

## Utilização de biomassa (*Zea mays* triturada na extração de Cu(II) e Cd(II) de meio aquoso

A.C.P. Silva<sup>1</sup>; A.O. Jorgetto<sup>1</sup>; M.H.P. Wondracek<sup>1</sup>; M.J Saeki<sup>1</sup>; R.I.V. Silva<sup>1</sup>; G.R. Castro<sup>1</sup>

1- Departamento de Química e Bioquímica – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (Unesp)

Distrito de Rubião Júnior – CEP: 18618-970 – Botucatu – SP – Brasil

Telefone: (14) 3880-0611 – Email: xjorgetto@gmail.com

**RESUMO:** O presente trabalho descreve a produção de um adsorvente feito de folha de milho em pó, o qual foi aplicado na remoção de Cu(II) e Cd(II) de amostras de água. O material foi caracterizado por FTIR, o que indicou a presença de aminas e grupos carboxílicos. As capacidades máximas de adsorção foram obtidas em pH 6,0 (pzc = pH 6.0) e os dados foram ajustados ao modelo de linearizado de Langmuir, o que forneceu 0,089 e 0,071 mmol g<sup>-1</sup> de Cu (II) e de Cd (II), respectivamente.

**PALAVRAS-CHAVE:** Folha de milho; metais pesados; interação superficial; adsorção.

**ABSTRACT:** In the present manuscript a green adsorbent made of corn leaf powder was applied in the removal of Cu(II) and Cd(II) from water samples. The material was characterized by FTIR, which indicated the existence of amine and carboxylic groups. The maximum adsorption capacities were attained at pH 6.0 (pzc = pH 6.0) and the data of the isotherms were inserted to a modified Langmuir equation. The maximum adsorption capacities found were 0.089 and 0.071 mmol g<sup>-1</sup> for Cu(II) and Cd(II), respectively.

**KEYWORDS:** Corn leaf powder; heavy metal; superficial interaction; adsorption.

### 1. INTRODUÇÃO

A contaminação ambiental com substâncias tóxicas, como pesticidas, corantes, fármacos e espécies metálicas potencialmente tóxicas tem aumentado com o passar do tempo. Tal fenômeno se deve à demanda cada vez maior de uma população crescente por produtos industrializados associada a um modo não-sustentável de desenvolvimento, o que consequentemente insere ao ambiente mais e mais substâncias que podem ser nocivas aos organismos.

Entre os vários tipos de contaminantes encontram-se as espécies metálicas tóxicas e potencialmente tóxicas, as quais são responsáveis por diversos efeitos deletérios sobre a saúde dos organismos (Manahan, 1997). Se não bastasse a atual preocupação sobre a toxicidade dos metais sobre os seres vivos e o ambiente, este tipo de contaminante consiste de substâncias não-degradáveis, e que ainda está sujeito a fenômenos

tais como biomagnificação e bioconcentração, sendo assim acumulados nos tecidos de diversos animais (Manahan, 1997).

Nas últimas duas décadas, vários métodos para remoção de metais da água têm sido investigados, entre estes encontram-se reações de co-precipitação (Soylak, 2011), extração líquido-líquido (Morizono, 2012; Visser, 2001), aplicação de resina de adsorção (Tanco, 2002) e extração em fase sólida (Ferreira, 2011). Dentre os métodos mencionados, a extração em fase sólida utilizando materiais adsorventes sintéticos ainda hoje é largamente aplicada, o que pode ser atribuído ao desenvolvimento de grande variedade de materiais adsorventes, e também à possibilidade de funcionalizá-los por meio do ancoramento de diferentes moléculas (ligantes) sobre a superfície dos mesmos, possibilitando, assim, a complexação de íons metálicos de meios aquosos (Ferreira, 2011).



De modo geral, a síntese de novos materiais visa o acoplamento de ligantes sobre a superfície de suportes sólidos, sendo que estes ligantes consistem de bases de Lewis providas de átomos de nitrogênio, enxofre, oxigênio (espécies portadoras de elétrons não-ligantes), apresentando-se na forma de grupos orgânicos, tais como aminas, amidas, sulfidrilas e etc (Filho, 2013). Não obstante a possibilidade de se produzir um material novo, com características ajustadas por meio da manipulação de sua síntese e funcionalização, as reações envolvidas nestas etapas de síntese e modificação podem gerar resíduos tóxicos, oriundos da utilização de solventes e reagentes, o que ainda implica na geração de gastos elevados (Ferreira, 2011). Sendo assim, isto torna inviável a produção e aplicação de materiais sintéticos em larga escala para esta finalidade.

