

AVALIAÇÃO DE UM RESÍDUO AGROINDUSTRIAL COMO BIOSORVENTE PARA REMOÇÃO DE ÍONS Ni^{2+}

Mitiko Yamaura¹, Caroline HastenreiterCosta², Marycel Elena Barboza Cotrim³, Maria Aparecida Faustino Pires⁴

Abstract — Sugarcane bagasse was studied as biosorbent for Ni ions, adding economic and environmental values to an agroindustrial waste. The adsorption experiments were conducted by batch method. The amount of adsorbed Ni ions was determined by spectrometry ICP-OES. It was observed that the increase of pH of the medium and quantity of biosorbent increased the adsorption of the metal. A very fast adsorption rate was observed. In the Ni concentration range of 2 mg.L⁻¹ to 50 mg.L⁻¹, the adsorption isotherm was better described by the Freundlich model. Satisfactory removal was achieved in a single-stage of equilibrium adsorption, so that in the study using a multi-stage chromatographic column, the bagasse has proved to be an effective biosorbent for the Ni removal. The bagasse biosorbent is a low cost material that shows potential to be applied in wastewater treatment technology.

Index Terms — biosorbent, chromatographic column, Ni removal, sugar bagasse.

INTRODUÇÃO

Adsorção é um fenômeno físico-químico de adesão essencialmente de superfície, observado quando um componente de uma fase líquida ou gasosa é transferido para a superfície de um sólido. A adesão pode ocorrer por uma interação reversível ou não. Quando o fenômeno de adsorção é observado entre os componentes de um fluido e a superfície dos materiais biológicos denomina-se biossorção. A biossorção ocorre devido às interações físico-químicas com os grupos funcionais presentes na superfície da biomassa [1]-[2].

O estudo de biomassa para remoção de metais pesados teve seu início na década de 80 [3]. Vários estudos confirmaram a habilidade deste material para remoção de diferentes espécies metálicas [4]-[7] e de componentes orgânicos [8]-[10] do meio aquoso, de modo que, logo em seguida veio o reconhecimento como biossorvente [11]-[15]. O biossorvente é considerado abundante na natureza, renovável, biodegradável e de baixo custo, um sub-produto

proveniente de indústria de alimentos, indústria farmacêutica e resíduos agrícolas [16]-[18], entre outros.

Neste trabalho, estudou-se o bagaço de cana-de-açúcar como biossorvente para os íons de Ni, a fim de agregar um valor econômico e ambiental a um resíduo agroindustrial.

MATERIAIS E MÉTODOS

Preparação do Bagaço de Cana-de-açúcar como Biossorvente

O bagaço, proveniente da cana-de-açúcar após a retirada do caldo de cana, foi lavado com água e desidratado ao sol. As fibras foram processadas em um Mixchopper para obtenção do biossorvente, na forma de pó.

Ensaio em Batelada

Os experimentos de adsorção foram realizados utilizando-se ensaios descontínuos sob agitação, mais conhecidos como ensaios em batelada. Uma porção de biossorvente foi colocada em contato com um meio líquido contendo o íons metálicos de Ni, sob agitação, durante um intervalo de tempo utilizando uma mesa agitadora, Q225M da Quimis. Após o contato, foi centrifugado e filtrado para a separação da fase líquida. As concentrações de Ni^{2+} da fase líquida antes e após o contato foram determinadas por espectrometria de emissão ICP (OES). Estudaram-se as influências de pH e de dose do biossorvente. Obtiveram-se o tempo de equilíbrio e a isoterma de adsorção, à temperatura ambiente (25°C±2°C).

Ensaio Cromatográfico

Utilizou-se uma coluna cromatográfica com 168 mm de leito contendo 1,04 g de biossorvente de bagaço condicionado em água destilada. Percolaram-se 60 mL de uma solução nítrica de Ni^{2+} , pH 5. Realizou-se a etapa de lavagem com 22 mL de água destilada. Utilizou-se uma solução nítrica, pH 2, como eluente para recuperação do Ni retido no leito para a fase líquida, por dessorção.

