

Biossorção de íons cobre utilizando a casca de *Mimosa tenuiflora***Biosorption of copper ion using the *Mimosa tenuiflora* bark**

DOI:10.34117/bjdv6n10-285

Recebimento dos originais: 08/09/2020

Aceitação para publicação: 14/10/2020

Anelise Arruda Cabral

Mestre em Química pela Universidade Estadual da Paraíba

Instituição: Universidade Estadual da Paraíba

Endereço: Rua Baraúnas, 351 – Universitário, Campina Grande (PB). CEP: 58429-500

Email: anelise.ana@gmail.com

Helvia Walewska Casullo de Araújo

Doutora em Biotecnologia em Recursos Naturais pela Rede Nordeste em Biotecnologia

Instituição: Universidade Estadual da Paraíba

Endereço: Rua Baraúnas, 351 – Universitário, Campina Grande (PB). CEP: 58429-500

E-mail: helvia@cct.uepb.edu.br

Marcello Maia de Almeida

Doutor em Engenharia de Processos pela Universidade Federal de Campina Grande Instituição:

Universidade Estadual da Paraíba

Endereço: Rua Baraúnas, 351 – Universitário, Campina Grande (PB). CEP: 58429-500

E-mail: marcello_maia2000@yahoo.com.br

RESUMO

O descarte e tratamento inadequado de metais tóxicos desperta preocupação pelo perigo a saúde humana, animal e ao ambiente. A adsorção é uma alternativa como método de tratamento rápido e eficiente, assim como a biossorção por utilizar materiais de baixo custo. O objetivo é avaliar a casca da *Mimosa tenuiflora* (Jurema preta) na biossorção de íons cobre em efluentes sintéticos. A casca foi caracterizada por PCZ, FTIR e MEV. Os efeitos de massa do bioadsorvente, concentração do efluente, pH, tempo de contato e ativação da casca ($\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$) foram investigados por planejamento fatorial completo 2^5 . As melhores condições foi 0,2 g; 40 mg L^{-1} ; pH 8 e a casca ativada ácida e o tempo não foi significativo. Por problemas de precipitação dos íons cobre em pH básico, resolveu-se trabalhar com pH da próprio efluente (4,8), evitando questionamento de resultados. A ativação ácida foi a variável que mais influenciou na biossorção e os estudos subsequentes de cinética e equilíbrio foi realizada também com a casca ativada básica ($\text{NaOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$). A modificação química na casca de *Mimosa tenuiflora* é observada nas análises de PCZ e MEV e os grupos funcionais $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{COO}^-$, $-\text{CO}$ foram identificados no FTIR. O modelo cinético pseudo-segunda ordem se ajustou melhor aos dados experimentais. A isoterma de Langmuir foi o que melhor se ajustou, com capacidade máxima de adsorção experimental 8,87; 16,93 mg g^{-1} de Cu^{2+} para casca ácida e básica respectivamente. Os resultados mostraram um relevante potencial do bioadsorvente proveniente da casca da *Mimosa tenuiflora*, que nunca foi investigada para esta finalidade.

Palavras-Chave: Metais Tóxicos. Adsorção. Bioadsorvente. Jurema preta.

ABSTRACT

The inappropriate disposal and treatment of toxic metals arouses concern about the danger to human, animal and environmental health. Adsorption is an alternative as a fast and efficient treatment method, as well as biosorption for using low-cost materials. The objective is to evaluate the bark of *Mimosa tenuiflora* (Jurema preta) in the biosorption of copper ions in synthetic effluents. The bark was characterized by PCZ, FTIR and SEM. The effects of mass of the bioadsorber, concentration of the effluent, pH, contact time and activation of the shell (HCl 0.1 mol L⁻¹) were investigated by complete factorial design 2⁵. The best conditions were 0.2 g; 40 mg L⁻¹; pH 8 and the acid activated bark and the time was not significant. Due to precipitation problems of copper ions at basic pH, it was decided to work with the pH of the effluent itself (4.8), avoiding questioning the results. Acid activation was the variable that most influenced biosorption and subsequent kinetics and equilibrium studies were also carried out with the basic activated shell (NaOH 0.1 mol L⁻¹). The chemical modification in the *Mimosa tenuiflora* bark is observed in the PCZ and SEM analyzes and the functional groups –OH, –COOH, –COO⁻, –CO were identified in the FTIR. The pseudo-second order kinetic model is better suited to experimental data. The Langmuir isotherm was the one that best fitted, with maximum experimental adsorption capacity 8.87; 16.93 mg g⁻¹ of Cu²⁺ for acid and basic peel respectively. The results showed a relevant potential of the bio-adsorbent from the bark of *Mimosa tenuiflora*, which was never investigated for this purpose.

Keywords: Toxic metals. Adsorption. Bioadsorber. Jurema Preta.

1 INTRODUÇÃO

Com o crescimento populacional a produção industrial aumenta provocando um consumo maior de água causando sua contaminação subsequente, a atividade industrial produz efluentes poluentes e tóxicos, compostos orgânicos, pesticidas, agrotóxicos, corantes e íons metálicos que necessitam de um tratamento eficaz para voltar ao meio aquático (VILARDI et al., 2018; DENBINSKI et al., 2019).

Dentre os contaminantes os íons metálicos estão entre a maior preocupação ambiental, por difícil degradação e pela bioacumulação via cadeia alimentar. O cobre está presente nas indústrias têxteis, galvanoplastia, ligas metálicas, equipamentos de sistema elétrico, mineração, a exposição pode causar danos à saúde humana como dermatites, corrosão mucosa, náusea, problema renal e danos ao sistema nervoso central (WANG et al., 2016).

Pesquisas envolvendo o tratamento e reutilização de águas residuais vem crescendo na busca de alternativas viáveis, entre os processos de tratamento de efluentes existem os convencionais como precipitação química, coagulação/floculação, separação por membranas, troca iônica. Porém essas técnicas apresentam desvantagens, como grande consumo de reagentes químicos e energia, produção de lodo contaminado, custo elevado (YANG et al., 2015).

A adsorção que consiste na transferência de massa para um sólido é um método flexível, podendo ser rápido e simples, não necessitando de grandes condições operacionais (VILARDI et al., 2018). O carvão ativado é um adsorvente amplamente usado devido as suas propriedades, mas

seu custo elevado e seu recurso não renovável tem se intensificado a busca por novos adsorventes (LEE e CHOI, 2018).

Como alternativa o uso de materiais biológicos, os bioadsorventes, que são facilmente disponíveis, baratos, eficazes e possuem eco-segurança (MAHMOOD-UL-HASSAN et al., 2018). A biossorção se tornou uma técnica eficiente para o tratamento de efluentes.

Os materiais lignocelulósicos de baixo custo estão facilmente disponíveis e requerem pouco processamento para tratamento de efluentes contaminados por íons metálicos (FU e WANG, 2011). A presença de polímeros biológicos como celulose, hemicelulose e lignina os tornam ricos em grupos funcionais hidroxil, fenólico e carboxil, que integram com o metal por ligação de hidrogênio, hidrofobicamente ou ainda podendo exibir a capacidade de troca iônica (MAHMOOD-UL-HASSAN et al., 2018).

A *Mimosa tenuiflora* da família Mimosaceae, é uma árvore conhecida como Jurema Preta, amplamente difundida nas Américas Central e do Sul, abundante na região Nordeste do Brasil (MARTEL-ESTRADA et al., 2014).

