

REMOÇÃO DE Pb^{2+} e Zn^{2+} POR ADSORÇÃO EM BIOMASSA RESIDUAL DE BAGAÇO DE CANA DE AÇÚCAR

Verônica Evangelista de Lima¹
Amanda Gabriela Moreira Gouveia²
Maria Lidiane da Conceição Silva³
Antônio Augusto Pereira de Sousa⁴

RESUMO

Diante da constatação de que uma variedade de metais pesados compõe os efluentes gerados em laboratórios de pesquisa e ensino de química, foi avaliado o uso de biomassas regionais com vistas à obtenção de um processo viável e de baixo custo operacional para remoção por adsorção de metais pesados em efluentes laboratoriais. A metodologia proposta incluiu a determinação das curvas cinéticas e de equilíbrio de adsorção para os metais Zn^{2+} e Pb^{2+} em valores de pH na faixa ácida e básica, usando bagaço de cana de açúcar como adsorvente. O bagaço de cana-de-açúcar apresentou moderada capacidade de remoção para o zinco (60%) e baixa capacidade para o Chumbo (II) (30%), em pH 5. Na faixa de pH básico, observou-se a ocorrência de precipitação de hidróxidos metálicos com interferência significativa no processo de adsorção. Dos estudos realizados, pode-se concluir que o adsorvente de bagaço de cana de açúcar por ser um resíduo natural, abundante na região, e de baixo custo, apresenta boas perspectivas para utilização em processos de remoção de metais pesados de efluentes. É necessário, porém, investigar outros fatores que influenciam o processo de adsorção tais como a interferência de outros metais, agentes complexantes e agentes salinos bem como, os testes preliminares em escala piloto, contribuindo para a formulação de uma proposta adequada para tratamento de efluentes químicos.

Palavras-chave: Adsorção, Metais pesados, Bioadsorvente, Efluentes químicos.

INTRODUÇÃO

Os laboratórios químicos das Instituições de Ensino Superior do Brasil, nas suas atividades de ensino, pesquisa e extensão geram resíduos químicos com características complexas e de composição diversificada. Porém, quase sempre são manuseados inadequadamente, sendo despejados nos esgotos, armazenados em áreas inseguras ou simplesmente descartados como resíduo comum (CAVALCANTI, 2009; LIRA, 2014).

O descarte direto de efluente contendo metais pesados vem trazendo consequências sérias de contaminação do meio ambiente, com risco à saúde humana e a manutenção dos

¹ Professor Doutor da Universidade Estadual da Paraíba-UEPB, veronica.dq.uepb@gmail.com;

² Graduanda do Curso de Química Industrial da Universidade Estadual da Paraíba - UEPB, amandagouveia59@gmail.com;

³ Graduanda do Curso de Química Industrial da Universidade Estadual da Paraíba - UEPB, mlidianecsilva@hotmail.com;

⁴ Professor Doutor da Universidade Estadual da Paraíba - UEPB, aauepb@gmail.com

ecossistemas (DUFFUS, 2002). No meio aquático tais cátions podem ser encontrados sob diferentes formas: em solução na forma iônica ou na forma de complexos solúveis orgânicos ou inorgânicos; formando ou retidos às partículas coloidais minerais ou orgânicas; retidos no sedimento; ou incorporados à biota (MANAHAN, 2013).

Mesmo procedendo com a minimização de resíduos e estímulo à reciclagem, há necessidade de tratamento adequado dos efluentes, utilizando um método que seja ao mesmo tempo versátil e de baixo custo. Atualmente diversos métodos vêm sendo utilizados para a remoção de metais, dos quais podemos destacar: osmose reversa, troca iônica, precipitação química e adsorção. Este último tem se destacado, pois é de fácil manipulação, baixo custo e com uma grande variedade de possíveis adsorventes (NADAROGLU et al., 2010). A adsorção apresenta ainda as vantagens de baixa geração de resíduos, possibilidade de recuperação dos metais removidos dos efluentes e possibilidade de reutilização do adsorvente.

