 (natural)	Remoção (%)	pH 3,03	Remoção (%)	pH 5,02	Remoção (%)
0	5,88 ± 0,78	-	3,03 ± 0,00	-	5,02 ± 0,01	-
15	4,96 ± 0,11	70,33 ± 2,64	4,21 ± 0,04	89,09 ± 6,32	4,81 ± 0,05	91,54 ± 0,79
30	4,90 ± 0,05	74,87 ± 3,09	4,41 ± 0,01	88,66 ± 1,41	4,77 ± 0,04	91,70 ± 3,76
60	4,81 ± 0,02	76,51 ± 2,98	4,45 ± 0,03	94,51 ± 3,31	4,78 ± 0,04	93,40 ± 2,87
90	4,81 ± 0,04	78,33 ± 2,40	4,42 ± 0,07	91,15 ± 0,67	4,76 ± 0,03	92,70 ± 2,35
120	4,76 ± 0,02	79,49 ± 1,88	4,47 ± 0,06	95,02 ± 3,50	4,76 ± 0,05	95,24 ± 2,22
150	4,76 ± 0,03	80,50 ± 3,26	4,47 ± 0,05	96,24 ± 1,22	4,76 ± 0,02	93,98 ± 3,52
180	4,76 ± 0,06	78,98 ± 2,27	4,46 ± 0,03	94,39 ± 3,27	4,76 ± 0,03	94,72 ± 1,98
240	4,75 ± 0,03	80,21 ± 3,40	4,46 ± 0,05	94,60 ± 1,08	4,74 ± 0,04	96,42 ± 1,52

Para o Cd total a remoção foi maior em condições de valores de pH iniciais 3,03 e 5,02, com aproximadamente 89,09 ± 6,32% e 91,54 ± 0,79%, respectivamente, em 15 min de tempo de contato com o bioissorvente. Após 15 min não foi observada diferença significativa entre os

valores de remoção para os valores de pH 3,03 e 5,02, que foram de aproximadamente $94,60 \pm 1,08\%$ e $96,42 \pm 1,52\%$, respectivamente, para 240 min de experimento.

Observou-se que com o pH inicial 5,02 obteve-se a maior remoção de Cd total em comparação com os demais valores de pH iniciais avaliados. De acordo com Blázquez et al. (2005), esta observação pode estar relacionada com a diminuição da presença de íons H_3O^+ na solução, competindo diretamente com o Cd pelos sítios de adsorção livres.

Segundo Witek-Krowiak et al. (2011) cinéticas que envolvem adsorção apresentam uma rápida remoção inicial dos metais em soluções seguidas por um processo mais lento. Assim, nota-se que em 15 min ocorreu uma maior adsorção e logo após o equilíbrio foi alcançado. De acordo com Ibrahim et al. (2010) a maioria dos sítios ativos do adsorvente encontra-se disponível inicialmente, conforme são ocupadas as moléculas presentes na solução tornam-se mais difíceis de serem adsorvidas, devido às forças de repulsão entre as moléculas adsorvidas no sólido e remanescentes na solução.

Os valores de pH da solução aquosa durante o processo de remoção do Cd sofreram maior alteração aos 30 min do processo de biossorção, alcançando o equilíbrio até o final do experimento. Em pH inicial 5,88 (natural) e pH inicial 5,02, os experimentos terminaram com pH próximo de 4,75. Já para pH 3,03, os experimentos terminaram com pH próximo de 4,46. Os valores de remoção de Cd sofreram pequenas variações quando os valores de pH ficaram próximos de 4,7, 4,4 e 4,7 para os valores de pH iniciais 5,88 (natural), 3,03 e 5,02, respectivamente, após 15 min de experimento (Tabela 1).

Cobre (Cu)

As remoções de Cu total da solução aquosa para diferentes tempos de contato e valores de pH iniciais podem ser observadas na Tabela 2.

Nota-se que não houve remoção completa do Cu na solução aquosa, principalmente em pH 5,88 (natural), onde encontrou-se remoção de aproximadamente $41,99 \pm 10,26\%$ aos 240 min de experimento. Em pH inicial 5,02 houve remoção de aproximadamente $87,57 \pm 2,24\%$ ao final do experimento.