Este trabalho teve como objetivo avaliar a casca da *Mimosa tenuiflora* como bioadsorvente na remoção de cobre de efluentes sintéticos.

2 METODOLOGIA

2.1 BIOADSORVENTE

As cascas da árvore da *Mimosa tenuiflora* foram coletadas com auxílio de um facho de diferentes árvores na mata localizada no Sítio Gavião, na cidade de Fagundes na Paraíba. As cascas foram expostas ao sol para secagem por 24 horas, cortada, triturada. O material foi lavado com água destilada e seca a 70°C por 24 horas em estufa de circulação.

Na modificação química a casca foi tratada com ácido clorídrico (HCl) 0,1 mol L⁻¹ a mistura ficou em agitação por 24 horas em temperatura ambiente, as amostras obtidas foram filtradas e lavadas várias vezes com água destilada para retirar o excesso do reagente e seca em estufa de circulação a 70°C por 24 horas. No tratamento básico com hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 mol L⁻¹ repetiu o mesmo procedimento.

2.2 SOLUÇÃO SINTÉTICA

A solução estoque sintética de cobre, Cu (II), com concentração 1000 mg L⁻¹ foi preparada a partir do sulfato de cobre (CuSO₄.5H₂O) P.A.

2.3 CARACTERIZAÇÕES

O ponto de carga zero (ΔpH) foi determinado com ensaios utilizando 0,25 g de casca de *Mimosa tenuiflora* em contato com 25 mL de solução de cloreto de potássio (KCl) a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e valores de pH ajustado de 2 a 9 com soluções de ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH) à $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em agitação na mesa agitadora, por 24 horas depois desse tempo mediu-se pH final. O valor do ponto de carga zero foi determinado a partir do gráfico de ΔpH ($\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{inicial}}$) versus $\text{pH}_{\text{inicial}}$.

A análise de espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) utilizada para identificar as bandas características dos grupos funcionais presentes no bioadsorvente. Os espectros obtidos na faixa de varredura de 4000 a 600 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} , utilizando o equipamento Spectrum 400 da Perkin Elmer.

A análise morfológica foi investigada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando um microscópio modelo SSX 550 Superscan Shimadzu e um modelo VEJA 3M LM da TESCAN operando em 15kV, com um aumento de 200 vezes.

2.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Para avaliar quais fatores influenciam na adsorção, foi realizado um planejamento fatorial completo 2^5 , para o cobre, com os fatores (massa do adsorvente, concentração inicial do adsorbato, pH do efluente sintética, tempo de contato e ativação do adsorvente) com a resposta da quantidade de cobre adsorvido (q) Equação 1. Os experimentos foram feitos de forma aleatória e analisados no software Statistica.

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

Onde: C_i : é a concentração inicial; C_f é concentração final; V é volume do efluente; m é a massa do bioadsorvente.

2.5 LEITURA ESPECTROFOTOMÉTRICA

O método usado para a quantificação do cobre foi o de espectroscopia utilizando o agente complexante 4-(2-PIRIDIL-AZC) Resorcina (PAR), na proporção 1:3 de metal/PAR amoniacal. O PAR foi dissolvido no hidróxido de amônia (NH_4OH) $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, para soluções de leitura

adicionou 5 mL da amostra do adsorbato, 5 mL do PAR/Amoniacal e completou o balão de 25 mL com solução tampão de bórax (pH 9) (ARAÚJO et al., 2001).

Foi utilizado o Espectro SP 2000 UV e os melhores comprimentos de onda foram 580 nm para o cobre.

2.6 ESTUDO CINÉTICO

O estudo cinético foi realizado mediante a retirada das amostras em intervalos de tempo de 5 a 60 minutos. A massa do adsorvente usada foi de 0,2 g melhor resultado do planejamento em contato com 25 mL de solução do metal. Após cada tempo, as amostras com o adsorvente foram filtradas, centrifugadas e depois foi determinada a quantidade de metal pelo método descrito 2.5. A capacidade de adsorção foi calculada de acordo com as concentrações do metal e foram determinadas pela Equação 1.

Os modelos cinéticos mais comuns são pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, o modelo de difusão intrapartícula Weber e Morris e a equação de Elovich, as equações não linearizada estão no Quadro 1, e foram usados nesse estudo.

Quadro 1 – Fórmulas não lineares dos modelos cinéticos.

Modelo Cinético	Fórmula não linear
Pseudo-primeira ordem	$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$
Pseudo-segunda ordem	$q_t = \frac{K_2 q_e^2 t}{1 + K_2 q_e t}$
Weber-Morris	$q_t = K_d t^{0.5} + C$
Elovich	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t)$

2.7 ESTUDO DE EQUILÍBRIO

O estudo de equilíbrio de adsorção foi executado agitando-se os erlenmeyes contendo 0,2 g do adsorvente com 25 mL de solução do metal, variando a concentração. A agitação foi mantida em 150 rpm, a temperatura ambiente. A capacidade de adsorção foi calculada de acordo com as concentrações iniciais do metal e foram determinadas pela Equação 1. Os modelos de isothermas utilizadas foram a Freundlich, Langmuir, Sips e Temkin, as equações não lineares estão no Quadro 2.

Quadro 2 – Fórmulas não lineares das isotermas de Equilíbrio.

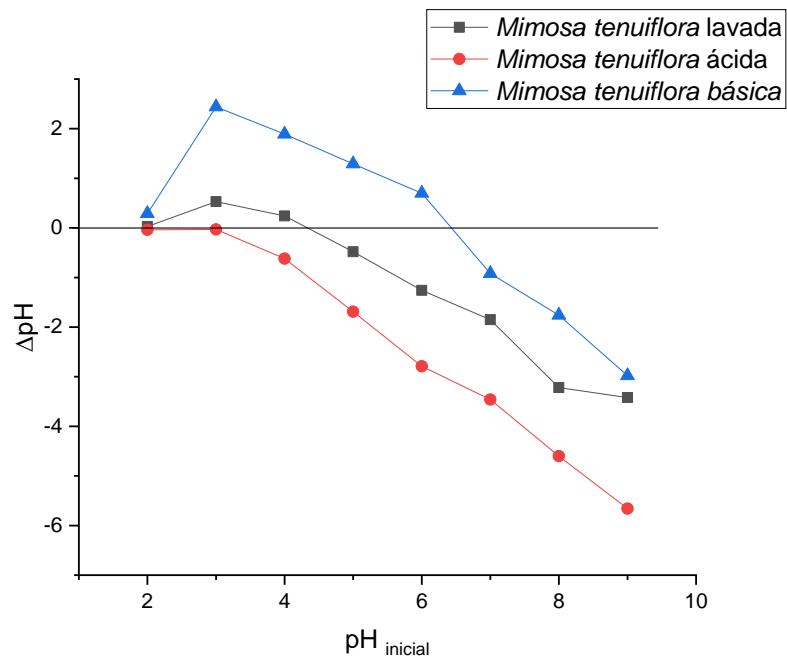
Modelos	Fórmula não-linear
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$
Langmuir	$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$
Sips	$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} K_S C_e^{1/n_S}}{1 + K_S C_e^{1/n_S}}$
Temkin	$q_e = \frac{RT}{b} \ln (K_t C_e)$

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 PONTO DE CARGA ZERO

O ponto de carga zero (pH_{PCZ}) é o pH com uma carga zero, é um parâmetro importante confirmar a densidade da carga superficial dos adsorventes e importante para explicar a adsorção. Os resultados estão na Figura 1, para a casca lavada o pH foi de 4,2, para a casca ácida 3,1 e casca básica 6,5, os tratamentos químicos alteram a densidade de cargas da superfície da casca.