O campo para pesquisa envolvendo o processo de adsorção, usando biomassas como adsorventes, para remoção tanto de metais pesados como de derivados de petróleo, é muito vasto e ainda pouco explorado. Biomassas como cascas de arroz, bagaço de cana de açúcar, casca de tangerina, casca de coco, casa de abacaxi, têm sido investigadas como adsorventes, e apresentado uma boa eficiência na adsorção de diversos íons metálicos. (AHMARUZZAMAN, 2011). Logo, os estudos da adsorção destes contaminantes utilizando biomassas mostram-se necessários e promissores.

Nesse trabalho foi utilizada a biomassa de bagaço de cana de açúcar (*Saccharum officinarum*) com o objetivo de produzir um bioadsorvente para remoção de metais pesados em efluentes líquidos. O Brasil produz anualmente cerca de 330 milhões de toneladas de cana de açúcar, sendo o maior produtor mundial (CPT, 2019). Os produtos de maior valor obtidos a partir da cana de açúcar são o açúcar e o álcool. O bagaço da cana de açúcar é um resíduo gerado em grande quantidade, sendo usado na alimentação de animais e na geração de energia por queima em caldeiras. A possibilidade de obtenção de adsorventes alternativos com biomassas residuais tais como o bagaço de cana de açúcar conduz à descoberta de novos horizontes comerciais para materiais tidos como inservíveis e de baixo valor agregado, geralmente causadores de grandes impactos ambientais quando descartados.

O estudo comparativo dos parâmetros de adsorção do Pb^{2+} e Zn^{2+} em biomassa adsorvente de bagaço de cana de açúcar visa à obtenção de elementos elucidativos para a adequação de um sistema satisfatório em termos econômicos e de eficiência no processo de remoção de metais pesados em efluentes.

METODOLOGIA

Preparo do adsorvente de bagaço de cana

Inicialmente o bagaço da cana-de-açúcar na sua forma natural, proveniente de uma moagem de cana-de-açúcar foi lavado em água corrente até a eliminação do odor característico de fermentação, como também os açúcares fermentescíveis. Passou por um processo de secagem com um período de 48 horas a temperatura de 50°C em uma estufa. Posteriormente, separaram-se as partes macias do bagaço e triturou-se o material. Por fim, fez-se a separação em peneiras, utilizando para os experimentos a fração correspondente a uma granulometria média de 1,69 mm.

Preparo das soluções reagentes

A solução estoque de PAR ($C_{11}H_8N_3NaO_2H_2O$) *4-(2-piridilazo) resorcinol*, foi preparada dissolvendo a massa do reagente em água destilada de acordo com os cálculos estequiométrico para cada metal e o volume desejado, a solução foi armazenada num frasco envolvido em papel alumínio.

A complexação do metal chumbo com o PAR foi realizada em pH próximo de 9,0, para garantir esta faixa de pH foi utilizado uma solução de tampão de bórax (tetraborato de sódio- $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) a 0,05mol/L.

Para compor as amostras de contaminante, foi preparada uma solução estoque de nitrato de chumbo e nitrato de zinco na concentração de 1000 ppm, pela dissolução em água de quantidade suficiente do reagente. Posteriormente uma alíquota deste padrão foi diluída a várias concentrações menores, para o estudo do equilíbrio de adsorção.

DESENVOLVIMENTO

Determinação da cinética de adsorção

Para verificação da cinética de adsorção, variou-se o tempo de contato das biomassas, de 5 a 60 minutos com intervalo de 5min entre as medidas, com uma solução nítrica com concentração de 1000 ppm do metal em estudo. Foram utilizados 0,6g da biomassa com 26mL das soluções, para cada ensaio. Os erlenmeyers foram colocados em uma mesa agitadora, mantendo-se a rotação constante durante o experimento (120RPM). Para evitar perdas por respingos, os erlenmeyers permaneceram cobertos durante todo o período de

agitação. Após o tempo, as amostras foram filtradas, retirou-se 1mL da amostra e diluídas em água destilada, para a determinação da concentração do metal remanescente. As medidas de absorvância das soluções finais foram determinadas utilizando o método espectrofotométrico. Em cada cinética foi ajustado um pH fixo para as amostras, e assim, determinou-se a influência desse parâmetro na adsorção do metal. Os ensaios foram realizados em triplicata.