Como uma alternativa aos materiais sintéticos, vários adsorventes naturais têm sido produzidos por meio de procedimentos simples tais como maceração, moagem, lavagem e peneiração. Além do mais, entre as maiores vantagens dos materiais naturais para sua aplicação em extração em fase sólida, encontram-se a larga biodisponibilidade dos mesmos, e a presença natural de grupos orgânicos capazes de realizar a complexação de cátions metálicos, sem a necessidade de uma etapa de funcionalização. Materiais como cascas de banana (Castro, 2011), cascas de coco (Souza, 2010), cascas de amendoim e cinzas de casca de amendoim (Ricordel, 2001), casca de pinheiros (Gundogdu, 2009), gramíneas (Hossain, 2012), bagaço de cana (Soliman, 2011) entre outros, após um tratamento simples puderam ser aplicados na extração em fase sólida e na pré-concentração de espécies metálicas. Ainda, sua utilização está relacionada a um custo muito menor.

Devido às vantagens mencionadas sobre a utilização de biomateriais para extração em fase sólida, no presente trabalho investigou-se a capacidade de folha de milho (*Zea mays*) para adsorver íons Cu(II) e Cd(II) de amostras aquosas. Ainda, o material teve seu pzc determinado, e foi caracterizado por FTIR (Fourier Transform Infrared) a fim de identificar os grupos envolvidos na coordenação de íons metálicos.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 . Reagentes e instrumentação

Todos os reagentes empregados foram de grau analítico. As soluções dos íons metálicos de Cu (II) e Cd (II) foram preparadas diariamente após dissolução dos respectivos sais de nitrato (Sigma -Aldrich Steinheim, Alemanha) em água ultrapura (Millipore , o sistema Direct- Q). Solução de ácido nítrico (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil) foi previamente destilado em um sistema de sub-ebulição de quartzo (Marconi, São Paulo, Brasil). As soluções dos padrões metálicos utilizados na calibração do espectrômetro de absorção atômica foram preparadas após diluição gradual do padrão de 1000 mg L<sup>-1</sup>(SpecSol, Brasil), dos respectivos metais.

Os espectros de infravermelho foram obtidos utilizando um espectrômetro Nicolet Nexus 670 por modo de transmitância no infravermelho com transformada de Fourier, com 200 varreduras e uma resolução de 4 cm<sup>-1</sup>, empregando pastilha de KBr, de forma que 2 mg de amostra foi misturada com 400 mg de KBr.

As espécies metálicas foram determinadas por espectrometria de absorção atômica com atomização em chama FAAS utilizando-se equipamento Shimadzu AA6800. O monocromador de o equipamento foi ajustado a 324,7 e 228,8 nm, que são as linhas espectrais mais sensíveis do cobre e do cádmio, respectivamente. O pH das soluções foram determinados utilizando um pHmetro, modelo Metrohm 827.

### 2.2 Preparação do biossorvente

As folhas de milho foram coletadas à partir de um mercado local (cidade de Botucatu, Estado de São Paulo, Brasil) e lavadas cuidadosamente com água ultrapura, a fim de remover as partículas de poeira. Elas foram cortadas em pequenos pedaços e secas em estufa de circulação forçada por 48 horas a 80°C. As folhas já secas foram picadas e moídas com auxílio de um moinho de facas. Após a pulverização, o pó foi peneirado, e a fração entre 45 e 75 µm foi selecionada para efetuar os experimentos. Essa fração também foi submetido a uma lavagem em sistema de soxhlet com solvente água/etanol 1:1 até que o solvente de lavagem permanecesse límpido, para remover substâncias orgânicas solúveis. Posteriormente o material foi seco em estufa a 55 °C.

### 2.3. Procedimento de extração em batelada



O principal objetivo desta etapa foi determinar a capacidade máxima de adsorção de íons metálicos por esse material. Que foi determinada utilizando 0,01 g de adsorvente em solução de metal com diferentes concentrações (1 a 400 mg L<sup>-1</sup>) e o tempo de contato dinâmico utilizado foi de 30 min.

