



## POTENCIAL DO RESÍDUO DE EXTRAÇÃO DE ÓLEO DO EUCALIPTO NA ADSORÇÃO DE COBRE(II)

*POTENTIAL OF EUCALYPTUS OIL EXTRACTION WASTE ON COPPER(II) ADSORPTION*

*POTENCIAL DE LOS RESIDUOS DE LA EXTRACCIÓN DE ACEITE DE EUCALIPTO EN LA ADSORCIÓN DE COBRE(II)*

**Hedielsa Niágara Marreiros da Silva<sup>1</sup>, Sara Nepomuceno Patriota<sup>1</sup>,  
 Welington Francisco<sup>1</sup>, Daniel Santos Mulholland<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Laboratório de Ciências, Química Ambiental, Universidade Federal do Tocantins, Tocantins, Brasil.

Artigo recebido em 08/05/2022 aprovado em 23/11/2022 publicado em 30/08/2023

### RESUMO

Este trabalho teve como objetivo avaliar o potencial dos resíduos provenientes da extração do óleo do eucalipto na adsorção de cobre (Cu). Análises de FTIR e TGA demonstraram que a biomassa é um material tipicamente lignocelulósico. A capacidade de adsorção de Cu(II) aumenta com o aumento do pH, demonstrando que a atração eletrostática é um importante processo no controle da adsorção. A adsorção alcançou equilíbrio em 60 min de tempo de contato com taxa de  $0,338 \text{ g.mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$  a  $25^\circ\text{C}$  de acordo com o modelo de pseudosegunda ordem. A adsorção em equilíbrio se ajustou melhor ao modelo de Langmuir, demonstrando que o processo é de natureza química e em monocamada, com capacidade máxima de adsorção de  $45,05 \text{ mg.g}^{-1}$  a  $25^\circ\text{C}$ . O resíduo agroindustrial aqui avaliado apresentou elevado potencial para ser utilizado como adsorvente de Cu(II) e, provavelmente, de demais metais bivalentes presentes em águas contaminadas e águas residuais, devido sua elevada capacidade de adsorção e processo de tratamento simplificado.

**Palavras-chave:** Resíduos agroindustriais; Tratamento de efluentes; Isotermas de adsorção.

### ABSTRACT

*This study aimed to evaluate the potential for copper (Cu) adsorption by the residues of the eucalyptus oil extraction process. FTIR and TGA analysis showed that biomass is a typical lignocellulosic material. The adsorption capacity of Cu(II) increased toward higher pH values, showing that electrostatic attraction is an important process controlling adsorption. Adsorption reached equilibrium in 60 min of contact time with a rate of  $0.338 \text{ g.mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ , according to the pseudo-second order model. The equilibrium adsorption fit best to the Langmuir model, showing that it occurs through chemical processes and within a monolayer, with a maximum adsorption capacity of  $45.05 \text{ mg.g}^{-1}$  at  $25^\circ\text{C}$ . The agro-industrial waste evaluated herein has a high potential to be used as an adsorbent for Cu(II) and, probably, for other bivalent metals present in contaminated water and wastewaters, due to its high adsorption capacity and simple pre-treatment procedure.*

**Keywords:** Agro-industrial waste; Wastewater treatment; Adsorption isotherms.

### RESUMEN

*El objetivo de este trabajo fue evaluar el potencial de los residuos de la extracción del aceite de eucalipto en la adsorción de cobre (Cu). Los análisis FTIR y TGA mostraron que la biomasa es un material lignocelulósico típico. La capacidad de adsorción de Cu(II) aumentó hacia valores de pH más altos, lo que demuestra que la atracción electrostática es un proceso importante que controla la adsorción. La adsorción alcanzó el equilibrio en 60 min de tiempo de contacto con una velocidad de*



*0,338 g.mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>, según el modelo de pseudo segundo orden. La adsorción en equilibrio se ajustó mejor al modelo de Langmuir, mostrando que se produce a través de procesos químicos y en monocapa, con una capacidad máxima de adsorción de 45,05 mg.g<sup>-1</sup> a 25°C. El residuo agroindustrial aquí evaluado tiene un alto potencial para ser utilizado como adsorbente de Cu(II) y, probablemente, de otros metales bivalentes presentes en aguas contaminadas y residuales, debido a su alta capacidad de adsorción y sencillo procedimiento de pretratamiento.*

**Descritores:** Residuos agroindustriales; Tratamiento de aguas residuales; Isotermas de adsorción.

## INTRODUÇÃO

A presença de metais potencialmente tóxicos nas águas residuais geradas pelas indústrias pode causar efeitos adversos nos seres humanos e na biota aquática, além de comprometer a qualidade da água dos corpos receptores e sua utilização para suprir a demanda dos múltiplos usos dos recursos hídricos. A incorreta disposição de resíduos pode causar a acumulação de metais e metaloides em diversos compartimentos dos sistemas aquáticos, aumentando as toxicidades e os riscos de desenvolvimento de efeitos agudos e crônicos nos seres humanos e demais organismos vivos (NAIDU *et al.*, 2013).

O cobre (Cu) é amplamente encontrado em águas residuais de diversos processos industriais como a produção de aço, mineração, fertilizantes, refinarias de óleo e produção de papel. Embora o cobre seja um micronutriente essencial aos organismos vivos, à exposição excessiva pode causar efeitos adversos na saúde. Nos seres humanos os principais problemas relacionados à contaminação por cobre são danos ao fígado e aos rins, anemia, imunotoxicidade, esquizofrenia, doença mental, doença de Wilson e Alzheimer (HOSSAIN *et al.*, 2012), além de desenvolvimento de câncer no pulmão (ROMAN *et al.*, 2002) e estômago (COSTA, 2020) em caso de constante exposição.

Diversos estudos demonstraram o potencial da utilização de biomassas obtidas em resíduos da agroindústria como alternativas de baixo custo no tratamento de efluentes industriais devido sua grande disponibilidade e capacidade de adsorver metais, metaloides e compostos orgânicos de soluções aquosas (PATRIOTA *et al.*, 2016; MULLER *et al.*, 2019). A eficácia desses materiais na remoção de metais deve-se aos grupos funcionais presentes na lignina, celulose e hemicelulose que podem se protonar ou se desprotonar de acordo com a variação do pH da solução e, assim, interagir com os metais e suas formas associadas através de diferentes processos como a atração eletrostática, pontes de hidrogênio, e complexação (BHATNAGAR e SILLANPÄÄ, 2010; PATRIOTA *et al.*, 2020).