Para ajuste matemático dos resultados, foram utilizados os modelos de Lagergren e de Ho e Mckay (2000). A equação de pseudo-primeira-ordem sugerida inicialmente por Lagergren baseia-se na capacidade de adsorção do sólido e é expressa como segue:

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1)$$

Em muitos casos, o modelo de pseudo-primeira-ordem não se ajusta bem em todo o intervalo do tempo de contato e geralmente é aplicável durante a fase inicial do processo de adsorção. Já o modelo de pseudo-segunda-ordem é útil para prever o comportamento sobre uma vasta extensão da adsorção e assume que a adsorção química é a etapa dominante do processo, na qual envolvem forças de valência, através do compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvato e o adsorvente (LOPES, et.al. 2003).

O modelo de pseudo-segunda-ordem pode ser expresso pela equação (2):

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

Nessas equações, q_e e q_t representam as quantidades do soluto adsorvidas no adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente, e K_1 e K_2 são as constantes de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem. Gráficos de $\ln (q_e - q_t) \times t$ produzem retas, cujos coeficientes angulares são iguais a K_1 e os coeficientes lineares iguais a $\ln q_e$. E os gráficos de $t/q_t \times t$ produzem retas, cujos coeficientes angulares são iguais a $1/q_e$ e os coeficientes lineares iguais a $1/(K_2 q_e^2)$.

Estudo do equilíbrio de adsorção

Nesse estudo foram utilizadas 0,6000 g das biomassas com 26 ml de uma solução contendo o metal, variando as concentrações de 100 ppm até 1000 ppm. Os recipientes foram colocados na mesa agitadora durante 60 minutos com uma rotação de 120 RPM. Após o término do período, os recipientes foram retirados da mesa e as amostras filtradas. Por fim, foi determinada a concentração do metal utilizando o método espectrofotométrico. Para ajuste matemático dos resultados, foi proposto o modelo de Langmuir (Equação 3), considerado

como o mais eficaz para a representação de sistemas em que há uma interação forte entre a superfície do adsorvente e o soluto para um único componente.

Esse modelo considera que há um número fixo de sítios no sólido; todos os sítios são igualmente energéticos, portanto possuem a mesma entalpia de adsorção; cada sítio retém somente uma molécula do adsorbato (monocamada); as moléculas adsorvidas em sítios vizinhos não interagem entre si e que no equilíbrio a taxa de adsorção é igual a taxa de dessorção.

$$\frac{q}{q_s} = \frac{bc}{1+bc} \quad (3)$$

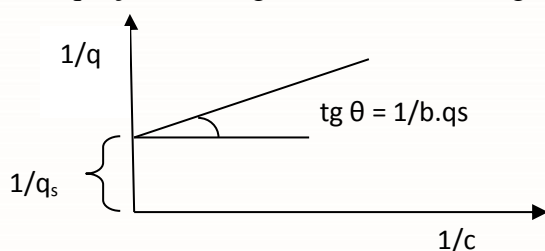
Em que, q/q_s = taxa de adsorção; q_s é a máxima capacidade de adsorção; b é o parâmetro da equação de Langmuir e c é a concentração do adsorbato na fase líquida.

Os valores de b e q_s do modelo de Langmuir são determinados através da reorganização da equação 3 para a forma linear:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_s} + \frac{1}{b \cdot q_s} \times \frac{1}{c} \quad (4)$$

Evidencia-se que o gráfico de $1/q$ contra $1/c$ será uma linha reta cuja inclinação e interseção fornecem os valores de b e q_s (Figura 1).

Figura 1 – Equação de Langmuir linearizada segundo a equação 4.



Embora desenvolvido originalmente para a quimissorção, o modelo de Langmuir tem sido largamente utilizado para a adsorção física em sólidos microporosos, particularmente em fase gasosa. A heterogeneidade energética das superfícies reais pode conduzir a discrepâncias entre a teoria e os resultados experimentais, levando à determinação de parâmetros sem significado físico.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As concentrações de chumbo e zinco foram medidas por espectroscopia UV/VIS. Para as medições da concentração de Chumbo II, o comprimento de onda fixado foi 547 nm; já para a medições do Zinco II, o comprimento de onda fixado foi de 525 nm.

