

# Cinética de adsorção de cobre (II) utilizando bioadsorventes

Adsorption kinetics of copper (II) using bioadsorbents

G. L. Lucena<sup>1,2</sup>; A. G. Silva<sup>1</sup>; L. M. C. Honório<sup>2</sup>; V. D. Santos<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, 58059-900, João Pessoa-PB, Brasil

<sup>2</sup>Departamento de Química, Universidade Estadual da Paraíba, 58429-500, Campina Grande-PB, Brasil

guilherme\_leo1@yahoo.com.br

(Recebido em 01 de agosto de 2012; aceito em 26 de setembro de 2012)

Folhas desidratadas de Erva-sal (*Atriplex Nummularia Lindl*) e Taro (*Colocasia Antiquorum Schott*), popularmente conhecida no Brasil como Taioba-Brava, foram utilizadas como bioadsorventes na remoção de íons  $\text{Cu}^{2+}$  de soluções aquosas com o objetivo de verificar a capacidade máxima de adsorção ( $q_e$ ) e parâmetros cinéticos. De acordo com os resultados obtidos através de espectroscopia de absorção atômica (AAS), na quantificação de íons  $\text{Cu}^{2+}$  adsorvidos pelos bioadsorventes, foi possível avaliar as porcentagens de remoção destes íons. Os dados experimentais se ajustaram aos modelos cinéticos de pseudo-segunda ordem indicando que o bioadsorvente Erva-sal apresentou maior capacidade de adsorção do que a Taioba-Brava. As constantes de velocidade, à 27°C, foram determinados.

Palavras-chave: Bioadsorventes; Erva-sal; Taioba-Brava

Dehydrated leaves of Saltbush (*Atriplex Nummularia Lindl*) and Taro (*Colocasia Antiquorum Schott*), popularly known in Brazil as Taioba-Brava, were used as bioadsorbents in the  $\text{Cu}^{2+}$  removal from aqueous solutions in order to verify the maximum adsorption capacity ( $q_e$ ) as well as the kinetic parameters. According to the results obtained by atomic absorption spectroscopy (AAS), in the quantification of  $\text{Cu}^{2+}$  adsorbed by the bioadsorbents, it was possible to evaluate the percentage removal of these ions. The experimental data were found to fit quite well with the pseudo-second order kinetic models indicating that the Saltbush bioadsorbent presented a higher adsorption capacity than the Taioba-Brava one. Furthermore, the rate constants, at 27 °C, were also determined.

Keywords: Bioadsorbents; Saltbush; Taioba-Brava

## 1. INTRODUÇÃO

O tratamento de efluentes líquidos contendo metais pesados tem atraído a atenção de uma grande quantidade de pesquisadores em todo o mundo. Diferentemente do que acontece com a matéria orgânica, os metais pesados não se decompõem, mas, vão se acumulando em níveis tróficos ameaçando a saúde de plantas e animais<sup>[1-4]</sup>.

Os processos de adsorção utilizando adsorventes vegetais é uma forma promissora, economicamente viável e vêm apresentando bons resultados<sup>[5-7]</sup>. A utilização destes bioadsorventes, portanto, além de oferecer uma opção de baixo custo para processos de purificação de efluentes, oferece também uma alternativa de aproveitamento destes materiais, reduzindo o impacto ambiental de seu descarte.

A *Atriplex nummularia lindl* também conhecida como erva-sal é uma espécie forrageira originária da Austrália, possuindo alta capacidade absorvedora de sais. A tolerância desta espécie a ambientes salinos é originado a partir do desenvolvimento de mecanismos especializados de acumulação de sais no interior da planta, ou de eliminação destes por meio de vesículas especiais existentes na superfície das folhas<sup>[8]</sup>. As folhas de atriplex nummularia possuem grandes quantidades de ânion oxalato ( $\text{C}_2\text{O}_4$ )<sup>2-</sup><sup>[9]</sup>.