Nesse experimento de batelada, o sobrenadante foi separado da fase sólida por meio de filtração e as espécies de metal (Cu (II) e Cd (II)) foram determinados de acordo com as condições disponíveis no guia fabricante do espectrômetro de absorção atômica, após a diluição adequada. O número de mol de metal bivalente separados por unidade de massa de adsorvente, N<sub>f</sub> (mmol g<sup>-1</sup>) foi calculada com base na seguinte equação:

$$N_f = \frac{n_i - n_s}{m} \quad (1)$$

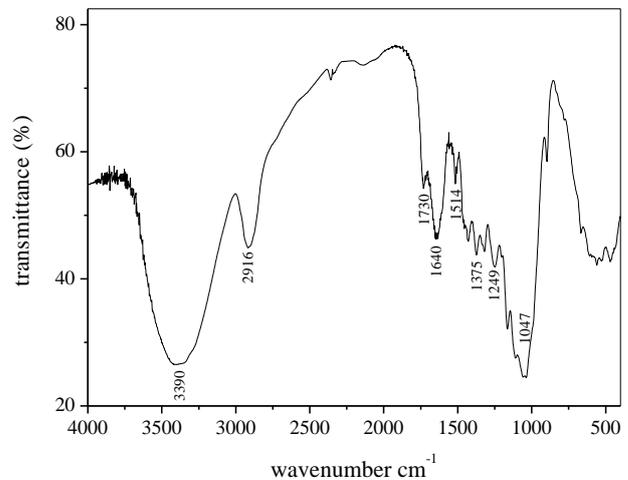
onde  $n_i$  é o número inicial de mols do íon de metal em fase de solução,  $n_s$  é o número de mols de íon metálico em sobrenadante após a extração e  $m$  é o adsorvente utilizado em grama. A concentração do metal residual no sobrenadante foi determinada por espectrometria de absorção atômica com atomização em chama FAAS.

De forma a melhorar a caracterização da superfície do adsorvente, o ponto de carga zero foi determinada utilizando uma massa de 20 mg de adsorvente. Uma alíquota de 50 mL de uma solução 0,01 mol. L<sup>-1</sup> de NaCl foram transferidos em diversos frascos Erlenmeyers e o seus pHs foram ajustados para diferentes valores entre 1 e 12, por adição de soluções diluídas de HNO<sub>3</sub> e NaOH (Tan, 2008). As misturas mantiveram-se sob agitação durante 24 horas e o pH final das soluções foi registrado.

## 3. RESULTADOS

### 3.1 . Caracterização de superfície

A fim de identificar os grupos orgânicos que podem estar envolvidos na coordenação do metal para complexação de metais de solução aquosa, o pó do material orgânico foi submetido à análise FTIR. O espectro de infravermelho da amostra sólida encontra-se na Figura 1. A partir do referido espectro pôde-se constatar a presença de diversas bandas relacionadas à composição do material



**Figura 1.** Bandas de Adsorção da composição do Material

As bandas observadas na região de 3390 e 2916 cm<sup>-1</sup> foram atribuídas a vibrações de estiramento de OH e CH, o que é esperado, pois as folhas de milho são predominantemente constituídas de celulose. Pôde-se também constatar a existência de bandas de grupos carboxílicos através da banda de absorção em 1730 cm<sup>-1</sup>. Ainda, observa-se uma banda forte em 1640 cm<sup>-1</sup> devida à presença de grupos OH, muito provavelmente associados às unidades glicosídeo no material. As bandas em 1375 e 1249 cm<sup>-1</sup> foram atribuídas a vibrações de grupos NH de amins aromáticas, e as bandas compreendidas entre 1000-1200 cm<sup>-1</sup> foram associadas à vibração de estiramento de grupos CO. O reconhecimento destes grupos na constituição do material é importante, pois os mesmos podem atuar como sítios de adsorção de metais. Espécies como oxigênio e nitrogênio possuem pares de elétrons livres, os quais podem ser compartilhados com metais em solução para dar origem a ligações covalente coordenadas. Baseado na presença de grupos de interesse nas folhas de milho em pó, constata-se que tal material apresenta potencial para sua aplicação em processos de extração em fase sólida de espécies metálicas de meios aquosos.