Estudos de adsorção do chumbo (II) em bagaço de cana de açúcar

Foram realizados ensaios nas faixas de pH (2,0-3,0-5,0-8,0) para remoção de Pb^{2+} em solução aquosa por adsorção na biomassa. Os resultados foram organizados em termos da percentagem de adsorção. As curvas da cinética de adsorção foram submetidas ao ajuste do modelo de pseudo segunda ordem de Ho e McKay. As Figuras de 2 a 5 ilustram o comportamento de adsorção do metal nos valores de pH estudados.

Figura 2 - Adsorção de Pb^{2+} no bagaço de cana-de-açúcar com solução metálica em pH = 2.

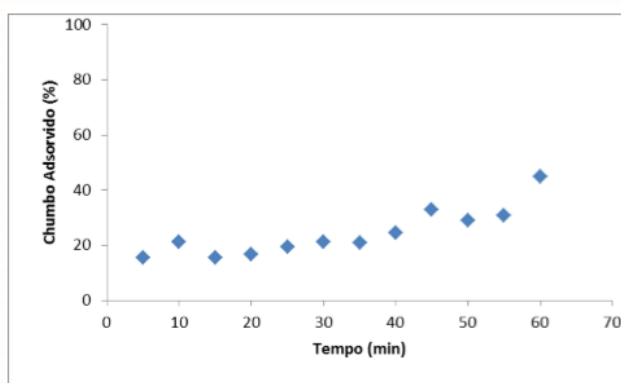


Figura 3 - Adsorção de Pb^{2+} no bagaço de cana-de-açúcar com solução metálica em pH = 3.

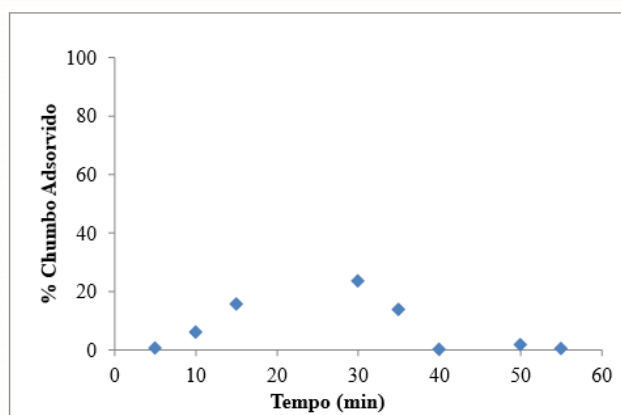


Figura 4 - Adsorção de Pb^{2+} no bagaço de cana-de-açúcar, com solução metálica em pH = 5.

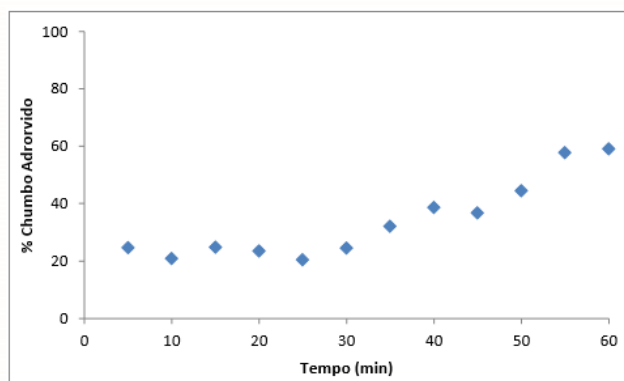
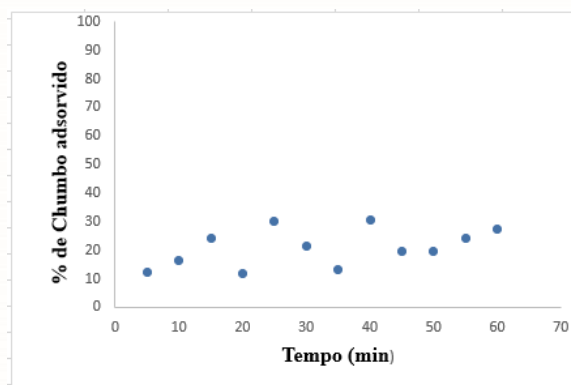


Figura 5 - Adsorção de Pb^{2+} no bagaço de cana-de-açúcar, com solução metálica em pH = 8.