Taioba-brava é a nomenclatura vulgar empregada para a espécie *Colocasia antiquorum schott*. Todas as suas partes são tóxicas (raiz, caule e folhas). A ingestão e o contato com a planta pode causar queimação, edema de lábios; boca e língua; náuseas, vômitos, dificuldade de engolir e asfixia<sup>[10]</sup>. Todas estas características são atribuídas a grandes quantidades de oxalato de cálcio,  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ <sup>[11]</sup>.

A presença de íons oxalato pode está relacionado diretamente com a capacidade de adsorção de íons metálicos por espécies desse tipo. Esse ânion tem um importante papel na química de formação de compostos de coordenação. Essa classe de substâncias tem como característica a presença de um íon metálico central e em volta espécies conhecidas como ligantes que podem ser átomos, ânions moléculas neutras e íon-moléculas<sup>[12]</sup>.

Neste trabalho folhas de erva-sal e taioba-brava foram desidratadas e utilizadas como bioadsorventes na remoção de íons  $\text{Cu}^{2+}$  de soluções aquosas de  $\text{CuSO}_4$ . A investigação da capacidade de adsorção e os parâmetros cinéticos destes sistemas foram avaliados.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. Bioadsorventes

Folhas das espécies vegetais de Erva-sal e Taioba-brava foram colhidas e desidratadas em estufa sob temperatura de  $100\text{ }^\circ\text{C}$  até massa constante. Os materiais foram triturados, macerados em almofariz de porcelana e peneirados até obtenção de um pó (100 mesh).

### 2.2. Preparação das soluções

Com o objetivo de avaliar a capacidade de adsorção dos bioadsorventes na remoção de cobre (II), soluções sintéticas de sulfato de cobre anidro ( $\text{CuSO}_4$ ) da Vetec foram preparadas com concentração de íons  $\text{Cu}^{2+}$  variando de  $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  à  $1000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , em pH 4,0.

### 2.3. Ensaio de adsorção

O processo reacional foi realizado utilizando erlenmeyers de 250 mL. O sistema foi composto por 80 mL de solução de sulfato de cobre, em diferentes concentrações de  $\text{Cu}^{2+}$ , com aproximadamente 500 mg do material adsorvente. O sistema ficou sob agitação constante, em temperatura ambiente ( $\sim 27^\circ\text{C}$ ), em uma mesa agitadora por 24 h. Após o tempo de contato, o material adsorvente foi separado da solução por filtrado e a solução resultante quantificada por espectroscopia de absorção atômica (AAS).

### 2.4. Estudo cinético

A avaliação da cinética de adsorção foi realizado utilizando soluções de  $\text{CuSO}_4$  com concentração  $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $\text{Cu}^{2+}$  nas mesmas condições de volume de solução, massa de adsorvente e temperatura de reação. Alíquotas foram retiradas em função da variação do tempo de contato ( $\Delta t = 30\text{ min}$ ) totalizando 300 min entre a primeira e a última amostra. Após a separação do adsorvente, as soluções foram submetidas a quantificação por AAS.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1. Percentual de remoção de $\text{Cu}^{2+}$

Na primeira etapa do estudo, foram constantes: a massa de adsorvente; o tempo de contato e volume de solução metálica. Para este processo, admitiu-se como variável a concentração das soluções de  $\text{CuSO}_4$  com objetivo de avaliar a adsorção máxima de íons  $\text{Cu}^{2+}$  pelos bioadsorventes utilizados.

A Figura 1 apresenta os percentuais de adsorção dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  pelos bioadsorventes, em diferentes concentrações iniciais sob um tempo de contato de 24h em pH  $\sim 4,0$ .

