

ADSORÇÃO DE CHUMBO UTILIZANDO COMO ADSORVENTE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR ATIVADO QUIMICAMENTE

José Eduardo de Matos Paz¹ (eduardomatospaz@gmail.com), Alfredo Ismael Curbelo Garnica² (alfredocurbelo@yahoo.com), Fabíola Dias da Silva Curbelo² (fabioladias@yahoo.com)

1 Usina Olho d'Água

2 Universidade Federal da Paraíba

RESUMO

Neste estudo, avaliou-se a capacidade do bagaço de cana-de-açúcar, modificado quimicamente, para a retenção de íons metálicos de chumbo. A modificação refere-se a um tratamento com ácido sulfúrico (1,0 mol/L) que leva à reação de grupos carboxilato com a celulose da biomassa. As soluções sintéticas de efluente foram preparadas a partir do nitrato de chumbo ($Pb(NO_3)_2$), obtendo concentrações de 2 a 80 mg/L do metal. Os ensaios de adsorção foram desenvolvidos pelo método do banho finito. Estes experimentos foram realizados nas temperaturas de 30, 45 e 60 °C com tempo de equilíbrio de 24 horas. A solução remanescente foi analisada por técnica de espectrofotometria para determinação da concentração do metal. Os resultados experimentais mostraram a maior capacidade de adsorção foi alcançada para a temperatura de 30 °C, sendo de aproximadamente 4,8 mg de metal adsorvido por grama de adsorvente. O modelo de Langmuir foi o que melhor descreveu o processo de adsorção, sendo o de Freundlich não significativo estatisticamente. Dos resultados das análises dos parâmetros termodinâmicos foi possível constatar o caráter exotérmico do processo estudado, o que condiz com os melhores resultados obtidos para a adsorção do chumbo para a menor temperatura estudada (30 °C). O sistema também indicou ser um processo espontâneo, através dos valores negativos obtidos para a energia livre de Gibbs sendo configurado como uma adsorção física dado o valor obtido para a entalpia do processo, aproximadamente -7,55 KJ/Kmol.

Palavras-chave: Bagaço de cana-de-açúcar; Adsorção; Chumbo.

ADSORTION OF PLUMBUM USING SUGAR CANE BAG CHEMICALLY ACTIVATED AS ADSORVENT

ABSTRACT

In this study, the capacity of chemically modified sugarcane bagasse, for the retention of metallic ions of plumbum was evaluated. The modification was realized by sulfuric acid (1.0 mol/L), and carboxylate groups react with biomass cellulose. The synthetic effluent solutions were prepared from $Pb(NO_3)_2$, obtaining concentrations of 2 to 80 mg/L of the metal. The adsorption tests were developed by finite bath method. These experiments were carried out at temperatures of 30, 45 and 60 °C with equilibrium time of 24 hours. The concentration of the metal in solution was analyzed by spectrophotometric technique. The experimental results showed the highest adsorption capacity was reached at 30 °C, with approximately 4.8 mg of adsorbed metal per gram of adsorbent. The adsorption process was better described by Langmuir model and Freundlich's model was not significant statistically. By thermodynamic parameters, it was possible to verify the exothermic character of the studied process which it is agree with the best results obtained for the adsorption at the lowest temperature studied (30 °C). The system also indicated to be a spontaneous process, through the negative values obtained for the free energy of Gibbs and to be configured as a physical adsorption, according the value obtained for the enthalpy of the process, approximately, -7.55 KJ/Kmol.

Keywords: Sugar cane bag; Adsorption; Plumbum.

1. INTRODUÇÃO

A industrialização de muitas regiões aumentou a geração de efluentes contendo metais pesados, como o chumbo, que é um dos mais tóxicos. A maioria dos metais pesados é prejudicial a uma variedade de espécies vivas, incluindo os seres humanos. Esses elementos quando descartados de forma incorreta, na água, no solo ou no ar, podem ser adsorvidos por vegetais e animais, provocando graves intoxicações ao longo da cadeia alimentar e, por não possuir nenhuma função dentro dos organismos, sua acumulação pode provocar sérias doenças, principalmente nos seres humanos, afetando rins e ossos, entre outros (VICENTE, 2011).