Para (VITTI e BRITO, 1999), o Brasil sustenta-se como um dos principais produtores do óleo de eucalipto e tem grande participação no mercado internacional. O óleo de eucalipto é extraído na indústria principalmente pela técnica de destilação. Essa técnica consiste no arraste de vapor em dornas de aço inoxidável, onde as folhas e galhos estarão depositadas e também onde é gerado o resíduo sólido



## Marreiros da Silva *et al*, 2023 – POTENCIAL DO RESÍDUO DE EXTRAÇÃO DE ÓLEO DO EUCALIPTO NA ADSORÇÃO DE COBRE(II)

caracterizado como o bagaço da extração de óleo do eucalipto. Na indústria, cerca de um terço desse bagaço é utilizado como fonte geradora de energia na caldeira, onde é fornecido o vapor utilizado para extração do óleo (VITTI e BRITO, 2003). O restante é encaminhado para a área de cultivo e o campo, podendo ser aplicado como adubo, mas também sendo armazenado livremente ao solo sem nenhuma destinação final de importância. STAPE (1997) destaca que a problemática desse acúmulo de folhas no solo se dá em função da decomposição lenta e da deposição em eucaliptais com proximidade aos recursos hídricos, o que acarreta o carreamento da serapilheira para esses recursos hídricos e causa danos a biota aquática.

Dessa forma, surge a necessidade de apresentar novas alternativas para o uso e destinação dessa biomassa que busque agregar valor ao resíduo gerado, evitando danos ambientais causados pelo acúmulo desse material no solo. Para contribuir com a reutilização dos resíduos gerados pela agroindústria do eucalipto, este estudo teve como objetivo avaliar o potencial dos resíduos provenientes da extração do óleo do eucalipto na de adsorção Cu(II) através das seguintes procedimentos: (i) caracterização da biomassa utilizando técnica de espectrometria na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e análise termogravimétrica (TGA); (ii) avaliação do pH da solução no processo de adsorção; e (iii) elucidação dos processos de adsorção através de estudos cinéticos e de equilíbrio.

## MATERIAL E MÉTODOS

### Preparo da biomassa e das soluções de cobre

A biomassa foi coletada em indústria de extração de óleo de eucalipto e passou por processo de pré-tratamento com NaOH 1 mol. L<sup>-1</sup> (500 ml para 40g de biomassa submetida a agitação em temperatura ambiente por 1 hora). Em seguida, a biomassa foi filtrada em papel filtro, lavada com água deionizada até não apresentar coloração no resíduo e seca em estufa a 50°C por 24 horas. Por fim, a biomassa pré-tratada foi peneirada em fração entre 250 e 500 µm.

As soluções experimentais foram preparadas utilizando solução estoque de 1000 mg.L<sup>-1</sup> de Cu(II) obtida pela dissolução de CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O em água destilada. Todas as experiências foram realizadas em triplicata sob condições idênticas. Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico.

### Determinação de Cobre

Para a determinação das concentrações de Cu(II), 250 µl de NH<sub>4</sub>OH (Hidróxido de Amônio) a 2,0 mol.L<sup>-1</sup> foram adicionados a 5 ml das soluções filtradas para formar um complexo estável de Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup>. Posteriormente, as concentrações foram medidas com um espectrofotômetro TG-60 UV-VIS da PG INSTRUMENTS para a obtenção do espectro de absorção e determinação do comprimento de onda máximo de 605 nm usando células de quartzo de 1 cm (CESARINO et al., 2018).



### Caracterização da biomassa

A caracterização da biomassa foi realizada utilizando a técnica de FTIR (*Fourier Transformed Infrared*) com objetivo de determinar os principais grupos funcionais presentes na biomassa capazes de participar do processo de adsorção. Primeiramente, as amostras foram pulverizadas e em seguida misturadas com 300 mg de KBr e pressionadas para formar discos de 13 mm de largura. Os espectros foram registrados em espectrômetro Nicolet, Nexus 470 em modo de transmissão, obtidos em número de onda variando entre 4000-250  $\text{cm}^{-1}$  e com resolução de 2  $\text{cm}^{-1}$ .

A Análise Termogravimétrica (TGA) e a Análise Térmica Diferencial (DTA) foram utilizadas para caracterizar a biomassa quanto a presença de compostos orgânicos e inorgânicos. A TGA realizou aquecimento gradativo entre 25 °C e 800 °C sob atmosfera de nitrogênio com taxa de aquecimento de 20 °C  $\text{min}^{-1}$ . Teve como finalidade acompanhar a perda ou ganho de massa, que podem ocorrer dependendo se a exposição ao calor térmico for menor ou maior em uma atmosfera controlada. Enquanto a DTA determinou a diferença de forma constante entre a temperatura da amostra e de um material de referência termicamente inerte (DENARI e CAVALHEIRO, 2012).

### Efeito do pH

A influência do pH da solução no processo de adsorção por influenciar ativamente na protonação e desprotonação dos grupos funcionais presentes na superfície da biomassa. O pH das soluções variou de 1 a 5 e foi ajustado adicionando HCl 0,1  $\text{mol.L}^{-1}$  ou NaOH 0,1  $\text{mol.L}^{-1}$ . As soluções foram agitadas durante 60 minutos a  $\sim 25^\circ\text{C}$ .

O ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ ) foi determinado pelo método de adição de sólido (AMORIN *et al.*, 2016) através da mistura de 0,1g de biomassa com 50 ml da solução de NaCl 0,1  $\text{mol.L}^{-1}$  com pH variando de 1 a 11. O pH da solução foi ajustado pela adição de NaOH 0,1  $\text{mol.L}^{-1}$  ou HCl. 0,1  $\text{mol.L}^{-1}$ . As soluções ficaram sob agitação por 24 horas a 150 rpm e  $\sim 25^\circ\text{C}$ . Após o tempo de agitação, as soluções foram filtradas e o pH final foi medido. O  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  então foi determinado através do gráfico  $\text{pH}_f - \text{pH}_i$  vs  $\text{pH}_i$  em que  $\text{pH}_i$  é o pH inicial medido no início do experimento e  $\text{pH}_f$  é o pH final medido no final do experimento. O  $\text{pH}_i$  onde a curva resultante atravessa a abscissa é considerado o ponto de carga zero, ou  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  (RIBEIRO, 2012). O  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  indica a carga superficial do adsorvente em função do pH, ou seja, em qual região de pH há igualdade entre cargas negativas e positivas, objetivando determinar o pH no qual a superfície do adsorvente possua carga neutra.