¹ Mitiko Yamaura, Pesquisador do Centro de Química e Meio Ambiente do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Av.Prof. Lineu Prestes, 2242, 11.3133-9340, São Paulo, SP, Brazil, myamaura@ipen.br

² Caroline Hastenreiter Costa, Iniciação Científica no Centro de Química e Meio Ambiente do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Av.Prof. Lineu Prestes, 2242, 11.3133-9340, São Paulo, SP, Brazil, hc.caroline@gmail.com

³ Marycel Elena Barboza Cotrim, Pesquisador do Centro de Química e Meio Ambiente do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Av.Prof. Lineu Prestes, 2242, 11.3133-9340, São Paulo, SP, Brazil, mecotrim@ipen.br

⁴ Maria Aparecida Faustino Pires, Gerente do Centro de Química e Meio Ambiente do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Av.Prof. Lineu Prestes, 2242, 11.3133-9340, São Paulo, SP, Brazil, mapires@ipen.br

Análise dos Resultados

A análise da capacidade de adsorção do bioissorvente foi realizada com base nos valores de porcentagem de remoção de íons de Ni, calculados por (1).

$$\% \text{ remoção} = (C_i - C_f) / C_i \times 100 \quad (1)$$

sendo:

C_i = concentração inicial do íon metálico (mg L^{-1}) na fase aquosa

C_f = concentração do íon metálico (mg L^{-1}) na fase aquosa após o contato

A natureza de adsorção foram avaliados quantitativamente por meio da isoterma de adsorção, segundo os modelos de equilíbrio de adsorção de Langmuir e Freundlich, os mais freqüentemente usados para descrever as isotermas para aplicações em tratamento de águas e efluentes [19].

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A influência do pH na adsorção de Ni em bioissorvente de bagaço foi verificado utilizando 50 mg de bioissorvente de bagaço de cana-de-açúcar para cada 3 mL de solução nítrica de Ni de concentração 10 mg.L^{-1} . A faixa de pH investigada variou de 4 a 10, mantendo-se fixos o tempo de agitação de 60 min e velocidade de agitação de 300 rpm.

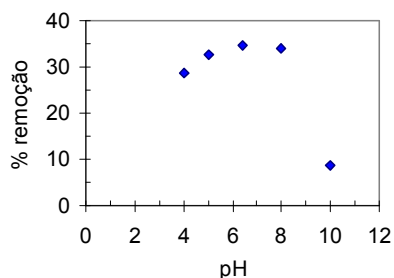


FIGURE. 1

EFEITO DO pH NA PORCENTAGEM DE REMOÇÃO DE Ni PELO BIOISSORVENTE DE BAGAÇO

Os resultados apresentados na Figura 1 mostram que a remoção de Ni aumentou lentamente até pH 6,4 atingindo remoção máxima de 37%. Para valores de pH maiores, a remoção diminuiu. Este comportamento provavelmente ocorreu devido a protonação dos grupos hidroxila do bioissorvente em meio mais ácido, levando assim a uma diminuição de número de sítios ativos e, por conseguinte, uma menor adsorção de Ni em pH baixos. Com o aumento do pH diminuiu o efeito de protonação, aumentando a remoção. Por outro lado, o aumento do pH acima de 7, provocou uma diminuição na adsorção, provavelmente causado pela formação de espécies hidrolizadas de cargas

negativas de Ni de baixa afinidade pelos possíveis grupos responsáveis pela adsorção, como a hidroxila e carbonil.