Figura 1 – Ponto de carga zero (pH_{PCZ}) da casca de *Mimosa tenuiflora* lavada, ácida ($0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$) e básica ($0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$).



Fonte: Própria (2020)

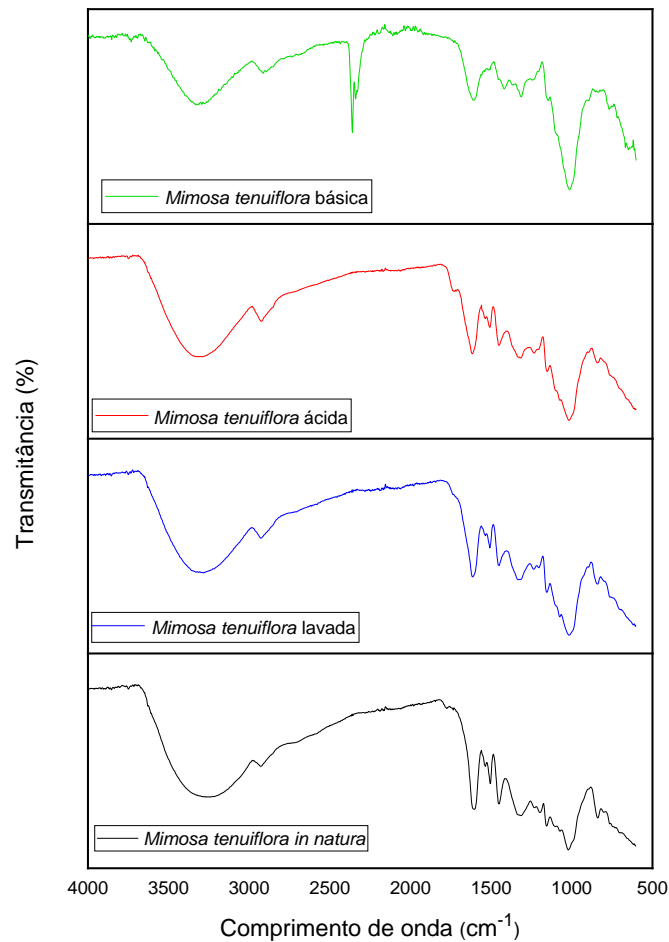
Rocker et al. (2019) verificou carga superficial da biomassa *Pistia stratiotes* verificando o pH_{PCZ} para o bioadsorvente *in natura* de 2,5 e modificado com hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ igual a 6.

Quando o pH da solução é menor que o PCZ a superfície do adsorvente tem uma densidade de carga positiva maior e para valores maiores que o PCZ, a superfície é carregada negativamente. Os mecanismos de atração eletrostática da superfície do adsorvente com os cátions metálicos ocorrem quando o pH da solução é maior que o pH do ponto de carga zero (LEE e CHOI et al., 2018).

3.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Na identificação dos grupos funcionais presentes no bioadsorvente foram observados os espectros FTIR, Figura 2.

Figura 2 – Espectros de FTIR da casca de *Mimosa tenuiflora in natura*, lavada, ácida (HCl 0,1 mol L⁻¹) e básica (NaOH 0,1 mol L⁻¹).



Fonte: Própria (2020).

As bandas em torno 3250 cm⁻¹ é atribuída ao estiramento –OH, indicando a presença de álcoois, fenóis ou água. O pequeno pico 2927 cm⁻¹ alongamento vibração –CH. O pico em torno de

1620 cm^{-1} estiramento assimétrico do grupo C=C. Dobramento da ligação -CH em 1460 cm^{-1} . Na região de 1260 a 1000 cm^{-1} vibrações de estiramento C-O de álcoois e fenóis e também -OH (PAVIA et al., 2010). O pico intenso a 1020 cm^{-1} característico C-O e C-OH.

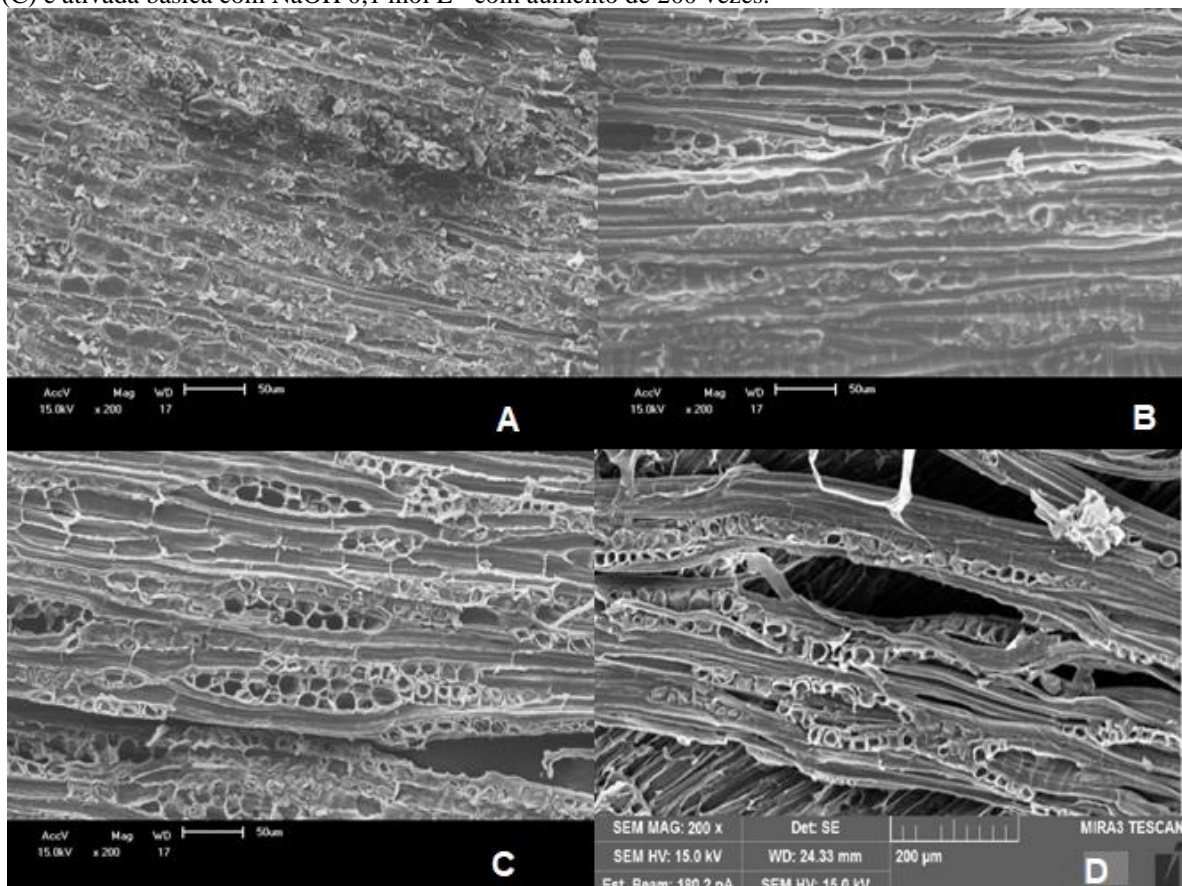
A casca básica apresenta um pico em 2360 cm^{-1} característica das ligações C=O, O=C=O, provavelmente de aldeídos voláteis (FIGUEREDO et al., 2017).