Tabela 2 – Remoção de cobre de acordo com o pH

Tempo de contato (min)	pH 5,88 (natural)	Remoção (%)	pH 3,03	Remoção (%)	pH 5,02	Remoção (%)
0	5,88 ± 0,78	-	3,03 ± 0,00	-	5,02 ± 0,01	-
15	4,96 ± 0,11	23,45 ± 10,47	4,21 ± 0,04	87,82 ± 6,60	4,81 ± 0,05	75,97 ± 3,98
30	4,90 ± 0,05	40,73 ± 4,42	4,41 ± 0,01	85,91 ± 5,98	4,77 ± 0,04	74,13 ± 4,70
60	4,81 ± 0,02	41,65 ± 7,52	4,45 ± 0,03	86,51 ± 8,73	4,78 ± 0,04	86,69 ± 7,24
90	4,81 ± 0,04	42,19 ± 7,28	4,42 ± 0,07	85,86 ± 5,75	4,76 ± 0,03	82,75 ± 5,11
120	4,76 ± 0,02	43,19 ± 6,38	4,47 ± 0,06	87,77 ± 4,76	4,76 ± 0,05	83,84 ± 2,12
150	4,76 ± 0,03	41,53 ± 5,98	4,47 ± 0,05	92,53 ± 6,22	4,76 ± 0,02	82,37 ± 5,20
180	4,76 ± 0,06	41,08 ± 8,27	4,46 ± 0,03	92,08 ± 2,08	4,76 ± 0,03	90,03 ± 4,45
240	4,75 ± 0,03	41,99 ± 10,26	4,46 ± 0,05	92,08 ± 3,19	4,74 ± 0,04	87,57 ± 2,24

Observa-se que a adsorção aconteceu nos primeiros 15 min de processo, já que neste período tem-se a presença de um grande número de sítios disponíveis para o processo. Com o decorrer do tempo nota-se que a adsorção aumenta gradativamente à medida que os sítios vão ficando indisponíveis. Em pH 5,88 (natural) o processo entra em estado de equilíbrio aos 30 min de adsorção. De acordo com Oliveira et al. (2018), conforme o tempo de adsorção aumenta, o processo tende a ficar mais lento devido a ocupação dos sítios de ligação. Destaca-se que em pH inicial 3,03, nos primeiros 15 min, a remoção de Cu foi de aproximadamente 87,82 ± 6,60%, sendo que ao final do processo a remoção aumentou para aproximadamente 92,08 ± 3,19%.

Os valores de remoção de Cu aumentaram quando os valores de pH ficaram próximos de 4,47 e 4,76 para os pH iniciais 3,03 e 5,02, respectivamente, após 15 min de experimento (Tabela 2). Para o pH inicial 5,88 (natural) nota-se que o equilíbrio foi atingido com 30 min de tempo de contato e o valor de pH para 15 min e 30 min variou de 4,96 ± 0,11 para 4,90 ± 0,05, respectivamente.

Estudo Cinético

Por meio do estudo cinético é possível determinar a velocidade que o adsorvato é transferido para superfície de adsorvente, e assim avaliar a eficiência e o tempo do processo necessário para que o sistema atinja o equilíbrio, o qual pode ser influenciado pelas

características físicas e químicas do adsorvato, adsorvente e condições operacionais do processo (PLICAS, 2013; XAVIER et al., 2019).

A cinética de adsorção pode ser afetada por vários processos tais como transferência de massa, reação química e difusão de partículas (XIE et al., 2019). A cinética do processo desempenha um papel importante na adsorção (PANDEY et al., 2015). Assim, os dados experimentais foram modelados utilizando os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. As Figuras 3, 4 e 5 apresentam a capacidade de adsorção (q_e) em função do tempo de contato para o cádmio em diferentes valores de pH iniciais.

Figura 3 – Modelos cinéticos pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem em pH 5,88 (natural) para Cd.