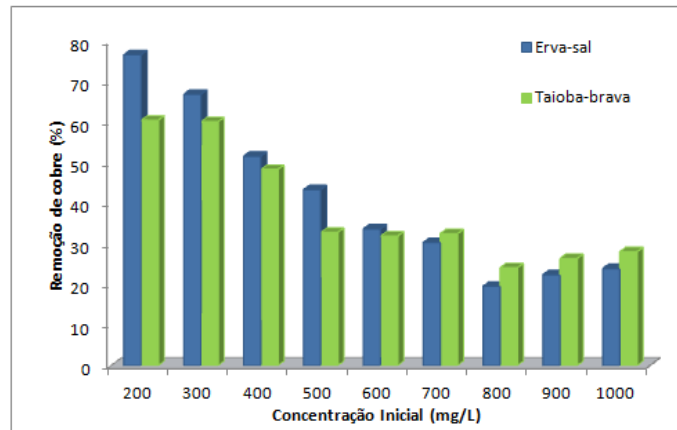


Figura 1: Percentagem de remoção de  $\text{Cu}^{2+}$  pela erva-sal e taioba-brava, sobre diversas concentrações iniciais, em  $\text{pH} \sim 4,0$ .

Os percentuais de adsorção  $\text{Cu}^{2+}$  apresentaram valores absolutos quando se utilizou concentrações diluídas deste metal. No entanto, entre as concentrações de 200-600  $\text{mg.L}^{-1}$ , a erva-sal apresentou maior eficiência na remoção do metal, quando comparada com a taioba-brava. Em concentrações superior a 700  $\text{mg.L}^{-1}$ , a taioba-brava apresentou maiores percentuais de remoção de  $\text{Cu}^{2+}$  que a erva-sal. Acredita-se que grandes teores de íons oxalato ( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ) presentes na composição das folhas destes bioadsorventes sejam os responsáveis pelo processo adsorvativo.

### 3.2. Cinética de adsorção de $\text{Cu}^{2+}$

A capacidade de adsorção ( $q_e$ ) dos bioadsorventes na remoção de íons  $\text{Cu}^{2+}$  foram estudadas em função do tempo de contanto com o objetivo de avaliar a cinética de adsorção. Na Figura 2 estão apresentados os resultados desta avaliação.

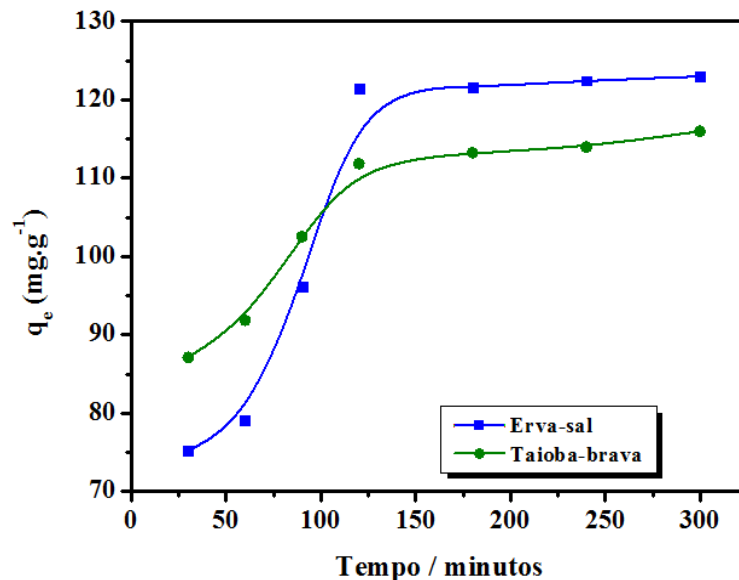


Figura 2: Efeito do tempo de contanto na adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  pelos bioadsorventes.

As curvas indicaram que a adsorção é inicialmente rápida e que o equilíbrio é atingido em cerca de 120 minutos. A cinética de adsorção para o metal em estudo sobre os bioadsorventes foram avaliadas pelos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (equação 1) e pseudo-segunda ordem (equação 2).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (\text{Eq. 1})$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2(q_e)^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{Eq. 2})$$

Onde:  $q_e$  é a capacidade de adsorção no equilíbrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ );  $q_t$  é a quantidade de metal adsorvida no tempo  $t$  (min);  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) e  $k_2$  ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ) são as constantes de velocidade referente a primeira e segunda ordem respectivamente.