Os espectros de FTIR corroboram com espectros de materiais lignocelulósicos, grupos funcionais presentes na lignina, celulose e hemicelulose e taninos, como a casca de eucalipto (GONULTAS e CANDAN, 2018).

3.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A morfologia das cascas é observada na Figura 3, observa-se a alteração na superfície das mesmas de acordo com o tratamento químico.

Figura 3 – MEV da casca de *Mimosa tenuiflora* “in natura” (A), lavada (B) ativada ácida com ácido clorídrico 0,1 mol L^{-1} (C) e ativada básica com NaOH 0,1 mol L^{-1} com aumento de 200 vezes.



Fonte: Própria (2020).

A modificação química é perceptível pelas imagens de MEV, aumentando a área superficial, poros, irregularidade, ou seja, aumentando os sítios ativos, aumentando a capacidade de adsorção.

O tratamento químico nos bioadsorventes lignocelulósicos serve justamente para romper a estrutura lignocelulósica, pela solubilização de hemicelulose, aumentando a superfície ativada.

Shin e Kim (2014) observaram que o tratamento químico na *Hizikia fusiformis* aumentou a área superficial e os poros da superfície do adsorvente.

3.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

O planejamento fatorial completo 2^5 permitiu avaliar todas as combinações de níveis dos fatores estudados, na Tabela 1. De acordo com a variável resposta (q) do processo de adsorção, a importância das condições operacionais, as variáveis massa (m), concentração inicial da solução de cobre (C), pH da solução (pH), tempo de contato (t) e modificação química, a ativação ácida da casca de *Mimosa tenuiflora* (Atv).

Tabela 1 - Matriz do planejamento com as variáveis respostas q e %Red.

Experimentos	Massa	Concentração	pH	Tempo	Ativação	q
1	-1	-1	-1	-1	-1	0,4214
2	+1	-1	-1	-1	-1	0,2857
3	-1	+1	-1	-1	-1	0,6988
4	+1	+1	-1	-1	-1	0,7720
5	-1	-1	+1	-1	-1	0,4571
6	+1	-1	+1	-1	-1	0,2940
7	-1	+1	+1	-1	-1	1,5833
8	+1	+1	+1	-1	-1	1,0060
9	-1	-1	-1	+1	-1	0,4917
10	+1	-1	-1	+1	-1	0,3571
11	-1	+1	-1	+1	-1	0,4444
12	+1	+1	-1	+1	-1	0,3512
13	-1	-1	+1	+1	-1	0,7301
14	+1	-1	+1	+1	-1	0,2958
15	-1	+1	+1	+1	-1	1,6825
16	+1	+1	+1	+1	-1	1,1964
17	-1	-1	-1	-1	+1	1,0992
18	+1	-1	-1	-1	+1	0,5833
19	-1	+1	-1	-1	+1	1,7024
20	+1	+1	-1	-1	+1	1,0696
21	-1	-1	+1	-1	+1	1,8417
22	+1	-1	+1	-1	+1	0,7780
23	-1	+1	+1	-1	+1	3,4524
24	+1	+1	+1	-1	+1	1,7758
25	-1	-1	-1	+1	+1	1,2857

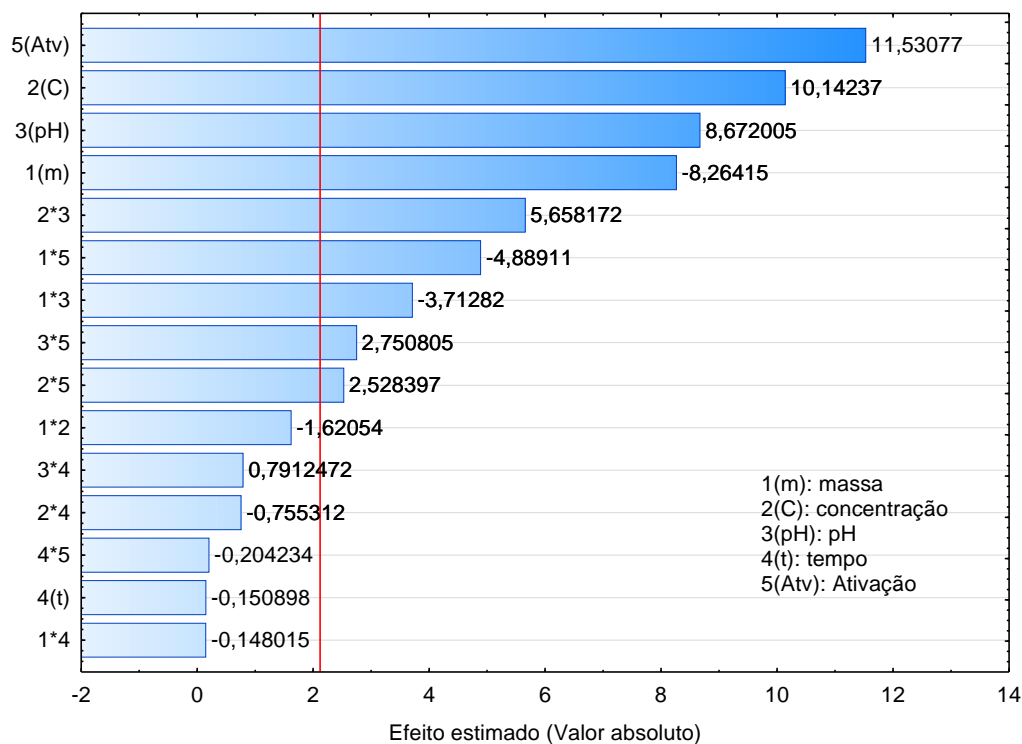
26	+1	-1	-1	+1	+1	0,5399
27	-1	+1	-1	+1	+1	1,5321
28	+1	+1	-1	+1	+1	1,0857
29	-1	-1	+1	+1	+1	1,5286
30	+1	-1	+1	+1	+1	0,8810
31	-1	+1	+1	+1	+1	3,5595
32	+1	+1	+1	+1	+1	1,6845

Massa: (-1) 0,2g, (+1) 0,4g; Concentração: (-1) 20 mgL⁻¹, (+1) 40 mgL⁻¹; pH: (-1) 4, (+1) 8; Tempo: (-1) 20 min, (+1) 40 min; Ativação: (-1) Não, (+1) Sim.

Os experimentos que utilizam a casca ativada apresentam melhores resultados em comparação à casca sem tratamento químico. Os experimentos 23 e 31 apresentaram as melhores respostas, a única coisa que diferente nesses experimentos foi o fator tempo de contato.

Na Figura 4 tem o Diagrama de Pareto para a resposta de capacidade de adsorção (q), do processo de biossorção dos íons cobre.

Figura 4 – Diagrama de Pareto do processo de biossorção dos íons cobre da *Mimosa tenuiflora* para variável resposta (q).



Fonte: Própria (2020).

No Diagrama de Pareto as barras dos fatores que graficamente ultrapassarem a linha de significância ($p=0,05$) exercem uma influência estatisticamente significativa sobre o resultado, sendo classificadas por ordem decrescente de importância.