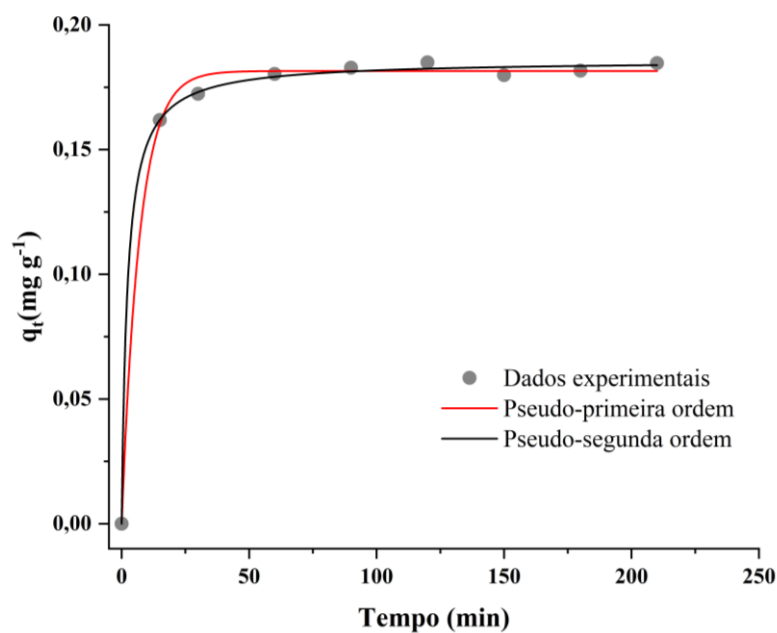


Figura 4 – Modelos cinéticos pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem em pH 3,03 para Cd.

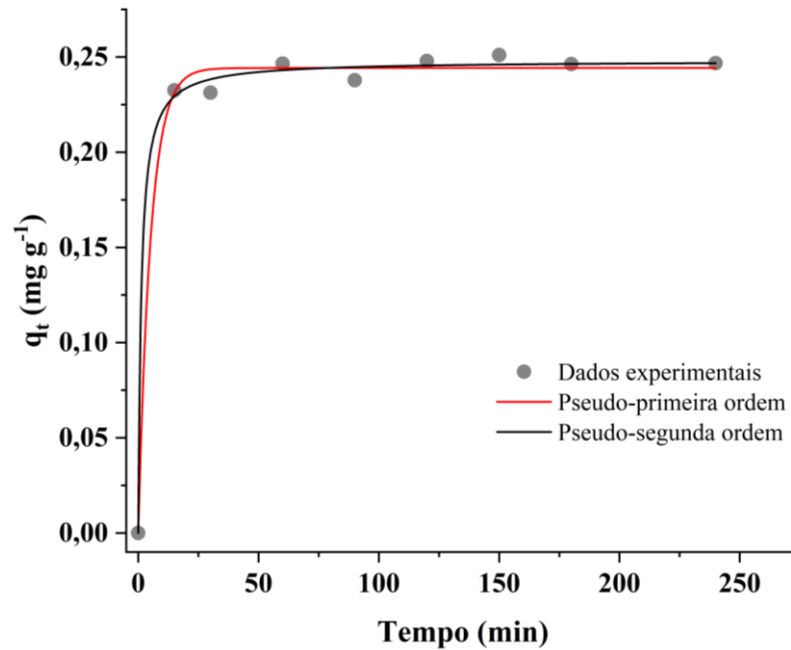
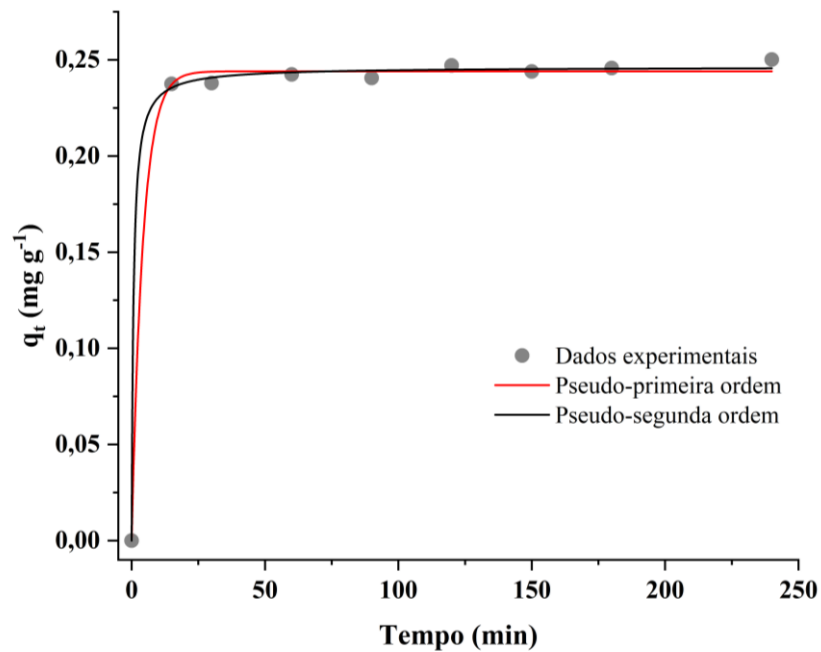


Figura 5 – Modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem em pH 5,02 para Cd.