Métodos convencionais de tratamento de efluentes contendo metais pesados como precipitação, oxidação e/ou redução, filtração, troca iônica, tratamento eletroquímico, dentre outros, são muitas vezes restritos por inviabilidade técnica e/ou econômica, especialmente quando os metais estão presentes em concentrações relativamente baixas. Por exemplo, processos de precipitação nem sempre garantem que a concentração metálica esteja dentro dos níveis máximos estabelecidos pela legislação específica, além de produzir, em alguns casos, resíduos difíceis de serem tratados. Por outro lado, resinas poliméricas (de troca-iônica ou quelantes) são bastante eficientes, porém de alto custo (BHATNAGAR et al., 2013; GURGEL et al., 2008; GUPTA, 2004 e ASSIS, 2012).

Diferentes tipos de biomassa, como produtos agrícolas, madeira, têm a capacidade de reter íons metálicos através de adsorção, levando vantagem sobre resinas comerciais, por serem viáveis economicamente, biodegradáveis e provirem de recursos renováveis (VAUGHAN et al., 2001). Esta capacidade pode ser aumentada significativamente quando a biomassa é modificada quimicamente. Marshall et al. (1999) demonstraram isto quando submeteram casca de soja a uma extração alcalina (NaOH), seguida de uma modificação com ácido cítrico em temperatura elevada e observaram o aumento da capacidade da biomassa em reter cádmio e cobre. Vaughan et al. (2001) aplicaram os mesmos tratamentos químicos em sabugo de milho e demonstraram que, dependendo do metal (Cd, Cu, Zn e Ni) a ser adsorvido e do tratamento utilizado, a capacidade de carregamento do material é equivalente ou melhor do que o carregamento de determinadas resinas comerciais. A modificação química do bagaço proveniente da cana-de-açúcar, para o aumento do seu desempenho como adsorvente, tem sido amplamente pesquisada (KARNITZ et al., 2007; GURGEL et al., 2008; ASSIS, 2012).

A adsorção de íons metálicos em biomassa vem se destacando e cada vez mais é uma alternativa aos métodos físico-químicos (BAI; ABRAHAM, 2001). O crescimento da utilização da técnica gera a necessidade de estudos com foco no aperfeiçoamento do adsorvente.

2. OBJETIVO

Este trabalho teve como objetivo avaliar a capacidade do bagaço de cana-de-açúcar, modificado quimicamente, para a retenção do metal chumbo presente em soluções aquosas.

3. METODOLOGIA

3.1 Ativação química do bagaço

Nesta etapa foi realizada a lavagem do bagaço da cana para a remoção de resíduos sólidos que pudessem causar problemas nas etapas seguintes do processo, tais como: areia, palha ou madeira. A lavagem do bagaço foi feita manualmente, colocando o mesmo em contato com água destilada na proporção de 800 ml de água para 20g de bagaço (VICENTE, 2011). Após a etapa de lavagem o bagaço foi seco em estufa à 60 °C por 40 horas. Em seguida foi triturado em um moinho de facas e peneirado utilizando peneiras de série de Tyler para obter partículas com diâmetro entre 0,5 e 2,0 mm (VICENTE, 2011). Por fim, o bagaço da cana-de-açúcar foi submetido a um tratamento químico estático com ácido sulfúrico (1,0 mol/L) com a finalidade de modificá-lo e ativar suas propriedades como adsorvente. Nesse processo o bagaço foi submetido a solução de ácido sulfúrico por 24 horas. A relação sólido-líquido utilizada nesta etapa foi de 0,05 g de bagaço por mL de ácido. Em seguida, foi realizada a filtração do bagaço para a remoção do ácido, e logo após o bagaço foi lavado com água destilada até o pH estabilizar e ficar próximo a 6 (VICENTE, 2011).

3.2 Preparação das soluções

Para realizar o estudo de adsorção, foram utilizadas soluções aquosas (sintéticas) de chumbo. Sete soluções foram preparadas a partir do sal nitrato de chumbo ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$), com concentrações do metal de 2, 5, 10, 20, 40, 60 e 80 ppm.

3.3 Determinação da concentração de chumbo

A determinação da concentração de chumbo remanescente em meio aquoso foi realizada a partir do método de espectrofotometria no UV. Em um espectrofotômetro UV (marca Shimadzu), foi construída uma curva de calibração para a determinação de chumbo (Pb^{2+}) no comprimento de onda de 408 nm. As soluções utilizadas nesta etapa foram preparadas conforme item 3.2. A concentração de chumbo presente na fase fluida após atingir o equilíbrio é calculada com base na leitura da absorbância, com o auxílio da equação da reta da curva de calibração, é possível calcular a concentração do chumbo.