A ativação da casca com o ácido clorídrico (HCl) foi que exerceu maior influência no resultado. O nível máximo da concentração e do pH exerceram efeitos positivos na capacidade de adsorção. No caso da massa da casca de *Mimosa tenuiflora*, a quantidade mínima desta variável influencia a obtenção de um maior rendimento na capacidade de adsorção, tendo uma interação diretamente proporcional com a resposta q.

As interações da massa com o pH e ativação são negativas, por conta da massa que contribui no seu nível mínimo, as interações da concentração com pH e ativação exercem efeito positivo na resposta.

Vimos que o aumento no pH, aumenta significativamente a capacidade de adsorção, assim como a porcentagem de remoção do íons cobres, essa eficiência é questionada por alguns autores, segundo a literatura, pH básico para o cobre, pode trazer uma interpretação errada dos resultados, devido a precipitação (MOREIRA et al., 2009).

Em valores altos de pH tem-se a formação de complexos de hidróxidos solúveis, com isso a disponibilidade dos íons metálicos diminui, conduzindo um erro, quando associam a eficiência da remoção da solução aquosa (MEENA et al., 2005).

Desta forma escolheu-se trabalhar com pH do efluente, de 4,8 dentro uma faixa segura, não precisando de ajustes com reagentes e evitando assim, questionamento de resultados.

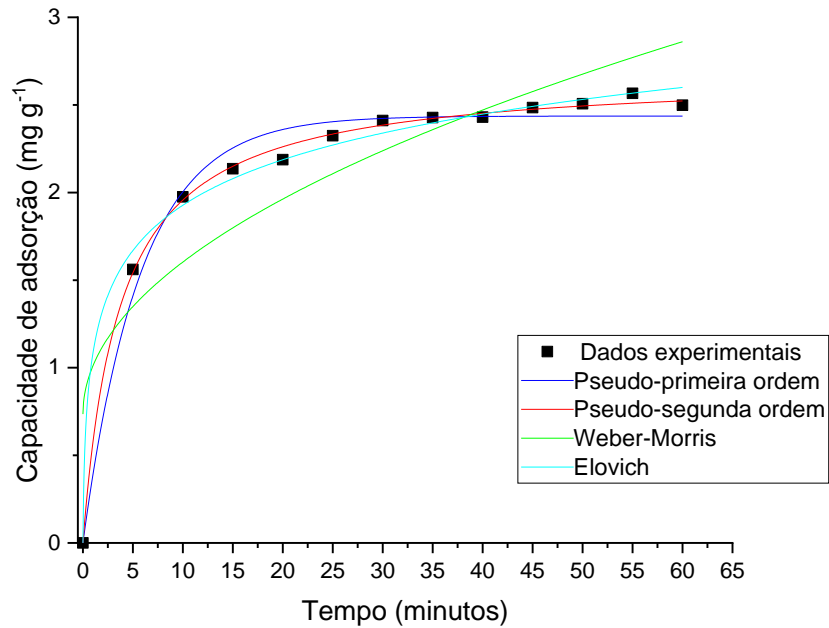
Como vimos que modificação química com o ácido clorídrico apresentou ótimos resultados, os estudos subsequentes foram feitos também com a casca ativada básica com hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, já que a casca sem tratamento não fornece bons resultados.

Considerando os efeitos significativos para a variável resposta q no planejamento e essas considerações, as condições escolhidas para os estudos de cinética e equilíbrio foram massa 0,2 g, concentração de 40 mg L^{-1} , pH as solução e casca ativada com ácido clorídrico à $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e a casca ativada com hidróxido de sódio à $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

3.5 CINÉTICA

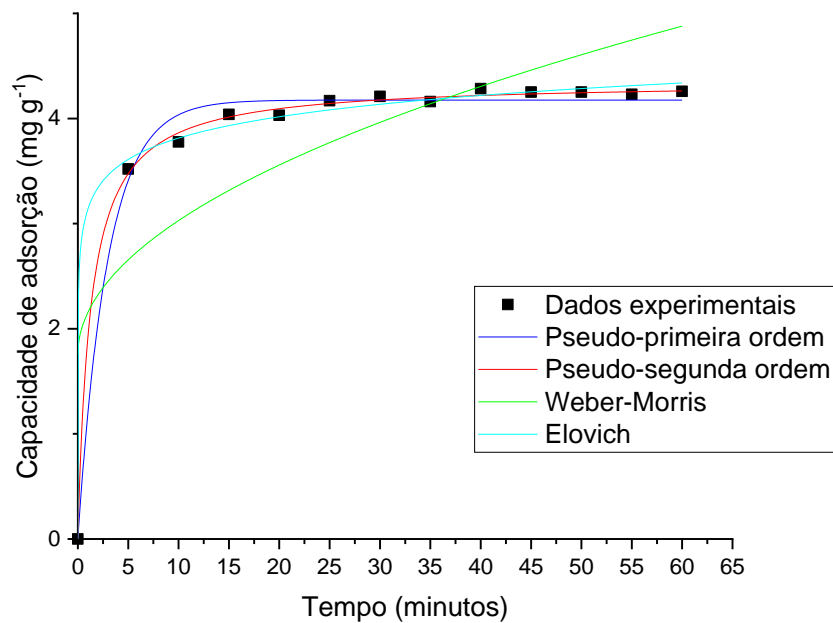
As Figuras 5 e 6 apresentam a capacidade de adsorção (q) em função do tempo para o cobre das cascas de *Mimosa tenuiflora* ácida e básica.

Figura 5 - Cinética do cobre para casca *Mimosa tenuiflora* com ativação ácida (HCL 0,1 mol L⁻¹), concentração 40 mg L⁻¹, pH da solução, agitação 240 rpm.



Fonte: Própria (2020).

Figura 6 - Cinética do cobre para casca mimosa tenuiflora ativação básica (NaOH 0,1 mol L⁻¹), concentração 40 mg L⁻¹, pH da solução, agitação 240 rpm.



Fonte: Própria (2020).

A adsorção é rápida, nos primeiros minutos ocorre a maior parte da adsorção, esse desempenho é relacionado à presença de sítios ativos livres, que com o tempo começa a diminuir, reduzindo a velocidade de adsorção. A casca ácida começa a atingir o equilíbrio depois dos 35 minutos, com a capacidade máxima $2,5661 \text{ mg g}^{-1}$. A casca básica começa a atingir o equilíbrio depois do 15 minutos e apresenta uma capacidade máxima de adsorção $4,2835 \text{ mg g}^{-1}$.

A casca básica apresenta melhores resultados que a casca ácida para íons cobre, como um valor superior da constante da taxa de adsorção (K_2), assim como a capacidade de adsorção (q_i), indicando que a remoção dos metais com a casca básica é mais rápida.

Na Tabela 2 têm os valores dos parâmetros, coeficiente de determinação (R^2) e a soma do quadrado dos erros (SSE) dos modelos cinéticos não lineares.

O melhor ajuste de modelo cinético para o cobre com as cascas de *Mimosa tenuiflora* ácida e básica foi o modelo de pseudo-segunda ordem. Este modelo melhor se ajustou aos dados experimentais com o maior coeficiente de determinação, explicando bem os dados e apresentou os menores erros. E os valores de q_i experimental foram coerentes com o do modelo.

Tabela 2 – Valores dos parâmetros dos modelos cinéticos, R^2 e a soma do quadrado dos erros (SSE).