Observa-se que a adsorção ocorre de maneira rápida nos primeiros minutos de contato, fundamentando assim a capacidade de remoção deste metal. Em valores de pH iniciais 5,88 (natural), pH 3,03 e pH 5,02 a adsorção do Cd começa na capacidade de 0,1618 mg g⁻¹, 0,2324 mg g⁻¹ e 0,2374 mg g⁻¹, respectivamente, e vai aumentando gradativamente até atingir o equilíbrio. É possível observar que em todos os valores de pH o processo entrou em equilíbrio aos 15 min, havendo pequenas oscilações ao decorrer do tempo.

Constata-se que o melhor modelo cinético a se ajustar aos dados experimentais para pH 5,88 (natural), pH 3,03 e pH 5,02 foi o de pseudo-segunda ordem (Tabela 3), observando que neste modelo os coeficientes de determinação estão mais próximos de 1, assim como também apresentaram os menores erros de modelagem, indicando que o q_e experimental se aproxima mais do q_e calculado pelo modelo de pseudo-segunda ordem. Por meio deste resultado constata-se que o passo limitante do processo seja a quimiossorção, processo no qual ocorrem ligações químicas envolvendo forças de valência entre o adsorvente e adsorvato (OLIVEIRA et al., 2008; FENG et al., 2011; HO e MCKAY, 1998; HO e MCKAY, 1999).

Tabela 3 - Parâmetros de modelos cinéticos do processo de adsorção do cádmio

Modelo cinético	pH	K ₁ (min ⁻¹) ± DP	q _e (mg g ⁻¹) ± DP	R ²	χ ²	h ₀ (mg g ⁻¹ min ⁻¹)
Pseudo-primeira ordem	Natural	0,143±0,002	0,181 ± 0,0013	0,997	1,072x10 ⁻⁵	-
	3,03	1,952±0,034	0,244 ± 0,0023	0,994	3,838x10 ⁻⁵	-
	5,02	0,238±0,039	0,244±0,0014	0,998	1,426x10 ⁻⁵	-
Modelo cinético	pH	K ₂ (min ⁻¹) ± DP	q _e (mg g ⁻¹) ± DP	R ²	χ ²	h ₀ (mg g ⁻¹ min ⁻¹)
Pseudo-segunda ordem	Natural	2,439±0,2505	0,186±9,29x10 ⁻⁴	0,999	3,60x10 ⁻⁶	0,0837
	3,03	3,277±1,0369	0,248±0,002	0,997	2,14x10 ⁻⁵	0,2017
	5,02	5,882±1,9013	0,246±0,001	0,998	7,95x10 ⁻⁶	0,3568

R² é o coeficiente de determinação do modelo matemático em relação aos dados experimentais; χ² indica o valor do erro da modelagem, h₀= taxa inicial de adsorção para o modelo de pseudo-segunda ordem

As Figuras 6, 7 e 8 mostram as curvas referentes ao processo de adsorção do Cu em relação ao tempo de contato. Através das curvas apresentadas foram aplicados modelos cinéticos para diferentes valores de pH.

Figura 6 – Modelos cinéticos pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem em pH 5,88 (natural) para Cu.

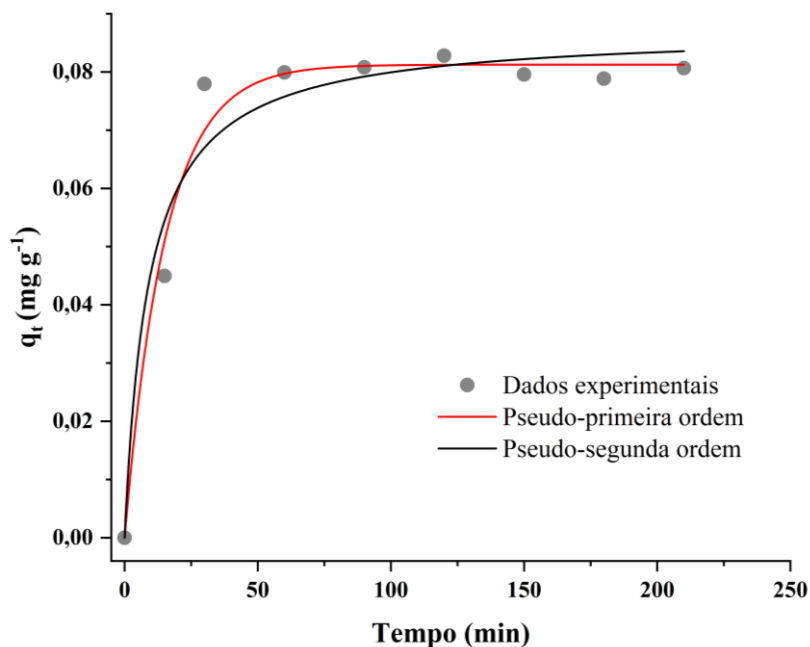


Figura 7 – Modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem em pH 3,03 para Cu.