Nas Figuras 3 e 4 estão apresentados os gráficos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem desses sistemas adsorvativos.

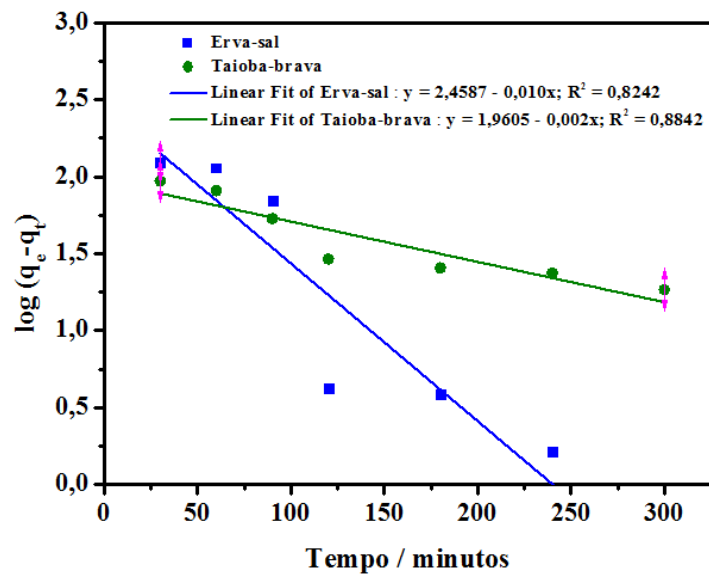


Figura 3: Gráfico de pseudo-primeira ordem para adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  pelos bioadsorventes.

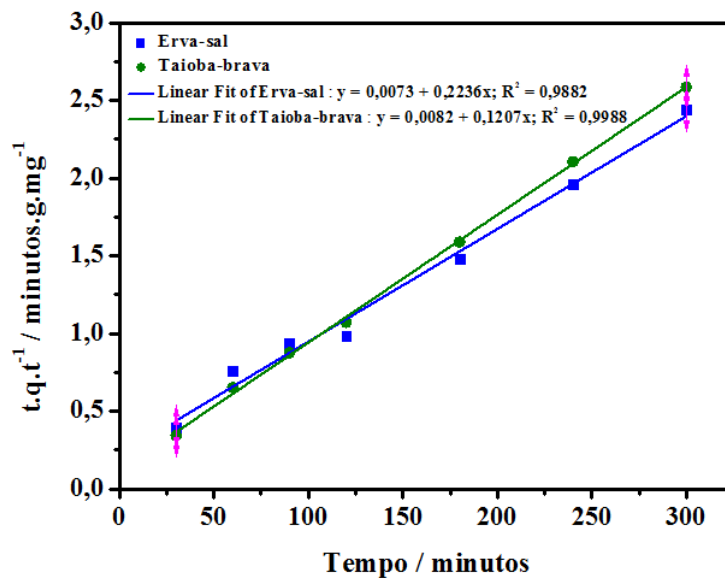


Figura 4: Gráfico de pseudo-segunda ordem para adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  pelos bioadsorventes.

Os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) dos gráficos indicam que o processo de adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  sobre os bioadsorventes sugere um comportamento de pseudo-segunda ordem. Desta maneira, foi possível calcular o valor da constante de velocidade ( $K_2$ ) e da capacidade máxima de adsorção ( $q_e$ ) neste sistema. Na Tabela 1 são apresentados estes valores.