### Cinética de adsorção

Para descrever a velocidade cujas moléculas do adsorvato são adsorvidas, foram feitos estudos da cinética de adsorção (DA SILVA, 2014). Estes estudos utilizaram soluções independentes de 50 ml contendo 100  $\text{mg.L}^{-1}$  de Cu(II) e 0,1 g de biomassa. As soluções contendo Cu(II) e biomassa foram



## Marreiros da Silva *et al*, 2023 – POTENCIAL DO RESÍDUO DE EXTRAÇÃO DE ÓLEO DO EUCALIPTO NA ADSORÇÃO DE COBRE(II)

colocadas em mesa agitadora THELGA com intervalos entre 1 a 120 minutos. A filtração foi feita após agitação utilizando papel filtro.

Estudos cinéticos são necessários para determinar o tempo para se atingir o equilíbrio no processo de adsorção. Assim, a cinética de adsorção foi avaliada de acordo com a forma linear de quatro modelos cinéticos. Os modelos pseudoprimeira ordem (Equação. 1), pseudossegunda ordem (Equação. 2), difusão intrapartícula (Equação. 3) e difusão em filme líquido (Equação. 4) foram estudados para descrever o processo de adsorção e calcular a taxa de adsorção. Para que um modelo se adeque melhor, deve apresentar um coeficiente de regressão ( $R^2$ ) próximo a 1. (AHMAD e KUMAR, 2010; AFROZE et al., 2016).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k_1}{2.303}\right)t \quad (\text{Eq. 1})$$

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

$$K_i = \frac{Q_t}{t^{0.5}} \quad (\text{Eq. 3})$$

$$\ln(1 - F) = -K_{fd}t \quad (\text{Eq. 4})$$

onde  $q_e$  é a capacidade de adsorção em equilíbrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ );  $q_t$  capacidade de adsorção em determinado tempo  $t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ );  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) e  $k_2$  ( $\text{g.mg}^{-1}\text{min}^{-1}$ ) são as constantes da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem respectivamente e  $t$  é o tempo de reação (min). O coeficiente de difusão intrapartícula é representado por  $K_i$  obtido através da inclinação da curva (SILVA, 2012),  $Q_t$  é a quantidade adsorvida de adsorvato no tempo em ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) e  $t$  é o tempo de agitação ( $\text{min}^{0.5}$ )

O valor de  $k_1$  pode ser experimentalmente calculado a partir da inclinação do gráfico linear de  $\log(q_e - q_t)$  versus  $t$ . O valor de  $k_2$  pode ser determinado a partir da interceptação do gráfico  $t/q$  versus  $t$ . A taxa de adsorção inicial ( $h$ ) em  $t \rightarrow 0$  pode ser calculado de acordo com a (Equação. 5) (PATRIOTA et al., 2020).

$$h = k_2 - q_e^2 \quad (\text{Eq. 5})$$

### Modelos isotérmicos de adsorção

Para avaliar a influência da adsorção de Cu(II), os ensaios utilizaram 0,1g de biomassa em 50 ml de solução com concentrações iniciais de Cu(II) variando de 14 a 664  $\text{mg.L}^{-1}$  (650  $\text{mg.L}^{-1}$  de incremento) com tempo de contato de 60 minutos em aproximadamente 25°C. As soluções obtidas após os experimentos de adsorção foram filtradas e imediatamente analisadas.



**Marreiros da Silva et al, 2023 – POTENCIAL DO RESÍDUO DE EXTRAÇÃO DE ÓLEO DO EUCALIPTO NA ADSORÇÃO DE COBRE(II)**

A capacidade de adsorção em equilíbrio ( $q_e$  expressa em  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) foi determinada pela (Equação 6), onde  $C_i$  e  $C_e$  são as concentrações da fase líquida de Cu(II) nas concentrações inicial e de equilíbrio ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), respectivamente,  $W$  é a massa do adsorvente (g) e  $V$  é o volume da solução (L) (SUN et al., 2015).

$$q_e = \frac{(C_i - C_e) \cdot V}{W} \quad (\text{Eq. 6})$$

Os dados de equilíbrio foram ajustados usando o modelo de Langmuir, Freundlich, e Dubinin-Radushkevich para validar a capacidade de adsorção. O modelo de Langmuir sugere que a adsorção é de natureza química e ocorre em monocamada, onde todos os sítios de adsorção são energeticamente idênticos. A forma linear da isoterma de Langmuir é expressa como mostrado na (Equação. 7), descrita a seguir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\text{máx}} \cdot k_{\text{ads}}} + \frac{C_e}{q_{\text{máx}}} \quad (\text{Eq. 7})$$

onde  $q_{\text{máx}}$  é a capacidade máxima de adsorção em uma monocamada ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) e  $k_{\text{ads}}$  é a constante relacionada à energia de adsorção ( $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ ). Bons adsorventes são aqueles que possuem um alto valor de  $q_{\text{máx}}$  e baixo valor de  $k_{\text{ads}}$ . O gráfico formado  $C_e/q_e$  versus  $C_e$ , na qual a inclinação é igual a  $1/q_{\text{máx}}$  e a interseção com o eixo  $C_e/q_e$  é igual a  $1/(q_{\text{máx}} \cdot k_{\text{ads}})$  (SUN et al., 2013).

A característica essencial da isoterma de Langmuir é expressa em termos de um fator de constante de separação adimensional conforme a (Equação. 8) (MISHRA, BALOMAJUMDER e AGARWAL, 2010), descrita conforme equação abaixo:

$$R_L = \frac{1}{1 + k_{\text{ads}} \cdot C_0} \quad (\text{Eq. 8})$$

onde  $C_0$  é a concentração inicial de adsorbato ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) usada nas experiências. O mecanismo de adsorção pode ser avaliado como desfavorável ( $RL > 1$ ), linear ( $RL = 1$ ), favorável ( $0 < RL < 1$ ) ou irreversível ( $RL = 0$ ), (HAMEED, MAHMOUD e AHMAD, 2008; FOO e HAMEED, 2010).

O modelo isotérmico de Freundlich é uma equação empírica que pressupõe uma adsorção reversível com energias de adsorção heterogêneas (TAN, AHMAD e HAMEED, 2008), indicando que a energia de distribuição para os sítios ativos de adsorção é principalmente exponencial e que a adsorção das espécies em solução aumentará de acordo com o aumento da concentração em sistemas diluídos (AZIZIAN, 2004). A forma linear da isoterma do modelo de Freundlich é expressa na (Equação. 9).

$$\log q_e = \frac{1}{n} \cdot \log C_e + \log K_F \quad (\text{Eq. 9})$$



## Marreiros da Silva *et al*, 2023 – POTENCIAL DO RESÍDUO DE EXTRAÇÃO DE ÓLEO DO EUCALIPTO NA ADSORÇÃO DE COBRE(II)

onde  $K_F$  é a constante de equilíbrio de adsorção de Freundlich que está positivamente ligada à capacidade de adsorção do adsorvente ( $\text{mg.g}^{-1}$ );  $n$  representa a constante de intensidade de adsorção, na qual valores maiores que 1 indicam adsorventes eficientes (TAHIR, BHATTI e IGBAL, 2016).