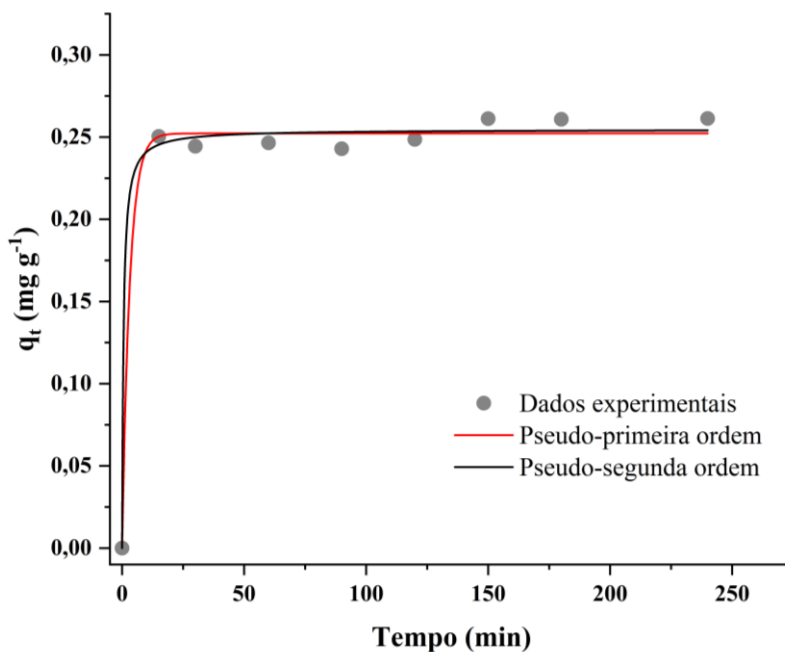
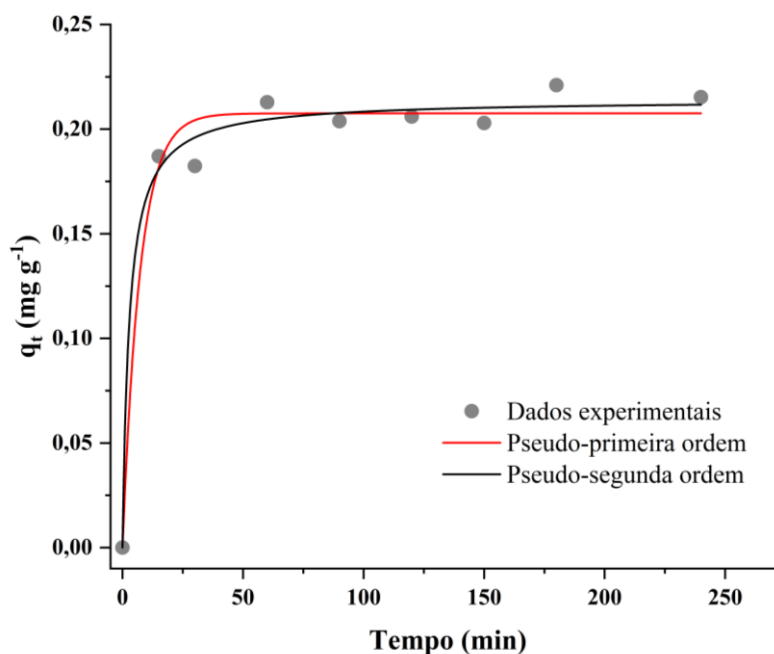


Figura 8 – Modelos cinéticos pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem em pH 5,02 para Cu.



Nota-se que a adsorção ocorre nos primeiros minutos de contato, viabilizando que tal processo tem grande capacidade na remoção de Cu em meio aquoso. Ao comparar resultados obtidos pela adsorção do metal Cd é notável que em pH inicial 5,88 (natural) a adsorção do Cu não foi muito significativa, já que a capacidade máxima de adsorção foi de 0,0827 mg g⁻¹. Já em pH inicial 3,03 há uma alta capacidade adsorptiva nos primeiros 15 min, 0,2503 mg g⁻¹. Para o pH inicial 5,02 a capacidade mínima foi de 0,1823 mg g⁻¹.

Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foram aplicados e os parâmetros obtidos pelo ajuste estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Parâmetros de modelos cinéticos do processo de adsorção do cobre

Modelo cinético	pH	K ₁ (min ⁻¹) ± DP	q _e (mg g ⁻¹) ± DP	R ²	χ ²	h ₀ (mg g ⁻¹ min ⁻¹)
Pseudo-primeira ordem	Natural	0,065±0,000	0,081 ± 0,000	0,982	1,592x10 ⁻⁵	-
	3,03	0,323±0,283	0,252 ± 0,003	0,992	6,150x10 ⁻⁵	-
	5,02	0,237±0,04	0,244±0,0014	0,998	1,426x10 ⁻⁵	-
Modelo cinético	pH	K ₂ (min ⁻¹) ± DP	q _e (mg g ⁻¹) ± DP	R ²	χ ²	h ₀ (mg g ⁻¹ min ⁻¹)
	Natural	1,272±0,453	0,087±0,003	0,957	3,781x10 ⁻⁵	0,0096

Pseudo- segunda ordem	3,03	6,892±6,645	0,255±0,004	0,993	5,331x10 ⁻⁵	0,4481
	5,02	5,882±1,901	0,246±0,001	0,999	7,95x10 ⁻⁶	0,3559

R^2 é o coeficiente de determinação do modelo matemático em relação aos dados experimentais; χ^2 indica o valor do erro da modelagem, h_0 = taxa inicial de adsorção para o modelo de pseudo-segunda ordem

Diante dos resultados, o modelo de pseudo-segunda ordem foi o melhor em condição de pH 3,03 e pH 5,02, sendo que em pH 5,88 (natural) o modelo de pseudo-primeira ordem se ajustou melhor aos dados experimentais.

Conclusão

A casca de *Eucalyptus urograndis* apresentou valor de pH_{PCZ} e grupos funcionais de celulose que podem favorecer o processo de adsorção dos metais. A cinética de adsorção do Cd e Cu pode ser descrita pelo modelo de pseudo-segunda ordem, cujo processo de adsorção é governado pelo número de sítios livres do adsorvente, sugerindo assim que a adsorção seja de natureza quimiosortiva. Melhores remoções de Cd e Cu foram obtidas para valores de pH inicial de 5,02 e 3,03, respectivamente.

A casca do *Eucalyptus urograndis*, natural e sem tratamento químico, demonstrou ser um biossorvente eficiente na adsorção de Cd e Cu, portanto, apresentou potencial para aplicação em processos de efluentes para remoção destes íons em meio aquoso.

Agradecimentos

À Universidade Federal de Uberlândia.

Referências

- Antunes, E. C. E. da S., Pereira, J. E. S., Ferreira, R. L. da S., Medeiros, M. de F. D. de, & Barros Neto, E. L. (2018). Remoção de corante têxtil utilizando a casca do abacaxi como adsorvente natural. *Holos*, 3, 81–97. <https://doi.org/10.15628/holos.2018.5334>
- Barka, N., Abdennouri, M., Boussaoud, A., & EL Makhfouk, M. (2010). Biosorption characteristics of Cadmium (II) onto *Scolymus hispanicus* L. as low-cost natural biosorbent. *Desalination*, 258(1-3), 66–71. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.03.046>