Para se verificar a distribuição de cargas sobre a superfície do material em pó, determinou-se o pH do ponto de carga para o mesmo (pH<sub>PZC</sub>). Tal informação indica a faixa de pH em que a superfície do material encontra-se protonada (superfície carregada positivamente), como desprotonada (superfície carregada negativamente). Também se determina o momento em que a neutralidade de cargas é atingido, o qual consiste do “ponto de carga zero” em si. Para as



folhas de milho, o  $pH_{PZC}$  encontrado foi de 6.1, sendo os dados obtidos do experimento encontrados na Figura 2. Abaixo deste valor (região cinza), devido à elevada concentração de íons hidrônio, a superfície do material encontra-se protonada, apresentando cargas positivas em sua superfície. Após o ponto de carga zero, dá-se a remoção de prótons de grupos como hidroxilo, carboxílico e amina constituintes do material, o que implica na formação de cargas negativas sobre o material. Como o valor  $pH_{PZC}$  encontrado é ligeiramente ácido sugere a dominância de grupos ácidos sobre a superfície do material (Gundogdu 2013).

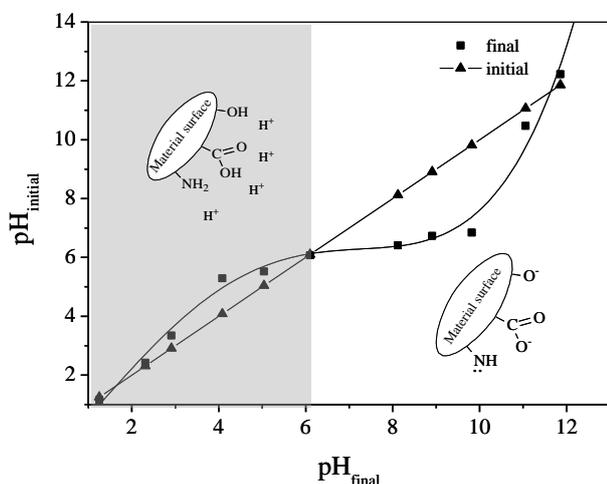


Figura 2.  $pH_{PZC}$  do material.

### 3.2. Experimentos de adsorção

Sob condições otimizadas de pH e tempo, experimentos para determinação da capacidade máxima do material foram realizados. Os mesmos consistiram em se agitar determinada massa das folhas de milho com a soluções de Cu(II) e Cd(II) de diferente concentrações, e, após serem determinadas as capacidades de adsorção para cada condição, plotaram-se as isotermas da Figura 3, as quais apresentaram grande semelhança a isotermas de Langmuir, indicando a formação de uma monocamada sobre a superfície do material.

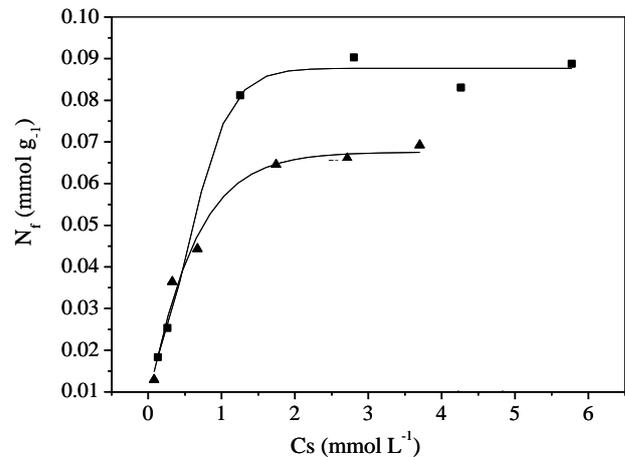


Figura 3. Capacidade máxima de adsorção para Cu(II) (■) e Cd(II) (▲).

Para se determinar a correlação com o referido modelo, os dados utilizados para construir as isotermas também foram aplicados à equação linearizada de Langmuir (Equação 3),

$$\frac{C_s}{N_f} = \frac{C_s}{N_s} + \frac{1}{N_s b} \quad (3)$$

onde  $C_s$  é a concentração da solução de equilíbrio (mmol L<sup>-1</sup>),  $N_f$  é a quantidade de íons metálicos adsorvidos sobre a superfície do material de (mmol g<sup>-1</sup>),  $N_s$  é a capacidade de adsorção máxima (mmol g<sup>-1</sup>), e está relacionada com o número de sítios de adsorção disponíveis, e  $b$  é uma constante que está relacionada com a afinidade dos íons metálicos com a matriz sólida.