Observou-se que os percentuais de adsorção do chumbo (II) para a biomassa bagaço de cana-de-açúcar foram baixos. O percentual médio de adsorção, não recebeu influência significativa da faixa de pH estudada, mantendo-se em torno de 30% nos primeiros 30 minutos do processo e apresentado melhor percentual no pH 5 para o tempo de contato 55 e 60 minutos. Os resultados obtidos para adsorção do chumbo em bagaço de cana não se adequam ao modelo de ajuste propostos

Estudos do equilíbrio de adsorção

As curvas de equilíbrio descrevem a relação da concentração na fase fluida em equilíbrio e a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa. Nas Figuras 6 a 9 estão representadas a curva obtida experimentalmente e a curva do ajuste ao modelo de Langmuir.

Verifica-se a partir das isotermas de adsorção para o Chumbo em solução sintética que o processo de remoção dos mesmos ocorre segundo um processo favorável, isso quer dizer que a massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida.

Figura 6 - Isotherma de adsorção do Chumbo II em bagaço de cana de açúcar em pH 2.

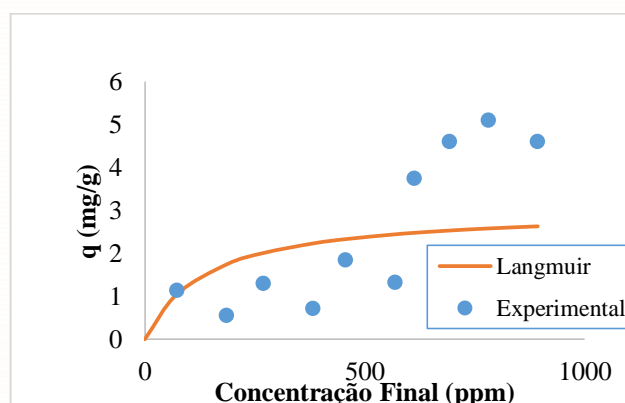


Figura 7 - Isoterma de adsorção do Chumbo II em bagaço de cana de açúcar em pH 3.

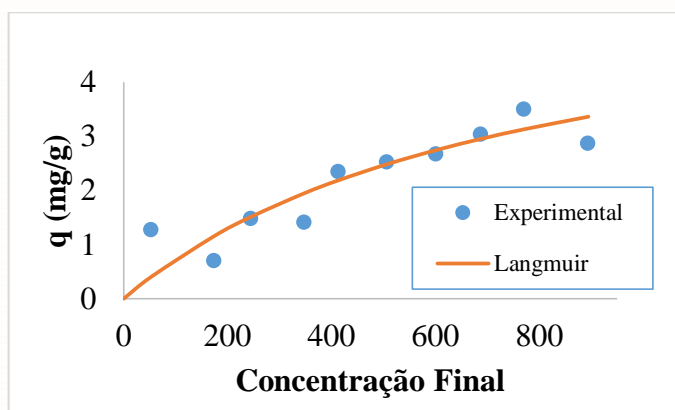


Figura 8 - Isoterma de adsorção do Chumbo II em bagaço de cana de açúcar em pH 5 e ajuste pelo modelo da isoterma de Langmuir.