A isoterma de Dubinin-Radushkevich não assume uma superfície homogênea ou potencial de adsorção constante (LIM et al., 2014). Nesse tipo de modelo pode distinguir se o processo de adsorção é físico ou químico de acordo com a (Equação 10 e Equação. 11), descritas abaixo:

$$\varepsilon^2 = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (\text{Eq. 10})$$

onde,  $q_m$  refere-se à capacidade máxima de adsorção teórica ( $\text{mg.g}^{-1}$ );  $B_1$  é a constante isotérmica relacionada com a energia livre média de adsorção por cada mol do adsorvato e  $\varepsilon$  é o potencial de Polanyi (sendo  $R$  a constante de gases,  $8,314 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ );  $T$  é a temperatura absoluta em Kelvin. Para se obter o valor de  $q_m$  e  $B_1$  é necessário o valor do coeficiente angular e linear do gráfico de  $\ln q_e$  versus  $\varepsilon^2$ .

A energia livre de adsorção  $E$  ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ ) é calculada de acordo com a (Equação. 11):

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2.B_1}} \quad (\text{Eq. 11})$$

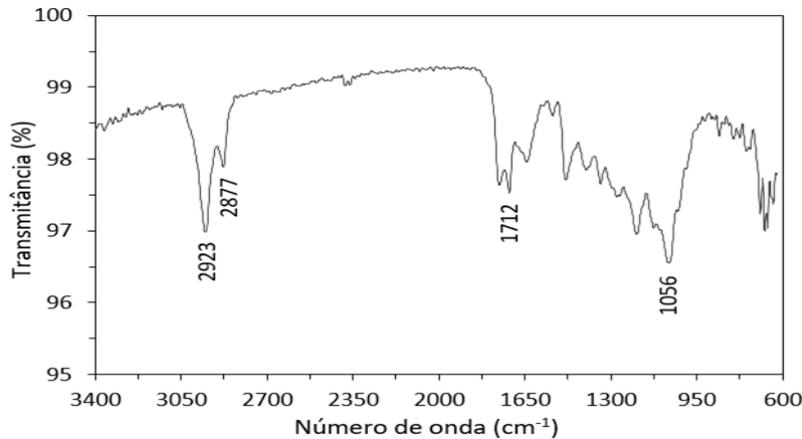
Se o valor de  $E$  estiver entre 8 e 16  $\text{kJ.mol}^{-1}$ , o processo é químico e ocorre envolvendo ligação química covalente. Se o valor de  $E$  estiver abaixo de 8  $\text{kJ.mol}^{-1}$  o processo é denominado físico, que envolve ligações fracas AHMAD e KUMAR (2010).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Caracterização da biomassa

Os grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente foram determinados por FTIR conforme a Figura 1. A banda de absorção em  $1712 \text{ cm}^{-1}$  está associada ao estiramento  $\text{C=O}$  dos grupos carbonila e carboxila presentes na estrutura de proteínas (AMORIN et al., 2016), enquanto a banda em  $1056 \text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento da ligação  $\text{C-O}$  do grupo acetila presente em hemicelulose e lignina (FARINELLA, MATO e ARRUDA, 2007; HONORATO et al., 2015; ZHAO e ZHOU, 2016). O pico  $2923 \text{ cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento assimétrico e simétrico do  $\text{C-H}$  presentes nos grupos metoxi e metila da fração da lignina (YARGIÇ et al., 2015). Estes resultados mostram que o resíduo da extração do óleo do eucalipto, utilizado aqui como potencial adsorvente, apresenta estrutura típica de materiais lignocelulósicos.

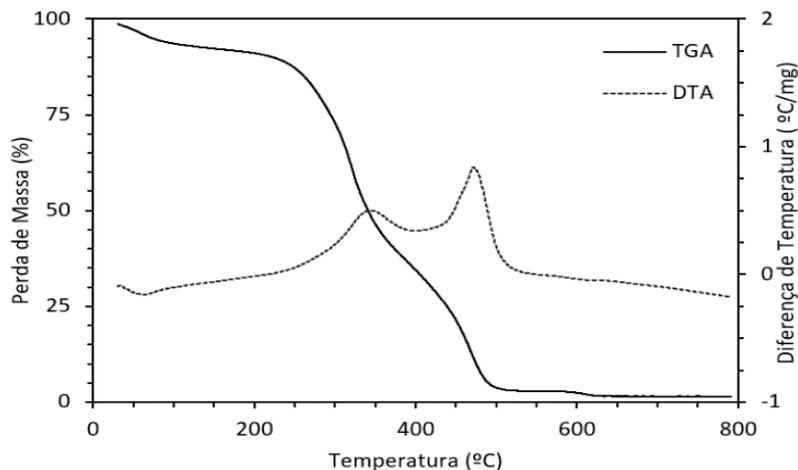
**Figura 1.** ESPECTRO DE FTIR OBTIDO NA ANÁLISE DO RESÍDUO DA EXTRAÇÃO DO ÓLEO DO EUCALIPTO MOSTRANDO BANDAS ESPECTRAIS TÍPICAS DE MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS.



Fonte: elaboração do próprio autor

A curva representada na Figura 2 exibe o resultado de TGA e DTA para a biomassa de Eucalipto pré-tratado. A curva do TGA/DTA ocorre em três etapas na curva (TGA), equivalente a um evento endotérmico para a primeira etapa e exotérmico para as demais etapas (DTA). A primeira região apresenta um processo de perda de 3,67% da massa total em temperatura inferior a 100°C decorrente da desidratação da biomassa. A degradação da biomassa continua nas temperaturas de 250°C e 375°C com uma perda de 68,93% e 6,54% da massa total respectivamente, evidenciando um processo de decomposição da celulose, hemicelulose e lignina (MONTEIRO *et al.*, 2012 e SANTOS *et al.*, 2011). No final do experimento não houve formação de resíduo, demonstrando que a biomassa não apresenta quantidade significativa de compostos inorgânicos.