Como pode ser observado pelo gráfico de  $C_s/N_f$  em função de  $C_s$  (inserido na Figura 3), o modelo de Langmuir apresenta uma boa concordância com os dados experimentais. Desta forma, através da linearização, as seguintes equações foram obtidas:  $y = 1,67 x + 11,12$  e  $y = 1,92 x + 14,06$  para o cobre e o cádmio, respectivamente. Tendo em conta estas equações os valores de  $N_s$  foram obtidos a partir do coeficiente angular ( $1/N_s$ ), os quais forneceram 0,089 e 0,071 mmol g<sup>-1</sup> para o Cu(II) e de Cd(II), com os coeficientes de determinação dos dados sendo  $R^2$  de 0,9930 e 0,9992 para Cu(II) e Cd(II), respectivamente. Devido à proximidade dos valores de  $N_s$  com os valores observados dos patamares atingidos pelas isotermas da Figura 3 é possível inferir que praticamente todos os sítios de adsorção existentes na superfície do material estão



sendo usados na coordenação de espécies metálicas.

Com base nas capacidades máximas obtidas para a folha de milho, constatou-se que este material apresentou capacidades máximas de grandeza equiparável a de outros materiais adsorventes, tendo sido preparado por métodos simples. Além do mais, o material apresenta baixo custo e grande biodisponibilidade, apresentando-se como uma alternativa interessante para realização de extração em fase sólida. Ainda, sua obtenção e utilização encontram-se de acordo com os princípios da Química Verde.

## 5. CONCLUSÃO

Dentre as diversas vantagens como baixo custo e disponibilidade, o pó de folha de milho apresenta boas propriedades adsorptivas para sua aplicação em extração em fase sólida. A existência de grupos carboxilílicos e aminas entre outros grupos funcionais na superfície do material é o principal responsável pela sua capacidade de adsorção. Após a linearização dos dados de adsorção, de acordo com a equação de Langmuir, as capacidades máximas de adsorção calculadas foram de 0,089 e 0,071 mmol g<sup>-1</sup> para o Cu(II) e de Cd(II), o que o caracteriza como um biossorvente em potencial para tal aplicação. Devido às vantagens mencionadas, esse material pode ser útil na determinação de íons Cu (II) e Cd(II), em pequenas quantidades, quando equipamentos de alto custo como ICP-MS não estão disponíveis.

## 6. REFERÊNCIAS

ALCANTARA, I. L.; ROLDAN, P.S. et al. "Determination of cadmium in river water samples by flame AAS after on-line preconcentration in mini-column packed with 2-aminothiazole-modified silica gel." **Anal Sci**, v. 20, n. 7, p. 1029-1032, 2004.

CASTRO, R.S.D.; CAETANO, L. R. et al. "Banana Peel Applied to the Solid Phase Extraction of Copper and Lead from River Water: Preconcentration of Metal Ions with a Fruit Waste." **Ind. Eng. Chem. Res**, v. 50, n. 6, p. 3446-3451, 2011.

FERREIRA, G. et al. "Synthesis, characterization, and application of modified silica in the removal and preconcentration of lead ions from natural

river water." **Clean Technol. Environ. Policy**, v. 13, n.2, p. 397-402, 2011.

FILHO, E.C.S. et al. "Immobilization of ethylene sulfide in aminated cellulose for removal of divalent cations." **Carbohydr. Polym**, v. 92, n. 2, p. 1203-1210, 2013.

GUNDOGDU, A. C. D. et al. "Physicochemical characteristics of novel activated carbon produced from tea industry waste." **J. Anal. Appl. Pyrol**, v. 104 p. 249-259, 2013.

GUNDOGDU, A. et al. "Biosorption of Pb(II) ions from aqueous solution by pine bark (*Pinus brutia Ten.*)" **Chem. Eng. J**, v. 153, n. 1, p. 62-69, 2009.

HAIJAGHABABAEI, L. et al. "Heavy metals determination in water and food samples after preconcentration by a new nanoporous adsorbent." **Food Chem**, v. 141, n. 3, p. 1916-1922, 2013.

HO, Y. S. and MCKAY, G. "Pseudo-second order model for sorption processes." **Process Biochem**, v. 34, n. 5, p. 451-465, 1999.

HOSSAIN, M.A.; GUO, W.S.; SETIADI, T. "Adsorption and desorption of copper(II) ions onto garden grass." **Bioresour. Technol**, v. 121, p. 386-395, 2012.

JORGETTO, A. O. et al. "Cassava root husks powder as green adsorbent for the removal of Cu(II) from natural river water." **Applied Surface Science**, v. 288, p. 356-362, 2014.