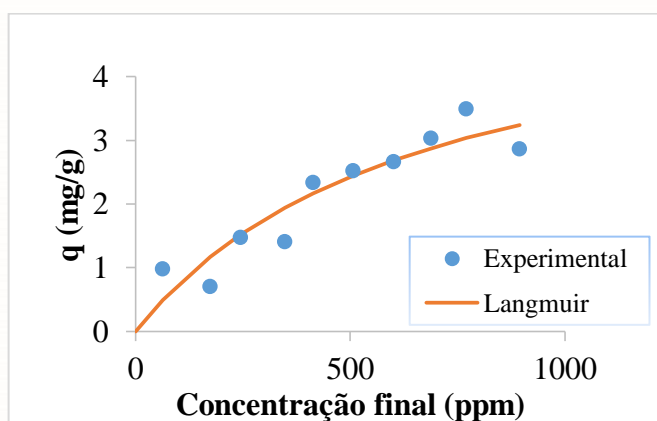
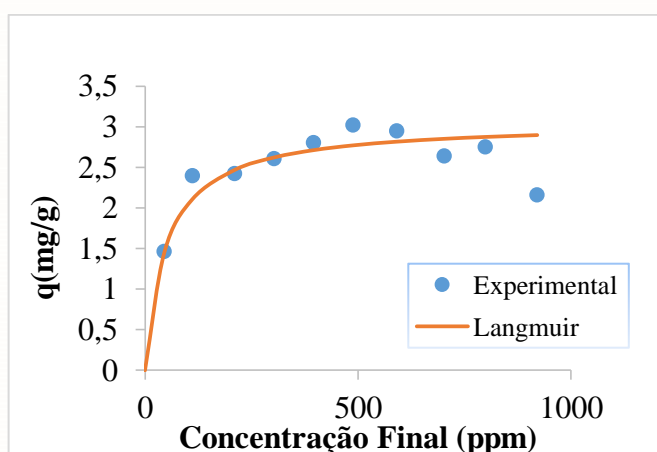


Figura 9 - Isoterma de adsorção do Chumbo II em bagaço de cana de açúcar em pH 8 e ajuste pelo modelo da isoterma de Langmuir.



Os resultados foram avaliados segundo o modelo de Langmuir e os valores obtidos para os parâmetros de equilíbrio, determinados pela linearização do gráfico $1/C_f \times 1/q$, estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Parâmetros de ajuste ao modelo de isoterma de Langmuir para a adsorção Chumbo (II) em bagaço de cana de açúcar.

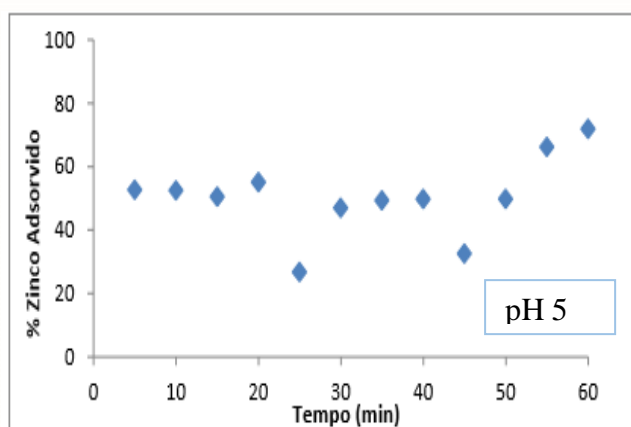
pH	b	q _s (mg/g)	R ²
2	7,257 x 10 ⁻³	3,034	0,443
3	1,304 x 10 ⁻³	6,238	0,947
5	1,494 x 10 ⁻³	5,672	0,954
8	2,004 x 10 ⁻²	3,054	0,967

Conforme se observa na representação gráfica e nos valores da Tabela 1, os dados de equilíbrio não se ajustaram totalmente ao modelo da isoterma de Langmuir. Este era um resultado esperado porque o modelo de Langmuir se fundamenta na adsorção sobre uma superfície com sítios ativos idênticos e energeticamente uniformes, características dificilmente encontradas nas biomassas naturais. Processos não controlados, paralelos ao processo de adsorção, não podem ser negligenciados. Sendo o adsorvente uma biomassa natural, não é possível controlar a uniformidade dos poros e estabilidade das partículas, de modo que fenômenos de absorção e difusão no macroporo também podem ocorrer, dificultando o ajuste dos modelos de adsorção.