**Figura 2.** CURVA DA ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DA BIOMASSA DO EUCALIPTO PRÉ-TRATADO COM NAOH



Fonte: elaboração do próprio autor

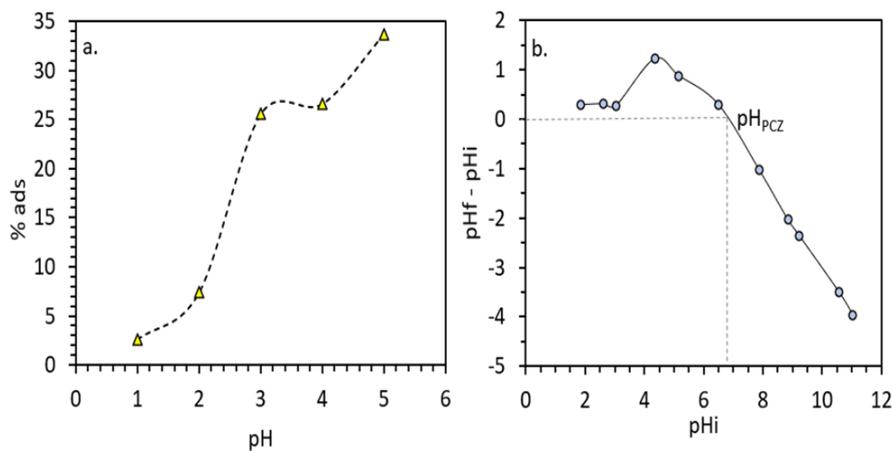


### Efeito do pH no processo de adsorção

Para avaliar a capacidade de adsorção do Cu(II) na biomassa foram realizados experimentos de adsorção com o pH inicial da solução variando entre 1 e 5. A Figura 3a demonstra que a capacidade de adsorção aumenta com o aumento do pH, havendo máxima adsorção em pH 5. Acima deste pH o Cu(II) irá precipitar na forma de  $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$ , influenciando no processo de adsorção. O pH da solução no qual a carga superficial da biomassa é zero é próximo de 7, conforme demonstrado pela Figura 3b no ponto onde a curva resultante dos experimentos do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  atravessa a abcissa.

Os resultados expressos na Figura 3b demonstram que em solução com pH menor que 7 a superfície da biomassa apresentou cargas predominantemente positivas, enquanto em solução com pH maior que 7 a superfície da biomassa apresentou cargas predominantemente negativas. Isso deve-se à progressiva desprotonação dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente com o aumento do pH e ao protonação em soluções mais ácidas que causam o aumento da concentração de  $\text{H}^+$  em solução, aumentando a competição entre estes e os íons de Cu(II) pelos sítios ativos da superfície do adsorvente. Conforme o pH da solução aumenta a adsorção de Cu(II) aumenta, pois os grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente são desprotonados gradativamente, aumentando a atração eletrostática entre os cátions do adsorbato e a superfície da biomassa (WANG *et al.*, 2013). Estes resultados demonstram que a atração eletrostática entre os íons de Cu(II) em solução e os grupos funcionais presentes na superfície da biomassa é um importante processo no controle da adsorção.

**Figura 3.** AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO PH DA SOLUÇÃO NO PROCESSO DE ADSORÇÃO (A) E DETERMINAÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ) (B).



Fonte: elaboração do próprio autor

### Processos cinéticos de adsorção



**Marreiros da Silva *et al*, 2023 – POTENCIAL DO RESÍDUO DE EXTRAÇÃO DE ÓLEO DO EUCALIPTO NA ADSORÇÃO DE COBRE(II)**

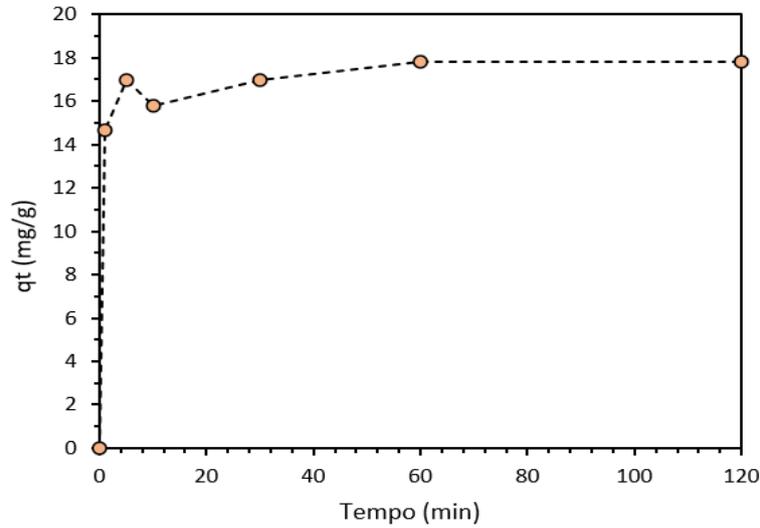
Para avaliar a cinética de adsorção foi realizado um estudo da capacidade de adsorção em função do tempo de contato, que permitiu calcular a taxa de adsorção, descrever o tempo de contato necessário para alcançar o equilíbrio entre os íons presentes na solução e na biomassa e inferir sobre os processos cinéticos responsáveis pela adsorção. Para interpretação de dados cinéticos e definição dos processos cinéticos que controlam a adsorção foram utilizados os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda, difusão intrapartícula e difusão em filme líquido (AFROZE, 2016). A avaliação da adequação dos dados experimentais aos modelos cinéticos foi realizada utilizando o coeficiente de determinação da linha de tendência ( $R^2$ ). Um ajuste satisfatório dos dados experimentais aos modelos cinéticos é observado quando o  $R^2$  está o mais próximo possível de 1. Valores de  $R^2$  abaixo de 0,7 indicam que os dados experimentais não se adequam ao modelo (ANDIA, 2009).

A Figura 4 demonstra que a capacidade de adsorção da biomassa aumenta com o tempo de contato. O processo de adsorção entrou em equilíbrio após 60 minutos de tempo de contato entre a biomassa estudada e a solução. O modelo cinético que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de pseudossegunda ordem, pois apresentou o coeficiente de determinação próximos a 1 (Tabela 1). Segundo (DA SILVA e COLABORADORES 2018) essa adsorção rápida pode ser atribuída à grande disponibilidade de muitos sítios ativos na biomassa de Eucalipto. Com o equilíbrio atingido, o aumento do tempo se torna irrelevante sobre o processo de adsorção. O valor da taxa de adsorção ( $k_2$ ) foi de  $0,338 \text{ g.mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$  (Tabela 1), condizente com valores obtidos por demais estudos (AMARASINGHE e WILLIAMS, 2008; PATRIOTA et al., 2020). Os resultados apresentados na Tabela 1 demonstram que o modelo pseudoprimeira ordem, difusão intrapartícula e difusão em filme líquido não se adequaram para descrever o processo de adsorção observado neste estudo por apresentarem coeficientes de determinação ( $R^2$ ) com valores extremamente baixos 0,0101; 0,3317 e 0,0053 respectivamente (Tabela 1).