Tabela 1: Parâmetros cinéticos de pseudo-segunda ordem

Bioadsorvente	$K_2$ ( $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ )	$q_e$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$R^2$
Erva-sal	1,99	8,89	0,9882
Taioba-brava	6,85	4,47	0,9988

De acordo com os valores calculados mediante aos parâmetros cinéticos, uma maior capacidade de adsorção ( $q_e$ ) de  $\text{Cu}^{2+}$  pela erva-sal foi observado, confirmando assim, os dados experimentais preliminares.

#### 4. CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos pelo processo de quantificação do metal cobre (II) pela técnica de AAS foi possível concluir que em concentrações baixas (200–300  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) de solução metálica os bioadsorventes mostraram percentuais de remoção superiores a 60%, apresentando um decaimento percentual quando tratadas em concentrações mais altas.

Os dados cinéticos indicaram que o bioadsorvente erva-sal apresentou maior capacidade de adsorção ( $q_e$ ) de íons  $\text{Cu}^{2+}$  que a taioba-brava, para um sistema com concentração inicial de cobre (II) 200  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Os valores de  $q_e$  para a erva-sal e taioba-brava foram: 8,89  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  e 4,47  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , respectivamente. Os sistemas se adequaram aos modelos cinéticos de pseudo-segunda ordem com constantes cinéticas ( $K_2$ ), à 27°C, da ordem de 1,99  $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$  para a erva-sal e 6,85  $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$  para taioba-brava.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro e ao Prosab pelo apoio técnico.

1. CHEN, Y. N.; CHAI, L. Y. Comparison for adsorption modeling of heavy metals (Cd, Pb, Cu, Zn) from aqueous solution by bio-formulation. *Bioinformatics and Biomedical Engineering, Conference Proceeding*, p.3248–3251. 2008.
2. SHENG, P. X.; TING, Y. P.; CHEN, J. P.; HONG, L. Sorption of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel by marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms. *Journal of Colloid and Interface Science* 275, p.131–141. 2004.
3. Santos, G. L. L.; Santos, V. D.; Silva, A. G. Quimissorção de metais pesados utilizando a quitosana modificada quimicamente. *In 7º Encontro Brasileiro sobre Adsorção*, Campina Grande-PB, 2008.
4. GUPTA, R.; MOHAPATRA, H. Microbial biomass: an economical alternative for removal of heavy metals from waste water. *Indian Journal of Experimental Biology* 41, p.945–966. 2003.
5. WANG, C. C. Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: a review. *Biotechnology Advances* 24, p.427–451. 2006.
6. AHLUWALIA, S. S.; GOYAL, D. Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater. *Bioresource Technology* 98, p.2243–2257. 2007.
7. BRITO, S. M. O.; KOTWISKI, F. O.; ARAÚJO, P. H. L.; ANDRADE, H. M. C.; MASCARENHAS, A. J. S. Estudos de Adsorção sobre Materiais Alternativos. *In 7º Encontro Brasileiro sobre Adsorção*, Campina Grande-PB, 2008.
8. PORTO, E. R.; ARAÚJO, G. G. Uso da erva sal (*Atriplex nummularia*) como forrageira irrigada com água salobra. *EMBRAPA semi-árido*. Circular técnica nº 53. Petrolina, PE, 2000.
9. WILSON, A. D. The intake and excretion of sodium by sheep fed on species of atriplex (saltbush) and Kochia (bluebush). *Australian Journal of Agricultural Research* 17, p.155–163. 1966.

10. VASCONCELOS, J.; VIEIRA, J. G. P.; VIEIRA, E. P. P. Plantas Tóxicas: Conhecer para Prevenir. *Revista Científica da UFPA* 7(1), p.1-10. 2009.
11. Programa Nacional de Informações sobre Plantas Tóxicas. 2008. Disponível em: <<http://www.fiocruz.br/sinitox/taioababrava.htm>> Acesso em 10/03/2012.
12. DOUGLAS, B.; ALEXANDER, J.; McDANIEL, D. *Concept and models of the Inorganic Chemistry*. 2. ed. John Wiley & Sonf, Inc. New York. 1986.