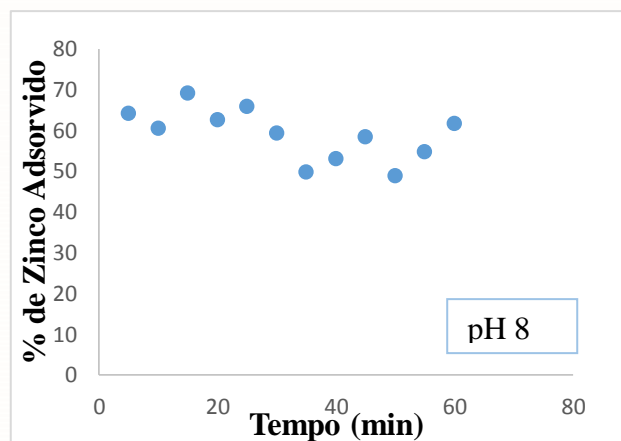
Estudos da adsorção de zinco II em bagaço de cana de açúcar

Os resultados da cinética de adsorção para o zinco em bagaço de cana nos pH 5 e 8 estão apresentados na Figura 10, em termos do percentual de remoção.

Figura 10 - Adsorção de Zn²⁺ no bagaço de cana-de-açúcar, em a) pH = 5; b) pH 8.



(a)



(b)

No pH 5 observa-se uma adsorção do zinco em bagaço de cana em torno de 58%, sendo que para o tempo de 55 e 60 minutos essa capacidade aumenta para em média 75%. No pH 8 a capacidade de adsorção do bagaço de cana para o zinco é em média de 53%.

Estudos do equilíbrio de adsorção

As curvas de equilíbrio obtidas são mostradas nas Figuras 11 e 12. Devido a irregularidade dos microporos da biomassa, o ajuste aos modelos matemáticos não foi satisfatório para o equilíbrio de adsorção do zinco em bagaço de cana.

Figura 11 - Isoterma de adsorção do Zinco II em bagaço de cana de açúcar em pH 5.

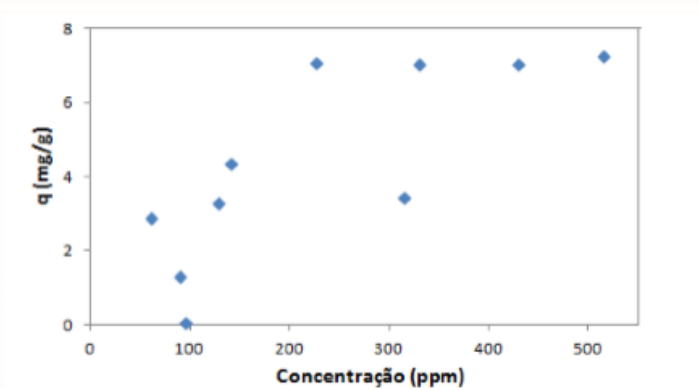
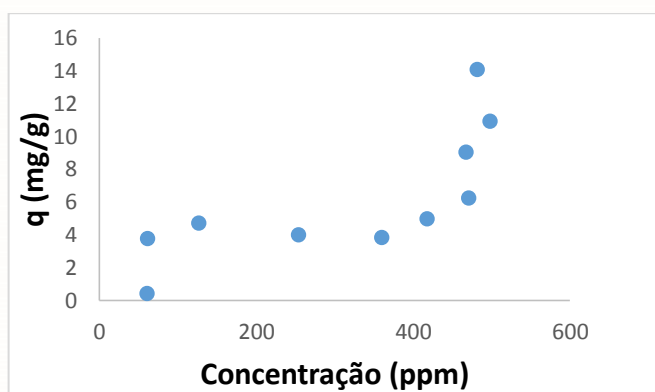


Figura 12 - Isoterma de adsorção do Zinco II em bagaço de cana de açúcar em pH 8.



Na Figura 11, observa-se que, a isoterma cresce continuamente, até que a biomassa fique saturada, e alcance a estabilidade de adsorção, configurando a capacidade máxima no equilíbrio (q_s). Nesse caso, é previsto que em concentrações maiores não haveria aumento da capacidade adsorptiva, pois o equilíbrio do sistema foi atingido, tendo como capacidade máxima adsorptiva, aproximadamente 7mg do metal por cada grama do adsorvente.

Na Figura 12 é observado um comportamento diverso, com um perfil de equilíbrio semelhante a isoterma do tipo II, da classificação de BET, descrita para sistemas nos quais a quantidade adsorvida tende a um valor infinito, relativo à adsorção em múltiplas camadas sobrepostas, de ocorrência prevista para sólidos não porosos ou macroporosos, o que entende-se que além de ser adsorvido nos poros da biomassa, o metal também foi retido entre as partículas granulométricas.