3.4 Isotermas de adsorção

Para a obtenção das isotermas de adsorção o estudo baseou-se no método do banho finito. Massas conhecidas e iguais a 0,5 g de bagaço de cana-de-açúcar, ativado quimicamente, foram postas em contato com 50 mL de soluções aquosas de chumbo com diferentes concentrações (2, 5, 10, 20, 40 e 60 ppm). Os experimentos foram realizados nas temperaturas de 30, 45 e 60 °C. O equipamento utilizado foi o Banho Metabólico Dubnof. Após 24 horas de contato entre as fases, tempo considerado suficiente para o sistema atingir o equilíbrio, a solução remanescente foi analisada e a concentração de chumbo determinada. Com a obtenção da concentração final de equilíbrio do chumbo na fase aquosa pode-se calcular o parâmetro q_{EXP} (Equação 1) que expressa a quantidade de chumbo adsorvida por massa de adsorvente, conforme abaixo discriminado:

(Equação 1)

$$q_{\text{EXP}} = \frac{V(C_i - C_e)}{m}$$

Em que:

q_{EXP} representa a massa de chumbo adsorvido pela massa de adsorvente, em miligramas de adsorbato/grama de adsorvente (mg/g);

V é o volume da solução, em L;

C_i é a concentração inicial do chumbo no meio aquoso, em mg/L;

C_e é a concentração final de equilíbrio do chumbo no meio aquoso, em mg/L;

m é a massa de adsorvente, em g.

Um gráfico de q_{EXP} versus C_e (mg/L) é plotado e, assim, tem-se a isoterma de adsorção. Com isso, os modelos de Langmuir e Freundlich foram ajustados aos dados experimentais. Para o ajuste dos modelos, assim como na determinação dos parâmetros característicos das Equações 1 e 2 para Langmuir e Freundlich, respectivamente, foi utilizado a técnica da regressão não-linear com o auxílio do software Estatística 7.0, de modo a verificar a consistência dos dados com um nível de confiança de 95% ($\alpha = 0,05$).

3.5 Parâmetros termodinâmicos

A variação da energia livre de Gibbs (ΔG), a variação de entalpia (ΔH) e a variação de entropia (ΔS) podem ser calculadas a partir de dados obtidos das isotermas de adsorção. O conhecimento destes parâmetros pode oferecer informações relevantes como a espontaneidade do processo, o caráter endotérmico ou exotérmico do experimento e o tipo de adsorção realizada (SCHNEIDER, 2008).

Com a constante de adsorção K_{ads} pode-se, através da Equação 2 apresentada abaixo, obter ΔH e ΔS da equação da reta encontrada no gráfico da constante de adsorção, K_{ads} versus a temperatura, T^{-1} .

(Equação 2)

$$\ln K_{ads} = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}$$

Em que:

K_{ads} é a constante de adsorção;

ΔS é a variação de entropia, em $Jmol^{-1}K^{-1}$;

ΔH é a variação da entalpia, em $Jmol^{-1}$

T é a temperatura do sistema, em K;

R é a constante universal dos gases, em $Jmol^{-1}K^{-1}$

A energia livre de Gibbs pode ser determinada através da Equação 3.

(Equação 3)

$$\Delta G = -RT \ln K_{ads}$$

Em que:

ΔG é a variação da energia livre de Gibbs, em $Jmol^{-1}$

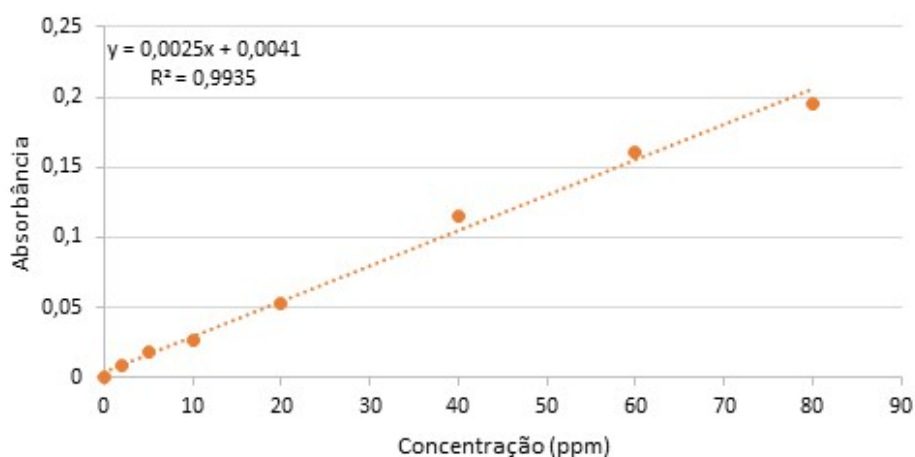
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir serão apresentados os resultados obtidos no trabalho

4.1 Curva de calibração

A curva de calibração de Pb^{2+} obtida é apresentada na Figura 1.

Figura 1. Curva de calibração para o chumbo

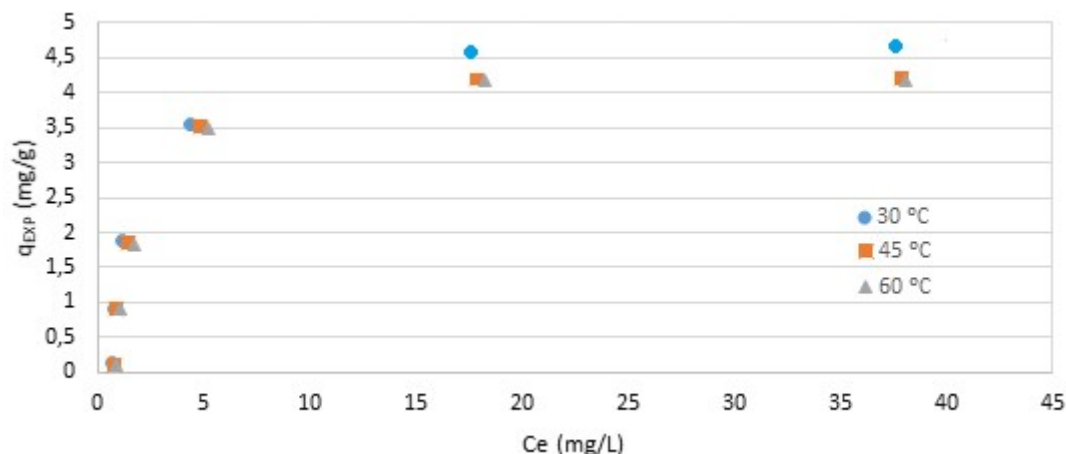


A partir dos dados apresentados na Figura 1 foi possível calcular a concentração do chumbo na solução aquosa durante os experimentos de adsorção.

4.2 Isoterma de adsorção

A Figura 2 apresenta as isotermas de adsorção de Pb^{2+} nas diferentes temperaturas estudadas. Analisando-se esta figura, se observa que a adsorção é mais favorecida à temperatura de 30 °C, o que remete ao caráter exotérmico desta técnica. Os dados experimentais se enquadram como isoterma favorável (RUTHVEN, 1984). A adsorção máxima (q_{max}) obtida para a temperatura de 30 °C é de aproximadamente 4,7 mg de chumbo/g de bagaço.

Figura 2. Isoterma de adsorção



Na Tabela 1, para o modelo de Langmuir, tem-se os valores para os parâmetros K_L e q_m , que são, respectivamente, a constante de equilíbrio relacionada com a energia de ligação adsorbato-adsorbente e a constante que representa a quantidade máxima de adsorbato que pode ser adsorvida:

Tabela 1. Modelo de Langmuir - Parâmetros K_L e q_m obtidos a partir da regressão não-linear

Temperatura (°C)	K_L (L/mg)	q_m (mg/g)	R^2
30	0,38	4,87	0,967
45	0,33	4,31	0,952
60	0,29	4,12	0,938

Na Tabela 2, para o modelo de Freundlich, tem-se os valores para os parâmetros K_F e n , que são, respectivamente, as constantes empíricas indicadoras da capacidade e da intensidade da energia de adsorção:

Tabela 2. Modelo de Freundlich - Parâmetros K_F e n obtidos a partir da regressão não-linear