**Figura 4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS DEMONSTRANDO A INFLUÊNCIA DO TEMPO DE CONTATO NA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DA BIOMASSA.**



Marreiros da Silva *et al*, 2023 – POTENCIAL DO RESÍDUO DE EXTRAÇÃO DE ÓLEO DO EUCALIPTO NA ADSORÇÃO DE COBRE(II)



Fonte: elaboração do próprio autor

**Tabela 1.** VALORES DOS PARÂMETROS CINÉTICOS DE ADSORÇÃO

Modelos	Parâmetros	Cu (II)
Pseudo-primera ordem	$K_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0,029
	$q_e$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	0,016
	$R^2$	0,0101
Pseudosegunda ordem	$k_2$ ( $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ )	0,338
	$q_e$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	17,825
	$h$ ( $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ )	107,45
	$R^2$	0,9991
Difusão intrapartícula	$K_i$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{0,5}$ )	0,9971
	$q_e$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	10,663
	$R^2$	0,3317
Difusão de filme líquido	$K_{df}$	0,0216
	Intercept	-6,492



R<sup>2</sup>

0,0053

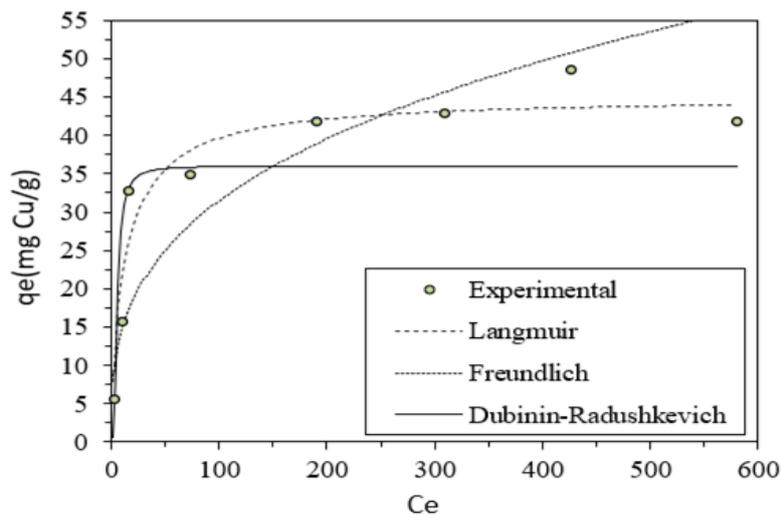
Fonte: elaboração do próprio autor

### Processos de adsorção em equilíbrio

Os resultados obtidos através dos experimentos de adsorção de Cu(II) foram comparados com os modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (Figura 5 e Tabela 2). A adsorção de Cu(II) no resíduo agroindustrial do Eucalipto ajustou-se de maneira mais satisfatória ao modelo de Langmuir por apresentar maior R<sup>2</sup> (0,990, Tabela 2), quando comparado com o modelo de Dubinin-Radushkevich (R<sup>2</sup> = 0,862). Sendo assim, entende-se que o processo de adsorção é de natureza predominantemente química e ocorre em monocamada, onde todos os sítios de adsorção são energeticamente idênticos. O valor de R<sub>L</sub> calculado foi 0,496 demonstrando que o processo de adsorção foi eficiente e favorável. A capacidade máxima de adsorção em monocamada (q<sub>máx</sub>) foi de 45,05 mg.g<sup>-1</sup> (Tabela 2).

87

**Figura 5.** COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS COM DIFERENTES MODELOS DE ADSORÇÃO EM EQUILÍBRIO.



Fonte: elaboração do próprio autor

**Tabela 2.** PARÂMETROS CALCULADOS POR ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Modelos	Parâmetros	Resultados
Langmuir	q <sub>máx</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	45,05
	K <sub>ads</sub> (L.mg <sup>-1</sup> )	0,07
	R <sub>L</sub>	0,496
	R <sup>2</sup>	0,990



**Marreiros da Silva et al, 2023 – POTENCIAL DO RESÍDUO DE EXTRAÇÃO DE ÓLEO DO EUCALIPTO NA ADSORÇÃO DE COBRE(II)**

Freundlich	n (mg.L <sup>-1</sup> )	3,03
	K <sub>F</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	6,88
	R <sup>2</sup>	0,768
Dubini-Radushkevich	q <sub>m</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	36
	B <sub>1</sub>	-4,1544
	R <sup>2</sup>	0,862
	E (kJ mol <sup>-1</sup> )	0,3469

Fonte: elaboração do próprio autor

A Tabela 3 demonstrou que a biomassa utilizada neste estudo apresenta grande potencial de adsorção de Cu(II) por apresentar q<sub>máx</sub> maior que diversos outros adsorventes reportados na literatura. Outras biomassas apresentadas neste trabalho para comparação e que foram utilizadas com a mesma finalidade, apresentaram valores inferiores quanto ao potencial de adsorção para o Cu(II), exceto a biomassa de grama de jardim e o farelo de trigo.

Biomassa	q <sub>máx</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	Referencias
Resíduo do eucalipto	45,05	Este estudo
Pecíolos de Buriti	14,20	Patriota et al, 2020
Casca de banana	27,78	Hossain et al, 2012b
Grama de Jardim	58,34	Hossain et al, 2012a
Cogumelo ( <i>Lepiota hystrix</i> )	8,58	Kariuki et al, 2017
Farelo de trigo desidratado	51,5	Ozer et al, 2004

**Tabela 3.** COMPARAÇÃO DA CAPACIDADE MÁXIMA DE ADSORÇÃO DE CU(II) NA BIOMASSA DO RESÍDUO DA EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE EUCALIPTO COM DEMAIS BIOMASSAS E RESÍDUOS DA AGROINDÚSTRIA OBTIDOS POR ESTUDOS ANTERIORES

Fonte: elaboração do próprio autor

## CONCLUSÃO

De acordo com os resultados apresentados neste estudo, o resíduo de extração do óleo do Eucalipto pré-tratado com NaOH apresentou elevado potencial para ser utilizado como adsorvente de Cu(II) e, provavelmente, de



## Marreiros da Silva *et al*, 2023 – POTENCIAL DO RESÍDUO DE EXTRAÇÃO DE ÓLEO DO EUCALIPTO NA ADSORÇÃO DE COBRE(II)

demais metais bivalentes presentes em águas contaminadas e águas residuais. As isotermas de adsorção demonstraram que o processo de adsorção é de natureza química, ocorrendo adsorção preferencial em monocamada onde todos os sítios de adsorção são energeticamente idênticos. A capacidade máxima de adsorção, o  $q_{\text{máx}}$ , foi de  $45,05 \text{ mg.g}^{-1}$  apresentando vantagem sobre diversas biomassas reportadas na literatura com a mesma finalidade. A utilização deste resíduo agroindustrial apresenta vantagens ambientais, econômicas e sociais, pois reduz danos ao meio ambiente, evita a disposição excessiva desse resíduo no solo e apresenta baixo custo por utilizar técnica de pré-tratamento simples e tratar-se de um subproduto de natureza abundante e viável em termos de acesso e uso.