Deve-se ressaltar também a formação de hidróxi-complexos metálicos em pH básico, evento que pode ter ocasionado precipitação na solução no pH 8, representando um obstáculo a mais para a modelagem do equilíbrio.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Na proposta de remoção dos metais pesados Zinco (II) e Chumbo (II) por adsorção em biomassa de bagaço de cana de açúcar, o desempenho do adsorvente foi mediano. O percentual médio de adsorção do Chumbo é de 30% nos primeiros 30 minutos do processo, para o Zinco obteve-se um percentual de adsorção em torno de 58%. No pH 5 a biomassa mostrou um melhor poder de adsorção para ambos os metais. Devido a irregularidade dos microporos da biomassa, o ajuste aos modelos matemáticos não foi totalmente satisfatório nem para o equilíbrio de adsorção do zinco nem para a cinéticas dos dois metais.

Nos estudos cinéticos da adsorção um fator que se destacou foi rapidez com que o contaminante é adsorvido pela biomassa. Devido essa rapidez de adsorção, tem-se uma dificuldade no acompanhamento e na modelagem matemática do fenômeno, entretanto esse fator acarreta uma vantagem adicional para o uso da biomassa. A fácil adsorção do metal através do bagaço da cana de açúcar diminui o tempo do processo, reduz os custos operacionais de implantação e dimensionamento, potencializando as aplicações em grande escala.

Para a descontaminação dos efluentes dos laboratórios de ensino experimental de química é bastante promissor que as variações de pH na faixa ácida não tenham influência significativa sobre o desempenho do processo de adsorção, visto que foi constatado a acidez dos efluentes gerados nessas unidades.

Os resultados obtidos até o momento apontam para a versatilidade e possibilidade da utilização das biomassas naturais, com ênfase o bagaço da cana de açúcar, para a utilização de

tratamento de efluentes contaminados com metais pesados, motivadas pela eficiência e baixo custo desse tipo de adsorvente.

REFERÊNCIAS

AHMARUZZAMAN. M, **Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals.** *Advances in Colloid and Interface Science* 166 (2011) 36–59; journal homepage: www.elsevier.com/locate/cis

CAVALCANTI, J. E. W. A. Manual de tratamento de efluentes industriais. São Paulo: Engenho Editora Técnica Ltda., 2009.

CPT - Centro de Produções Técnicas. **Produção de cana-de-açúcar: uma alternativa econômica para a sua fazenda.** Disponível em: <https://www.cpt.com.br/cursos-agroindustria/artigos/producao-de-cana-de-acucar-uma-alternativa-economica-para-a-sua-fazenda>. Acessado em: julho, 2019.

DUFFUS, J.H. **Heavy metals - A meaningless term?** *Pure and Applied Chemistry*. v. 74, n. 5, p. 793-807, 2002.

LIRA, T. K. B. **Gerenciamento de resíduos em laboratórios de ensino de química e proposta de tratamento de efluentes por adsorção.** Campina Grande, PB: UEPB, 2014. Apresentado como trabalho de conclusão de curso de Química Industrial, Universidade Estadual da Paraíba.

LOPES, E.C.N.; ANJOS, F.S.C.; VIEIRA, E.F.S.; CESTARI, A.R.; An alternative Avrami equation to evaluate kinetic parameters of the interaction of Hg(II) with thin chitosan membranes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 263, p.542-547, 2003.

MANAHAN, S.E. **Química ambiental.** 9 ed, Porto Alegre: Bookman, 2013.

MANAHAN, S.E. **Toxicological Chemistry and Biochemistry.** 3 ed. Michigan – USA: Lewis Publishers, 2003.

NADAROGLU, H; KALKAN, E; DEMIR, N. **Removal of copper from aqueous solution using red mud.** *Desalination*, v.251, p.90–95, 2010

HO. Y.S., NG J.C.Y., MCKAY, G.. **Kinetics of pollutant sorption by Biosorbents: review.** *Separation and purification methods*, 29(2), 189–232 (2000)