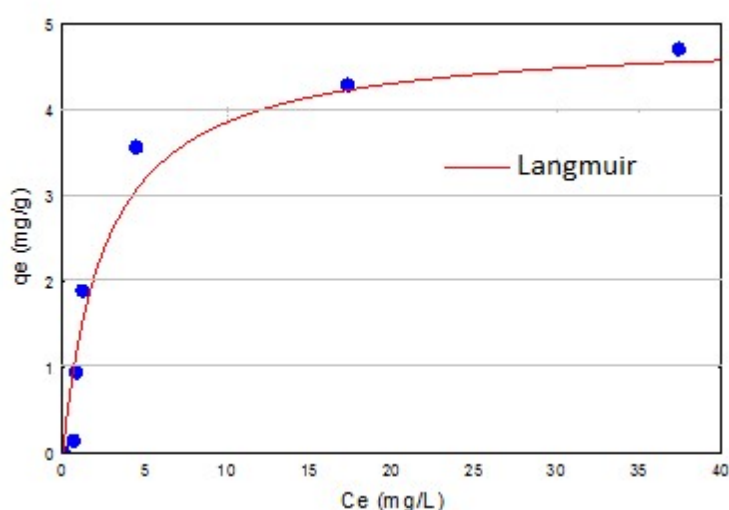
Temperatura (°C)	K_F (mg/g)	n	R^2
30	1,49	3,03	0,829
45	1,41	2,94	0,832
60	1,33	2,86	0,833

A análise das Tabelas 1 e 2 mostra uma significativa diferença nos ajustes (R^2) entre os modelos aplicados. Logo, o modelo de Freundlich (Tabela 2), não se aplica a este processo de adsorção, visto que o ajuste (R^2) dos dados experimentais foi baixo indicando que as constantes K_L e n não são estatisticamente significativas. Já o modelo de Langmuir apresentou um bom resultado (tabela 1), ou seja, o processo de adsorção em estudo pode ser descrito por este modelo, onde as constantes q_m e K_L apresentam significância estatística.

Uma outra análise confirma o exposto anteriormente. Os valores-p para as constantes do modelo de Langmuir q_m e K_L foram 0,0132 e 0,0121, respectivamente, ou seja, menores do que o nível de significância adotado ($\alpha=0,05$). Este fato confirma a significância estatística destes parâmetros. Resultado diferente foi encontrado para as constantes K_F e n do modelo de Freundlich, onde os valores-p encontrados foram 0,8212 e 0,8431, respectivamente, sendo estes superiores ao nível de significância adotado, o que conseqüentemente torna estes parâmetros sem significância estatística.

A Figura 3 mostra o ajuste dos dados experimentais ao modelo de Langmuir para temperatura de 30 °C, que apresentou os maiores valores de adsorção de chumbo.

Figura 3. Ajuste dos dados experimentais ao modelo de Langmuir



Analisando a Figura 3 confirma-se o bom ajuste dos dados experimentais ao modelo de Langmuir e ao mesmo tempo verifica-se o valor da adsorção máxima (q_m) que é de aproximadamente 4,7 mg/g, valor este confirmado pelos dados Figura 2 e da Tabela 1.

4.3 Parâmetros termodinâmicos

Os parâmetros termodinâmicos, apresentados nas Tabelas 3 e 4, foram calculados com base na isoterma de Langmuir. A partir da equação de Van't Hoff (Equação 2) obtém-se a equação da reta (Figura 4) que permite calcular a variação de entalpia (ΔH) e a variação de entropia (ΔS). Utilizando a Equação 3 calculou-se a energia livre de Gibbs (ΔG).