- Beltran, L. B., Januário, E. F. D., Araújo, L. A. de, Souza, A. C., Meloni, C. E. P., Magiero, P. E., Bergamasco, R., & Vieira, A. M. S. (2020). Processo de biossorção de corante utilizando casca de tangerina (*Citrus reticulata*). *Brazilian Journal of Development*, 6(6), 41760–41771. <https://doi.org/10.34117/bjdv6n6-641>
- Blázquez, G., Hernáinz, F., Calero, M., & Ruiz-Núñez, L. F. (2005). Removal of cadmium ions with olive stones: the effect of some parameters. *Process Biochemistry*, 40(8), 2649–2654. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2004.11.007>
- Blázquez, G., Martín-Lara, M. A., Dionisio-Ruiz, E., Tenorio, G., & Calero, M. (2011). Evaluation and comparison of the biosorption process of copper ions onto olive stone and pine bark. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 17(5), 824–833. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2011.08.003>
- Bortoluz, J., Cemin, A., Bonetto, L. R., Ferrarini, F., Esteves, V. I., & Giovanela, M. (2019). Isolation, characterization and valorization of lignin from *Pinus elliottii* sawdust as a low-cost biosorbent for zinc removal. *Cellulose*, 26(8), 4895–4908. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02399-9>
- Cabral, A. A., Araújo, H. W. C. de, & Almeida, M. M. de. (2020). Biossorção de íons cobre utilizando a casca de *Mimosa tenuiflora*. *Brazilian Journal of Development*, 6(10), 77963–77982. <https://doi.org/10.34117/bjdv6n10-285>
- Drake, L. R., Lin, S., Rayson, G. D., & Jackson, P. J. (1996). Chemical Modification and Metal Binding Studies of *Datura innoxia*. *Environmental Science & Technology*, 30(1), 110–114. <https://doi.org/10.1021/es950131d>
- El-Sayed, H. E. M., & El-Sayed, M. M. H. (2014). Assessment of Food Processing and Pharmaceutical Industrial Wastes as Potential Biosorbents: A Review. *BioMed Research International*, 2014, 1–24. <https://doi.org/10.1155/2014/146769>
- Feng, N., Guo, X., Liang, S., Zhu, Y., & Liu, J. (2011). Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified orange peel. *Journal of Hazardous Materials*, 185(1), 49–54. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.08.114>
- Gafoor, A., None Dhanasekar, Kumar, S., Sankaran, N., None Sivaranjani, Begum, S., & Rahman, Z. (2020). Elimination of nickel (II) ions using various natural/modified clay minerals: A review. *Materials Today: Proceedings*, 37, 2033–2040. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.07.500>

- Han, R., Zhang, L., Song, C., Zhang, M., Zhu, H., & Zhang, L. (2010). Characterization of modified wheat straw, kinetic and equilibrium study about copper ion and methylene blue adsorption in batch mode. *Carbohydrate Polymers*, 79(4), 1140–1149. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.10.054>
- Ho, Y. S., & McKay, G. (1998). Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chemical Engineering Journal*, 70(2), 115–124. [https://doi.org/10.1016/s0923-0467\(98\)00076-1](https://doi.org/10.1016/s0923-0467(98)00076-1)
- Ho, Y. S., & McKay, G. (1999). The sorption of lead (II) ions on peat. *Water Research*, 33(2), 578–584. [https://doi.org/10.1016/s0043-1354\(98\)00207-3](https://doi.org/10.1016/s0043-1354(98)00207-3)
- Ho, Y. S. (2006). Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: A comparison of linear and non-linear methods. *Water Research*, 40(1), 119–125. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.10.040>
- Ibrahim, M. N. M., Ngah, W. S. W., Norliyana, M. S., Daud, W. R. W., Rafatullah, M., Sulaiman, O., & Hashim, R. (2010). A novel agricultural waste adsorbent for the removal of lead (II) ions from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 182(1-3), 377–385. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.06.044>
- Kapoor, A., & Viraraghavan, T. (1997). Heavy metal biosorption sites in *Aspergillus niger*. *Bioresource Technology*, 61(3), 221–227. [https://doi.org/10.1016/s0960-8524\(97\)00055-2](https://doi.org/10.1016/s0960-8524(97)00055-2)
- Kumar, P. A., Chakraborty, S., & Ray, M. (2008). Removal and recovery of chromium from wastewater using short chain polyaniline synthesized on jute fiber. *Chemical Engineering Journal*, 141(1-3), 130–140. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.11.004>
- Lagergren, S.Y. (1898). Zur Theorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakad. Handlingar*, 24, 1-39.
- Martins, W. A., Oliveira, A. M. B. M. de, Morais, C. E. P. de, Coelho, L. F. de O., & Medeiros, J. F. de. (2015). Reaproveitamento de resíduos agroindustriais de casca banana para tratamento de efluentes. *Revista Verde de Agroecologia E Desenvolvimento Sustentável*, 10(1), 96. <https://doi.org/10.18378/rvads.v10i1.3361>
- Martins, B. E. B., Moura, C. W., Oliveira, L. L., Melo, N. M., N., Knebelkamp, P., & Rhoden, S. M. (2021). Remoção de metais da água utilizando cascas de bananas frescas. *Brazilian Journal of Development*, 7(4), 36806–36817. <https://doi.org/10.34117/bjdv7n4-239>