Modelos	Parâmetros	<i>Mimosa tenuiflora</i> ácida	<i>Mimosa tenuiflora</i> básica
Pseudo-primeira Ordem	$q_i(\text{mg.g}^{-1})$	2,43652	4,17554
	$K_1(\text{min}^{-1})$	0,17279	0,33936
	R^2	0,9824	0,9909
	SSE	0,1017	0,1453
Pseudo-segunda Ordem	$q_i(\text{mg.g}^{-1})$	2,67777	4,35219
	$K_2 [\text{g} (\text{mg}^{-1}.\text{min}^{-1})]$	0,10133	0,18181
	R^2	0,9979	0,00859
	SSE	0,0116	0,0227
Equação de Elovich	$\alpha (\text{mg.g}^{-1} \text{ min}^{-1})$	14,40613	30512,90064
	$\beta (\text{mg.g}^{-1})$	1,15358	1,48304
	R^2	0,9935	0,99671
	SSE	0,0374	0,0529
Equação Weber-Morris	$K_d(\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-0,5})$	0,27445	0,40362
	$C (\text{mg.g}^{-1})$	0,73509	1,75245
	R^2	0,79526	0,4036
	SSE	1,1821	6,1650

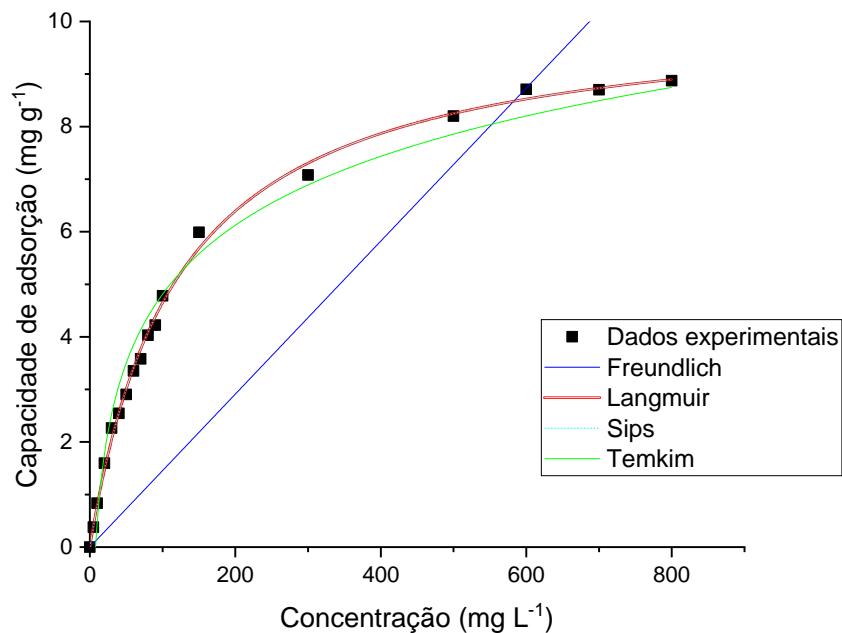
Wang et al. (2016) estudou a adsorção de cobre (II) na casca de arroz fermentada e os dados se ajustaram melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem, assim como a casca de romã (BEN-ALI et al., 2017).

3.6 EQUILÍBRIO

O estudo do equilíbrio permite a determinação da capacidade máxima de adsorção experimental. Os gráficos foram plotados com os dados da concentração do efluente sintético versus a capacidade de adsorção (q), atingindo a saturação em altas concentrações, o equilíbrio. Que são observados nas Figuras 7 e 8 para casca de *Mimosa tenuiflora* ácida e básica, respectivamente.

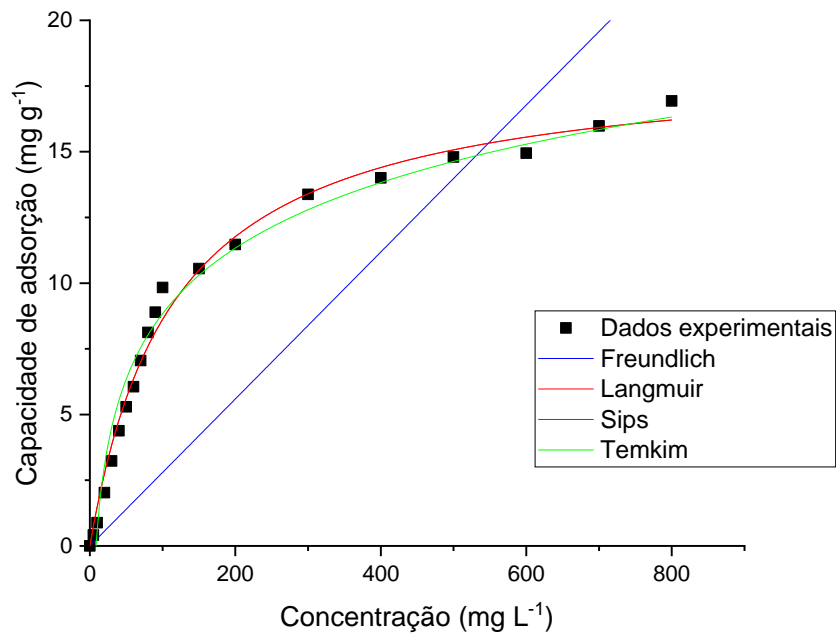
A capacidade adsorptiva do cobre foi crescente para ambas as cascas, atingindo o equilíbrio em até 800 mg L^{-1} de íons cobre. As capacidades máximas de adsorção são atingidas em concentrações altas, devido a maior interação dos íons com a superfície, até atingir o equilíbrio (COONEY, 1999).

Figura 7 - Isotermas de bioadsorção do cobre com 0,2g para casca de *Mimosa tenuiflora* ativação ácida (HCl 0,1 mol L^{-1}), pH=4,8, tempo de 95 minutos e agitação 240 rpm.



Fonte: Própria (2020).

Figura 8 - Isotermas de bioadsorção do cobre com 0,2g para casca de *Mimosa tenuiflora* ativação básica (NaOH 0,1 mol L⁻¹), pH=4,8, tempo de 80 minutos e agitação 240 rpm.



Fonte: Própria (2020).

A casca de *Mimosa tenuiflora* básica apresenta melhor resultado da capacidade de adsorção em relação à casca ácida. A capacidade de adsorção máxima experimental para bioadsorção do cobre foi de 8,8725 e 16,9322 mg g⁻¹ para a casca ácida e básica, respectivamente, quase o dobro da capacidade de adsorção.

Entende que o tratamento básico com o hidróxido de sódio na casca da *Mimosa tenuiflora*, resultou na maior descamação, hidrólise alcalina, degradação e decomposição de grupos funcionais presentes na casca, aumentando a quantidade de carboxilato e a formação de novos locais, sítios ativos, aumentando a adsorção (VELAZQUEZ-JIMENEZ et al., 2013).

Na Tabela 3 observam-se os valores dos parâmetros, coeficiente de determinação (R²) e a soma do quadrado dos erros (SSE) dos modelos das isotermas estudadas.

Tabela 3 – Parâmetros das isotermas estudadas, R² e soma do quadrado dos erros (SSE).