89

### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Tecnológico e Científico) pelo apoio financeiro concedido a este projeto (CNPq No. 456649/2014-0). Este estudo também foi apoiado por uma bolsa de estudos (modalidade PIBIC/CNPq).

Todos os autores declararam não haver qualquer potencial conflito de interesses referente a este artigo.

---

Todos os autores declararam não haver qualquer potencial conflito de interesses referente a este artigo.

---

### REFERÊNCIAS

- AFROZE, S.; SEN, T. K.; ANG, M.; NISHIOKA, H. Adsorption of methylene blue dye from aqueous solution by novel biomass Eucalyptus sheathiana bark: equilibrium, kinetics, thermodynamics and mechanism. **Desalination and Water Treatment**. v.13, p.5858–5878, 2016.
- AHMAD, R.; KUMAR, R. Adsorptive removal of congo red dye from aqueous solution using bael shell carbon. **Applied Surface Science**. v.257, p.1628-1633, 2010.
- ALMEIDA, L. LS.; AMORIN, D. J.; ARAUJO, C. ST.; COELHO, N, MM.; OLIVEIRA, E. L.; MATOS, T. N.; REZENDE, H. C. Characterization of Pequi (Caryocar brasiliense) Shells and Evaluation of Their Potential for the Adsorption of PbII Ions in Aqueous Systems. **J. Braz. Chem. Soc.** v.27, n.3, p.616-623, 2016.
- AMARASINGHE, P.; WILLIAMS, R. A. Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater. **Chemical Engineering Journal**. v.132, n.1-3, p.299-309, 2007.
- ANDIA, J. P. M. Remoção de Boro de Águas e Efluentes de Petróleo por Adsorção.2009. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos). Departamento de Engenharia de Materiais do Centro Técnico Científica. PUC-Rio, 2009.
- AZIZIAN, S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. **Journal of colloid and Interface Science**. v.276, n.1, p.47-52, 2004.



**Marreiros da Silva et al, 2023** – POTENCIAL DO RESÍDUO DE EXTRAÇÃO DE ÓLEO DO EUCALIPTO NA ADSORÇÃO DE COBRE(II)

BHATNAGAR, A.; SILLANPAA, M. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment- A review. **Chemical Engineering Journal**. v.157, p.277-296, 2010.

CESARINO, E.; C. MULHOLLAND, D.; S. FRANCISCO, W. Desenvolvimento e validação de um método espectrofotométrico para avaliação da capacidade biosortiva da casca de baru (*Dipteryx alata*). **Periódico Tchê Química**. v.15, n.30, p.221–240, 2018.

DA SILVA, A. B. S. Estudo de adsorção de íons cobre (II) em carboximetilquitosana: cinética de adsorção, isotermas e parâmetros termodinâmicos. **Liv. Bra. Livrozilla**. p. 1-64, 2014.

DA SILVA, J. E.; RODRIGUES, F. I. L.; PACÍFICO, S. N.; SANTIAGO, L. F.; MUNIZ, C. R.; SARAIVA, G. D.; DO NASCIMENTO, R. F.; NETO, V. O. Estudo de cinética e equilíbrio de adsorção empregando a casca do coco modificada quimicamente para a remoção de Pb (II) de banho sintético. **Rev. Virtual Quim**. v.10, n.5, p.1248-1262, 2018.

DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, E. T. G. Princípios e Aplicações de Análise Térmica. **Edisciplinas**. São Carlos, São Paulo. p. 1-132, 2012.

DUTTA, A.; ZHOU, L.; CASTILLO-ARAIZA, C. O.; DE HERDT, E. Biossorção de cádmio (II), chumbo (II) e cobre (II) em leveduras de padeiro (*saccharomyces cerevesiae*). **Journal of Environmental Engineering**. v.142, n.9, p.C6015002, 2015.

FARINELLA, N. V.; MATOS, G. D.; ARRUDA, M. A. Z. Grape bagasse as a potential biosorbent of metals in effluent treatments. **Bioresource technology**. v. 98, p.1940-1946, 2007.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical engineering journal**. v.156, n.1, p.2-101, 2010.

HAMEED, B. H.; MAHMOUD, D. K.; AHMAD, A. L. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. **Elsevier**. p.78-84, 2008.

HANSDA, A.; KUMAR, V. Biosorption of Copper by Bacterial Adsorbents: A Review. **Research Journal of Environmental Toxicology**. v.9, n.2, p.45-58, 2015.

HONORATO, A. C.; MACHADO, J. M.; CELANTE, G.; BORGES, W. G. P.; DRAGUNSKI, D. C.; CAETANO, J. Biossorção de azul de metileno utilizando resíduos agroindustriais. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. v.19, n.7, p.705-710, 2015.

HOSSAIN, MD. A.; NGO, H. H.; GUO, W. S.; SETIADI, T. Adsorption and desorption of copper (II) ions onto garden grass. **Technology Bioresource**. v.121, p.386-395, 2012.

HOSSAIN, M. A.; NGO, H. H.; GUO, W. S.; NGUYEN, T. V. Removal of copper from water by adsorption onto banana peel as bioadsorbent. **International Journal of Geomate**. v.2, n.2, p.227-234, 2012.

IRAM, S.; SHABBIR, R.; ZAFAR, H.; JAVAID, M. Biosorption and Bioaccumulation of Copper and Lead by Heavy Metal-Resistant Fungal Isolates. **Arabian Journal for Science and Engineering**. v.40, n.7, p.1867-1873, 2015.

KARIUKI, Z.; KIPTOO, J.; ONYANCHA, D. Biosorption studies of lead and copper using rogers mushroom biomass ‘*Lepiota hystrix*’. **South African Journal of Chemical Engineering**. v.23, p.62-70, 2017.