Tabela 3. Valores para energia livre de Gibbs

Temperatura (°C)	ΔG (KJmol ⁻¹)
30	-32,37
45	-33,59
60	-33,78

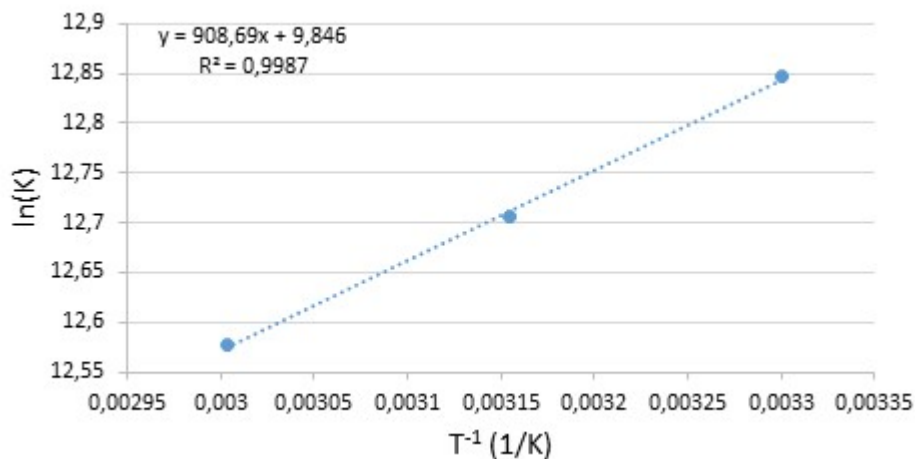
Tabela 4. Valores para a entalpia e entropia

ΔH (KJmol ⁻¹)	ΔS (KJmol ⁻¹ K ⁻¹)
-7,55	0,082

Analisando os valores (negativos) da energia livre de Gibbs (Tabela 3) pode-se verificar a espontaneidade do processo. O valor negativo da entalpia de adsorção (Tabela 4) mostra que o

processo é exotérmico e ao mesmo tempo caracterizado como uma adsorção física, já que o valor deste parâmetro encontra-se entre 5 e 20 KJmol⁻¹(RUTHVEN, 1984).

Figura 4. Gráfico de Van't Hoff para a adsorção de chumbo em bagaço modificado



5. CONCLUSÃO

1- O bagaço de cana-de-açúcar, quimicamente modificado, apresentou-se como uma boa alternativa para a remoção de chumbo de soluções aquosas. Destaca-se a adsorção à 30°C apresentando os valores maiores para de adsorção do metal, não necessitando de aumento de temperatura.

2- Os dados experimentais de equilíbrio (isotermas de adsorção) para o sistema solução aquosa de chumbo-bagaço de cana- de-açúcar ativado foram bem representados pelo modelo de adsorção de Langmuir.

3- Os parâmetros termodinâmicos determinados comprovam o caráter exotérmico e a natureza física (adsorção física) do processo de adsorção estudado.

6. REFERÊNCIAS

ASSIS, P. A. Adsorção de metais pesados em solução aquosa e drenagem ácida de mina utilizando bagaço de cana-de-açúcar modificado quimicamente. Ouro Preto, 88 p., 2012. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto.

BHATNAGAR, A.; HOGGLAND, W.; MARQUES, M.; SILLANPÄÄ, M. An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications. Chemical Engineering Journal, V. 219, p. 499–511, 2013.

GUPTA, V.; ALI, I. Removal of lead and chromium from wastewater using bagasse fly ash – a sugar industry waste. Journal of Colloid and Interface Science, V. 271, issue 2, p. 321-328, 2004.

GURGEL, L.; FREITAS, R. P.; GIL, L. F. Adsorption of Cu (II), Cd (II), and Pb (II) from aqueous single metal solutions by sugarcane bagasse and mercerized sugarcane gabasse chemically modified with succinic anhydride. Carbohydrate Polymers, V. 74, p. 922-929, 2008.

KARNITZ, O.; GURGEL, L. V. A.; MELO, J. C. P.; BOTARO, V. R.; MELO, T. M. S.; E GIL, R. P. F. Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse. Bioresource Technology, V. 98, issue 6, p. 1291-1297, 2007.

MARSHALL, W. E., WARTELLE, L. H., BOLER, D. E, E TOLES, C. A. Enhanced metal adsorption by soybean hulls modified with citric acid. *Bioresource Technology*, V. 69, issue 3, p. 263-268, 1999.

RUTHVEN, D. M. Principles of adsorption and adsorption processes. John Wiley & Sons Inc, New York, 1984. 464 p.

SCHNEIDER, L. E. Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado. Toledo, 93 p., 2008. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná.

VAUGHAN, T.; SEO W. C.; MARSHALL, W. E. Removal of selected metal ions from aqueous solution using modified corncobs. *Bioresource Technology*, V. 78, issue 2, p. 133-139, 2001.

VICENTE, I. A. Adsorción de metales pesados de aguas residuales utilizando bagazo de caña de azúcar como adsorbente. Habana, 221 p., 2011. Tese (Doutorado) - Universidad de la Habana.