Isotermas	Parâmetros	<i>Mimosa tenuiflora</i> ácida	<i>Mimosa tenuiflora</i> básica
	q _{máx} exp:	8,87255	16,9322
Langmuir	q _{máx} (mg g ⁻¹)	10,23123	18,54113
	K (mg L ⁻¹)	0,00832	0,00869
	R ²	0,99765	0,99093
	SSE	0,35109	5,24419
Freundlich	K (mg ^{1-1/n} g ⁻¹ L ^{1/n})	0,002	0,00338
	n	0,13718	0,1209
	R ²	0,41659	0,37994
	SSE	87,25807	358,34775
Sips	K(mg L ⁻¹) ^{-1/ns}	0,03345	1,67308E42
	n	4,02183	1,92556E44
	q _{máx} (mg g ⁻¹)	10,23164	18,5403
	R ²	0,99765	0,99093
	SSE	0,35108	5,24415
Temkin	K (L mg ⁻¹)	0,12719	0,11649
	B (J mol ⁻¹)	1305,75499	686,34705
	R ²	0,97402	0,97566
	SSE	3,88629	14,06928

O modelo de Langmuir se adequa melhor aos resultados com menor erro, maior coeficiente de determinação e os valores da capacidade de adsorção máxima se aproximam do valor experimental (Tabela 3).

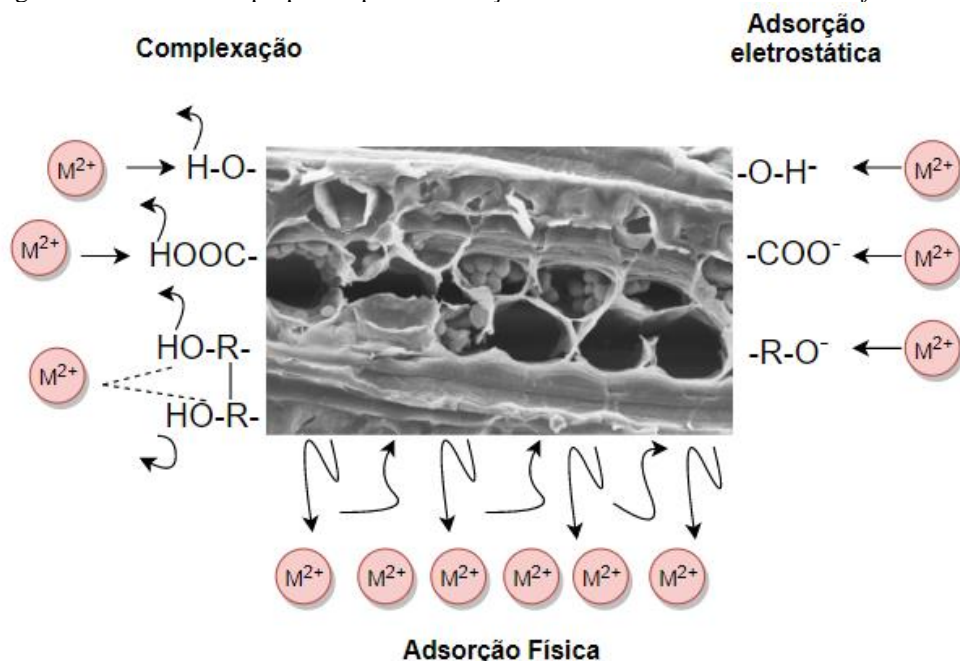
O modelo da isoterma de adsorção de Langmuir baseia-se que a adsorção de íons metálicos ocorre em um número fixo de locais localizados idênticos, independentes, uma distribuição homogênea de sítios ativos, adsorção monocamada característico da quimissorção.

A adsorção de cobre (II) se ajustou ao modelo de Langmuir no processo com carvão ativado da casca de banana (THUAN et al., 2017), assim como Ben-Ali (2017) que estudou a adsorção de cobre em casca de romã.

O bioadsorvente se liga com o íon metálico principalmente devido à ligação de compostos químicos presentes na estrutura dos compostos lignocelulósico como hidroxila, carboxila, carbonila (WITEK-KROWIAK, 2012).

Os mecanismos possíveis sobre a remoção de íons cobre pela *Mimosa tenuiflora* estão representados na Figura 9.

Figura 9 – Mecanismos propostos para bioadsorção de Cu²⁺ na casca *Mimosa tenuiflora*.



Fonte: Própria (2020).

Atração eletrostática, complexação, adsorção física podem ser os mecanismos possíveis e podem ocorrer simultaneamente em graus variados (NGUYEN et al., 2013).

Comparação da capacidade de adsorção dos íons cobre da *Mimosa tenuiflora* com outros bioadsorventes na literatura, pode ser observada na Tabela 4.

Tabela 4 – Comparação da capacidade de adsorção (qmáx) de diferentes bioadsorventes.

Metal	Bioadsorvente	Conc	q máx	Referência
Cu ²⁺	Casca de arroz fermentada	10-300	4.75	Wang et al., 2016
Cu ²⁺	Casca de arroz básica	15	13,06	Aviz et al., 2020
Cu ²⁺	Casca de banana	10	8.24	Liu et al., 2012
Cu ²⁺	Bagaço de cana de açúcar	10	9.48	Liu et al., 2012
Cu ²⁺	Casca de melancia	10	5.73	Liu et al., 2012
Cu ²⁺	Carvão ativado da casca de banana	85	14,3	Thuan et al., 2017
Cu ²⁺	Casca de romã	10-100	30,12	Ben-ali et al., 2017
Cu ²⁺	Casca <i>Mimosa tenuiflora</i> ácida	5-800	8,87255	Este estudo
Cu ²⁺	Casca <i>Mimosa tenuiflora</i> básica	5-800	16,9322	Este estudo

As cascas de *Mimosa tenuiflora* utilizadas neste trabalho são adsorventes em potencial quando comparados com outros bioadsorventes, em relação à capacidade de adsorção, tendo em

vista que, é necessário ter as mesmas condições de trabalho para ter uma comparação justa, mas serve como base, para indicar que a *Mimosa tenuiflora* é um material promissor.

4 CONCLUSÃO

A *Mimosa tenuiflora* foi preparada como bioadsorvente de íons metálicos, a modificação química foi perceptível nas caracterizações PCZ e MEV, os grupos funcionais indicados no FTIR estão envolvidos no processo de adsorção. A ativação química, concentração, pH e massa do adsorvente foram os fatores que mais influenciaram o processo de bioadsorção do cobre de acordo com o planejamento fatorial. O estudo de cinética de bioadsorção mostrou uma adsorção rápida, com melhor ajuste dos dados experimentais ao modelo de pseudo-segunda ordem. A capacidade máxima de bioadsorção de Cu^{2+} foi $8,8725 \text{ mg g}^{-1}$ e $16,9322 \text{ mg g}^{-1}$ pela *Mimosa tenuiflora* ácida e básica, respectivamente. O modelo da isoterma de Langmuir se ajustou melhor aos dados experimentais indicando adsorção em monocamadas e superfície uniforme do bioadsorvente, indicando que a bioadsorção ocorre por processos químicos.

AGRADECIMENTOS

Ao Programa de Incentivo à Pós Graduação (PROPESQ) da Universidade Estadual da Paraíba; Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC); Núcleo de Pesquisas em Ciências Ambientais e Biotecnologia (NPCIAMB).