- Nascimento, R. F., Lima, A. C. A., Vidal, C. B., Melo, D. Q., & Raulino, G. S. C. (2014a). *Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais*. Fortaleza: Imprensa Universitária.
- Nascimento, R. F., Neto, V. O. S., Melo, D. Q., Sousa, F. W., & Cavalcanti, R. M. (2014b). *Uso de bioadsorventes lignocelulósicos na remoção de poluentes de efluentes aquosos*. Fortaleza: Imprensa Universitária.
- Oliveira, F. M. de, Coelho, L. M., & Melo, E. I. de. (2018). Avaliação de processo adsorativo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante azul de metileno. *Matéria*, 23(4). <https://doi.org/10.1590/s1517-707620180004.0557>
- Oliveira, L. S., Franca, A. S., Alves, T. M., & Rocha, S. D. F. (2008). Evaluation of untreated coffee husks as potential biosorbents for treatment of dye contaminated waters. *Journal of Hazardous Materials*, 155(3), 507–512. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.11.093>
- Pandey, S. K., Diwan, S., & Soni, R. (2015). Review of mathematical modelling of thin layer drying process. *International Journal of Current Engineering and Scientific Research*, 2(1), 96-107.
- Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S., & Vyvyan, J. R. (2015). *Introdução à espectroscopia*, 2ª edição, São Paulo: Cengage Learning.
- Plicas, M. A., Cabral, D. C. A., & Manzini, F. F. (2013). Adsorção de cádmio em solo da cidade de Neves Paulista-SP. *Periódico Eletrônico Fórum Ambiental Da Alta Paulista*, 9(11). <https://doi.org/10.17271/198008279112013495>
- Rodrigues, R. F., Trevenzoli, R. L., Santos, L. R. G., Leão, V. A., & Botaro, V. R. (2006). Adsorção de metais pesados em serragem de madeira tratada com ácido cítrico. *Engenharia Sanitaria E Ambiental*, 11, 21–26. <https://doi.org/10.1590/S1413-41522006000100004>
- Sharma, P., Iqbal, H. M. N., & Chandra, R. (2021). Evaluation of pollution parameters and toxic elements in wastewater of pulp and paper industries in India: A case study. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 100163. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2021.100163>
- Tan, X., Liu, Y., Zeng, G., Wang, X., Hu, X., Gu, Y., & Yang, Z. (2015). Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. *Chemosphere*, 125, 70–85. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.12.058>

- Thirunavukkarasu, A., Nithya, R., & Sivashankar, R. (2021). Continuous fixed-bed biosorption process: A review. *Chemical Engineering Journal Advances*, 8, 100188. <https://doi.org/10.1016/j.ceja.2021.100188>
- Volesky, B., & Naja, G. (2007). Tecnologia de biosorção: iniciando uma empresa. *Revista Internacional de Transferência e Comercialização de Tecnologia*, 6(2-4), 196–211.
- Witek-Krowiak, A., Szafran, R. G., & Modelski, S. (2011). Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent. *Desalination*, 265(1-3), 126–134. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.07.042>
- Xavier, A. S., Silva, D. O., Silva, L. H. M., Garcia, T. S. T., & Morais, M. N. (2019). Remoção de cádmio e cromo usando casca de café como adsorvente em processo batelada. *Blucher Chemical Engineering Proceedings*, 77–83. <https://doi.org/10.5151/cobecic2019-eat112>
- Xie, C., Yan, D., Chen, W., Zou, Y., Chen, R., Zang, S.-Q., Wang, Y., Yao, X., & Wang, S. (2019). Insight into the design of defect electrocatalysts: From electronic structure to adsorption energy. *Materials Today*, 31, 47–68. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2019.05.021>
- Yao, Z.-Y., Qi, J.-H., & Wang, L.-H. (2010). Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the biosorption of Cu (II) onto chestnut shell. *Journal of Hazardous Materials*, 174(1-3), 137–143. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.027>

Publisher: Universidade Federal de Jataí. Instituto de Geografia. Programa de Pós-graduação em Geografia. Publicação no Portal de Periódicos UFJ. As ideias expressadas neste artigo são de responsabilidade de seus autores, não representando, necessariamente, a opinião dos editores ou da universidade.

Contribuições dos autores:

Mikaelle Maria Alves Garcia: Realização dos experimentos, Análise dos resultados, Escrita do artigo. Daiane Gabriela Ribeiro: Realização dos experimentos, Análise dos resultados, Escrita do artigo. Edmar Isaias de Melo: Orientação dos experimentos, Análise dos resultados, Escrita do artigo. Roseli Mendonça Dias: Orientação dos experimentos, Análise dos resultados, Escrita do artigo.

Conflito de interesse: Os autores declaram que não possuem interesses financeiros ou não financeiros relevantes relacionados a este trabalho.