JORGETTO, A.O. et al. "Incorporation of dithiooxamide as a complexing agent into cellulose for the removal and pre-concentration of Cu(II) and Cd(II) ions from natural water samples." **Appl. Surf. Sci**, v. 264, p. 368-374, 2013.

KE, C. e WANG, W. X. "Bioaccumulation of Cd, Se, and Zn in an estuarine oyster (*Crassostrea rivularis*) and a coastal oyster (*Saccostrea glomerata*)." **Aquat. Toxicol. (Amsterdam, Netherlands)**, v. 56, n. 1, p. 33-51, 2001.

MADRAKIAN, T.; SOLGI, M. "Solid-Phase extraction method for preconcentration of trace amounts of some metal ions in Environmental samples using silica gel modified by 2,4,6-



trimorpholino-1,3,5-triazin" **J. Hazard. Mater**, v. 160, n. 2-3, p. 468-72, 2008.

MAHMOUD, M.E.; ALREFAAY, A.; OSMAN, M.M. "Performance evaluation of hybrid inorganic/organic adsorbents in removal and preconcentration of heavy metals from drinking and industrial waste water." **Desalination**, v. 253, n. 1-3, p. 9-15, 2010.

MANAHAN, S.E. **Environ. Sci. Technol**, Boca Raton: Lewis Publishers, p. 844, 1997.

MARTINS, A.E. et al. "The reactive surface of Castor leaf (*Ricinus Communis L.*) powder as a green adsorbent for the removal of heavy metals from natural river water." **Appl. Surf. Sci**, v. 276, p. 24-30, 2013.

MORIZONO, H.; BABA, Y. "Liquid-liquid extraction of transition metal ions with *na* alkylhistidine extractant. ." **Sep. Purif. Technol**, v. 80, n. 2, p. 390-395, 2012.

PRADO, A.G.S. et al. "Adsorption and preconcentration of divalent metal ions in fossil fuels and biofuels: Gasoline, diesel, biodiesel, diesel-like and ethanol by using chitosan microspheres and thermodynamic approach." **Talanta**, v. 84, n. 3, p. 759-765, 2011.

RICORDEL, S.; CISSE, I.; DORANGE, G. "Heavy metals removal by adsorption onto peanut husks carbon: Characterization, kinetic study and modeling." **Sep. Purif. Technol**, v. 24, n. 3, p. 389-401, 2001.

SILVA FILHO, E.C. et al. "Immobilization of ethylene sulfide in animated cellulose for removal of divalent cations." **Carbohydr. Polym**, v. 92, n. 2, p. 1203-10, 2013.

SOLIMAN, E.M.; FADL, A.A. "Reactivity of sugar cane bagasse as a natural solid phase extractor for selective removal of Fe(III) and heavy-metal ions from natural water samples." **Arab. J. Chem**, v. 4, n. 4, p. 361-377, 2011.

SOUZA, E.J. et al. "Attachment of 2,2-bipyridine onto a silica gel for application as a sequestering agent for copper, cadmium and lead ions from an aqueous medium." **Polish J. Chem. Technol**, v. 13, n. 4, p. 28-33, 2011.

SOUZA, F.W. et al. "Green coconut shells applied as adsorbent for removal of toxic metal ions using fixed-bed column technology." **J. Environ. Manage**, v. 91, n. 8, p. 1634-40, 2010.

SOYLAK, C. D. "Preconcentration of Cd(II) and Cu(II) ions by coprecipitation without any carrier element in some food and water samples." **J. Microchem**, v. 98, n. 2, p. 317-322, 2011.

SOYLAK, M.; TUZEN, M. "Hydroxyquinoline coprecipitation system for preconcentration and separation of cobalt(II) and manganese(II) in real samples." **J. Hazard. Mater**, v. 147, n. 3, p. 832-837, 2007.

TAN, W.F. Et al. "Determination of the point of zero charge of manganese oxides with different methods including an improved salt titration method." **Soil Sci**, v. 173, p. 277-286, 2008.

TANCO, M.A.L.; FLORES, V.C.; NAGASE, T.; SUZUKI, T.M. "Preparation of porous chelating resin containing linear polymer ligand and the adsorption characteristics for harmful metal ions." **React. Funct. Polym**, v. 53, n. 2, p. 91-101, 2002.

VISSER, A.E.; GRIFFIN, S.T.; HARTMAN, D.H.; ROGERS, R.D. "Liquid/Liquid extraction of metal ions in room temperature ionic liquids." **Sep. Purif. Technol**, v. 36, p. 785, 2001.