REFERÊNCIAS

- ARAÚJO, M.C.U.; SALDANHA, T.C.B.; GALVÃO, R.K.H.; YONEYAMA, T.; CHAME, H.C.; VISANI, V. The successive projections algorithm for variable selection in spectroscopic multicomponent analysis. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v.57, p.65–73, 2001. DOI: S0169-7439(01)00119-8.
- AVIZ, E.O.; SILVA, A.P.; ARAÚJO, J.F.; SANTOS, B.A.; VIDAL, C.B.; JERÔNIMO, V.M.H.; DEUS, S.C.S.R.; DEUS, R.J.A.; CORREIA, L.M. Casca de arroz modificada com hidróxido de sódio para adsorção de cobre. **Brazilian Journal of Development**, v.6, n.3, p.10461-10467. DOI:10.34117/bjdv6n3-067.
- BEN-ALI, S.; JAOUALI, I.; SOUSSI-NAJAR, S.; OUEDERNI, A. Characterization and adsorption capacity of raw pomegranate peel biosorbent for copper removal. **Journal of Cleaner Production**, v.142(4), p.3809-3821, 2017. DOI: 10.1016/j.jclepro.2016.10.081.
- COONEY, D. O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment**. Florida: CRC Press, 1999.
- DENBINSKI, L.G.; OLIVEIRA, L.H.; AZZOLINI, J.C.; DEON, A.M. Tratamento do efluente da indústria de couro utilizando coluna de adsorção em leito fixo. **Brazilian Journal of Development**, v. 5, n. 9, p. 14059-14073, 2019. DOI:10.34117/bjdv5n9-028.
- FIGUEREDO, N. A. DE; COSTA, L. M. DA; MELO, L. C. A., SIEBENEICHLERD, E. A.; TRONTO, J. Characterization of biochars from different sources and evaluation of release of nutrients and contaminants. **Revista Ciência Agronômica**, v.48(3), p.395-403, 2017. DOI: 10.5935/1806-6690.20170046.
- FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. **Journal of Environmental Management**, v.92, p.407-418, 2011. DOI: 10.1016/j.jenvman.2010.11.011.
- GONULTAS, O.; CANDAN, Z. Chemical characterization and ftir spectroscopy of thermally compressed eucalyptus wood panels. **Maderas, Ciencia y tecnologia**, v.20(3), p.431-442, 2018. DOI: 10.4067/S0718-221X2018005031301.
- KUMAR, R.; SHARMA, R. K.; SINGH, A. P. Cellulose based grafted biosorbents – Journey from lignocellulose biomass totoxic metal ions sorption applications – A review. **Journal of Molecular Liquids**, v.232, p.62-93, 2017. DOI: 10.1016/j.molliq.2017.02.050.
- LEE, S.Y.; CHOI, H.J. Persimmon leaf bio-waste for adsorptive removal of heavy metals from aqueous solution. **Journal of Environmental Management**, v.209, p.382-392, 2018. DOI: 10.1016/j.jenvman.2017.12.080.
- LIU, C.; NGO, H. H.; GUO, W.; TUNG, K.L. Optimal conditions for preparation of banana peels, sugarcane bagasse and watermelon rind in removing copper from water. **Bioresource Technology**, v.119, p.349–354, 2012. DOI: 10.1016/j.biortech.2012.06.004.
- MAHMOOD-UL-HASSAN, M., YASIN, M., YOUSRA, M.; AHMAD, R.; SARWAR, R. Kinetics, isotherms, and thermodynamic studies of lead, chromium, and cadmium bio-adsorption from aqueous solution onto Picea smithiana sawdust. **Environmental Science and Pollution Research**, v.25, p.12570–12578, 2018. DOI: 10.1007/s11356-018-1300-3.
- MARTEL-ESTRADA, S.A.; OLIVAS-ARMENDÁRIZ, I.; SANTOS-RODRÍGUEZ, E.; MARTÍNEZ-PÉREZ, C.A.; GARCÍA-CASILLAS, P.E.; HERNÁNDEZ-PAZ, J.; RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ, C.A.; CHAPA-GONZÁLEZ, C. Evaluation of in vitro bioactivity of Chitosan/Mimosa tenuiflora composites. **Materials Letters**, v.119, p.146–149, 2014. DOI: 10.1016/j.matlet.2014.01.004.
- MEENA, A.K.; MISHRA, G.K.; RAI, P.K. ; RAJAGOPAL, C.; NAGAR, P.N. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent. **Journal of Hazardous Materials**, v.B122, p.161–170, 2005. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2005.03.024.

MOREIRA, S.A.; SOUSA, F.W.; OLIVEIRA, A.G.; NASCIMENTO, R.F.; BRITO, E.S. Remoção de metais de solução aquosa usando bagaço de caju. **Química Nova**, v.32(7), p.1717-1722, 2009. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000700007>.

NGUYEN, T.A.; NGO, H.H.; GUO, W.S.; ZHANG, J.; LIANG, S.; YUE, Q.Y.; LI, Q.; NGUYEN, T.V. Applicability of agricultural waste and by-products for adsorptive removal of heavy metals from wastewater. **Bioresource Technology**, v.148, p.574-585, 2013. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.08.124.

PAVIA, D.L., LAMPMAN, G.M., KRIZ, G.S., VYVYAN, J.R. **Introdução à Espectroscopia**. Cengage Learning, 2010.

ROCKER, C.; CAETANO, J.; GONÇALVES JUNIOR, A.C.; MEES, J.B.R.; DRAGUNSKI, D.C. Biossorção de íons Cr (III) a partir de soluções aquosas sintéticas e efluentes de curtume, utilizando os macrófitos *Pistia stratiotes*. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v.24(2), p.335-346, 2019. DOI: 10.1590/S1413-41522019159636.

SHIN, W.S.; KIM, Y.K. Biosorption characteristics of heavy metals (Ni²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺) from aqueous solution by *Hizikia fusiformis*. **Environmental Earth Sciences**, v.71, p.4107-4114, 2014. DOI 10.1007/s12665-013-2799-8.

THUAN, T. V.; QUYNH, B. T. P.; NGUYEN, T. D.; HO, V. T. T.; BACH, L. G. Response surface methodology approach for optimization of Cu²⁺, Ni²⁺ and Pb²⁺ adsorption using KOH-activated carbon from banana peel. **Surfaces and Interfaces**, v.6, p.209-217, 2017. DOI: 10.1016/j.surfin.2016.10.007.

VELAZQUEZ-JIMENEZ, L.H.; PAVLICK, A.; RANGEL-MENDES, J.R. Chemical characterization of raw and treated agave bagasse and its potencial as adsorbent of metal cations from water. **Industrial Crops & Products**, v.43, p.200-206, 2013. DOI: 10.1016/j.indcrop.2012.06.049.

VILARDI, G.; DI PALMA, L.; VERDONE, N. Heavy metals adsorption by banana peels micro-powder: Equilibrium modeling by non-linear models. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v.26, p.455-464, 2018. DOI: 10.1016/j.cjche.2017.06.026.

WANG, J.Y.; CUI, H.; CUI, C.W.; XING, D.F. Biosorption of copper(II) from aqueous solutions by *Aspergillus niger*-treated rice straw. **Ecological Engineering**, v.95, p.793-799, 2016. DOI: 10.1016/j.ecoleng.2016.07.019.

WITEK-KROWIAK, A. Analysis of temperature-dependent biosorption of Cu²⁺ ions on sunflower hulls: Kinetics, equilibrium and mechanism of the process. **Chemical Engineering Journal**, v.192, p.13-20, 2012. DOI: 10.1016/j.cej.2012.03.075.

YANG, J.; WEI, W.; PI, S.; MA, F.; LI, A.; WU, D.; XING, J. Competitive adsorption of heavy metals by extracellular polymeric substances extracted from *Klebsiella* sp. J1. **Bioresource Technology**, v.196, p.533-539, 2015. DOI: 10.1016/j.biortech.2015.08.011.