**Marreiros da Silva et al, 2023** – POTENCIAL DO RESÍDUO DE EXTRAÇÃO DE ÓLEO DO EUCALIPTO NA ADSORÇÃO DE COBRE(II)

LI, W. C.; LAW, F. Y.; CHAN, Y. H. M. Biosorption studies on copper (II) and cadmium (II) using pretreated rice straw and rice husk. **Environmental Science and Pollution Research**. v.24, n.10, p.8903-8915, 2017.

LIM, L. B. L.; PRIYANTHA, N.; TENNAKON, D. T. B.; CHIENG, H. I.; DAHRI, M. K.; SUKLUENG, M. Breadnut peel as a highly effective low-cost biosorbent for methylene blue: equilibrium, thermodynamic and kinetic studies. **Arabian Journal of Chemistry**. v.10, p.S3216-S3228, 2014.

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.

MISHRA, V.; BALOMAJUMDER, C.; AGARWAL, V. K. Zn (II) ion biosorption onto surface of eucalyptus leaf biomass: isotherm, kinetic, and mechanistic modeling. **Clean-Soil, Air, Water**. v.38, n.11, p.1062-1073, 2010.

MONTEIRO, S. N.; COLADO, V.; RODRIGUEZ, R. J. S.; MARGEM, F. M. Thermogravimetric stability of polymer composites reinforced with less common lignocellulosic fibers—an Overview. **Journal of Materials Research and Technology**. v.1, n.2, p.117-126, 2012.

MÜLLER, L. C.; ALVES, A. A. D. A.; MONDARDO, R. I.; SENS, M. L. Adsorção do azul de metileno em serragem de *Pinus elliottii* (pinus) e *Drepanostachyum falcatum* (bambu). **Engenharia Sanitaria e Ambiental**. v.24, n.4, p.687-695, 2019.

NAIDU, A. D.; KING, P.; NARAYANASAIBABA, K. V.; PRASAD, V. S. R. K. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on lead removal from aqueous solution by *Tectona Grandis* L.F. **International Journal of Research in Engineering & Technology**. v.1, p.35-48, 2013.

OZER, A.; OZER, D.; OZER, A. The adsorption of copper (II) ions on to dehydrated wheat bran (DWB): determination of the equilibrium and thermodynamic parameters. **Process Biochemistry**. v.39, n.12, p.2183-2191, 2004.

PATRIOTA, S. N.; CERUTTI, M. N.; MULHOLLAND, D. S.; MARQUES, M. A.; SCHEIDT, G. N. Potential waste of agro-industrial in developing adsorbents of heavy metals. **Periodico Tche Quimica**. v.13, n.25, p.42-51, 2016.

PATRIOTA, S. N.; FRANCISCO, W.; ARAÚJO, D. F.; MULHOLLAND, D. S. Adsorption of Copper and Methylene Blue on an Agrowaste of *Mauritia Flexuosa*. **Journal of Environmental Engineering**. v.146, n.6, p. 04020039, 2020.

RIBEIRO, R. F. L.; SOARES, V. C.; COSTA, L. M.; NASCENTES, C. C. Efficient removal of Cd<sup>2+</sup> from aqueous solutions using by-product of biodiesel production. **Journal of Hazardous Materials**. v.237, n.238, p.170-179, 2012.

ROMAN, T. R. N.; LIMA, E. G.; AZOUBEL, R.; BATIGÁLIA, F. Toxicidade do Cádmiio no Homem. **HB Científica**. v.9, n.1 p. 43-48, 2002.

SANTOS, M. L. D.; LIMA, O. J. D.; NASSAR, E. J.; CIUFFI, K. J.; CALEFI, P. S. Estudo das condições de estocagem do bagaço de cana-de-açúcar por análise térmica. **Química Nova**. v.34, n.3, p.507-511, 2011.

SILVA, N. C. Remoção de antibióticos da água por meio do processo de adsorção em carvão ativado. **Repositório UNESP**. v.97 f. Ilha Solteira, São Paulo, 2012.



**Marreiros da Silva et al, 2023 – POTENCIAL DO RESÍDUO DE EXTRAÇÃO DE ÓLEO DO EUCALIPTO NA ADSORÇÃO DE COBRE(II)**

SUN, L.; CHEN, D.; WAN, S.; YU, Z. Performance, kinetics, and equilibrium of methylene blue adsorption on biochar derived from eucalyptus saw dust modified with citric, tartaric, and acetic acids. **Bioresource Technology**. v.198, p.300-308, 2015.

SUN, L. WAN, S.; LUO, W. Biochars prepared from anaerobic digestion residue, palm bark, and eucalyptus for adsorption of cationic methylene blue dye: Characterization, equilibrium, and kinetic studies. **Bioresource Technology**. v.140, p. 406-413, 2013.

STAPE, J. L. Planejamento global e normatização de procedimentos operacionais da talhadia simples em eucalyptus. **Série Técnica Ipef**. v.11, n.30, p.51-62, 1997.

TAN, I. A. W.; AHMAD, A. L.; HAMEED, B. H. Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Journal of Hazardous Materials**. v.154, n.1-3, p.337-346, 2008.

TAHIR, M. A.; BHATTI, H. N.; IQBAL, M. Solar Red and Brittle Blue direct dyes adsorption onto Eucalyptus angophoroides bark: Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v.4, n.2, p.2431-2439, 2016.

VITTI, A. M.; DA, S.; BRITO, J. O. Avaliação do rendimento e do teor de citronelal do óleo essencial de procedências e raças locais de Eucalyptus citriodora. **Scientia Forestalis**. v.56, p.145-154, 1999.

VITTI, A. M. S.; BRITO, J. O. Óleo essencial de eucalipto. **Documentos Florestais**. v.17, p.1-26, 2003.

ZHAO, S.; ZHOU, T. Biosorption of methylene blue from wastewater by an extraction residue of *Salvia miltiorrhiza* Bge. **Bioresource Technology**. v.219, p.330-337, 2016.

WANG, T.; LIU, W.; XIONG, L.; XU, N.; NI, J. Influence of pH, ionic strength and humic acid on competitive adsorption of Pb (II), Cd (II) and Cr (III) onto Titanate Nanotubes. **Chemical Engineering Journal**. v.215, p. 366-374, 2013.

YARGIÇ, A. Ş.; SAHIN R. Z. Y.; ÖZBAY, N.; ÖNAL, E. Assessment of toxic copper (II) biosorption from aqueous solution by chemically-treated tomato waste. **Journal of Cleaner Production**. v.88, p.152-159, 2015.