No estudo de influência da dose do bioissorvente, entendida como a quantidade de bagaço em contato com um certo volume de solução de Ni, utilizaram-se uma solução de Ni 10 mg L^{-1} (pH 6,4), tempo de agitação de 60 min e velocidade de agitação de 300 rpm. Variou-se a dose do bioissorvente de 3 a 23 g L^{-1}

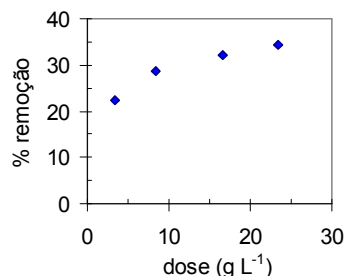


FIGURE. 2

EFEITO DA DOSE DE BIOISSORVENTE NA PORCENTAGEM DE REMOÇÃO DE Ni

A Figura 2 mostra um aumento de remoção gradativo com o aumento da dose do bioissorvente, com tendência a atingir lentamente um valor constante de remoção. O resultado comprova que somente o aumento da quantidade do bioissorvente não garante uma maior remoção do metal por adsorção. A máxima remoção ficou em torno de 35%, indicando que o uso de uma dose de bioissorvente acima de 23 g L^{-1} não justifica uma melhor remoção, nas condições deste estudo.

Para a determinação do tempo de equilíbrio variou-se o tempo de agitação de 10 a 120 min de 3 mL de solução de Ni 20 mg L^{-1} (pH 6,4) com 50 mg de bioissorvente em uma velocidade de agitação de 300 rpm. Os resultados estão ilustrados na Figura 3, onde observa-se que a cinética de adsorção é muito rápida. O equilíbrio de adsorção foi atingido em 20 min de contato com 31% de remoção, o qual estendeu-se até 50 min. Para tempos maiores, observou-se uma diminuição gradativa na adsorção, atingindo 25,5% de remoção em 120 min de contato. Presume-se que a partir de 50 min de contato, iniciou-se o processo de adsorção de outros íons presentes no meio, como por exemplo os íons de Na^+ , provenientes da solução de NaOH utilizado no ajuste do pH. Deste modo, houve um processo de competição entre os íons de Ni e Na pelos sítios ativos do bioissorvente, resultando na diminuição da remoção de Ni.

A isoterma de equilíbrio foi obtida para o processo de adsorção de Ni pelo bioissorvente de bagaço para avaliar a capacidade de adsorção e o fenômeno físico-químico envolvido na interação entre o Ni e bioissorvente. Estudou-se no intervalo de concentração de 2 mg.L^{-1} a 50 mg.L^{-1} , pH 6,4, à temperatura ambiente ($26 \pm 2^\circ\text{C}$). Utilizaram-se 3 mL de solução, 50 mg de bioissorvente e 30 min de agitação com velocidade de 300 rpm.

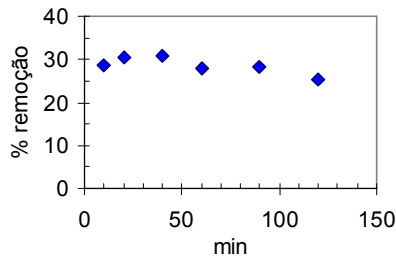


FIGURE. 3

CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE Ni^{2+} NO BAGAÇO. DOSE 20 g L^{-1} ; pH 6,4

Os valores de concentração de Ni na solução, C_{eq} , em equilíbrio com a quantidade adsorvida, q_{eq} , foram colocados em um gráfico mostrado na Figura 4, obtendo-se a isoterma de equilíbrio de adsorção. Observa-se que a adsorção apresenta duas inclinações com o aumento da concentração de Ni: no primeiro estágio, em concentrações de equilíbrio abaixo de 25 mg L^{-1} , a quantidade adsorvida evoluiu rapidamente; já, no segundo estágio, em concentrações de equilíbrio acima de 25 mg L^{-1} , a variação da quantidade adsorvida foi pequena com o aumento da concentração, com tendência a se estabilizar em um patamar, indicando uma possível saturação do biossorvente, nas condições deste estudo.

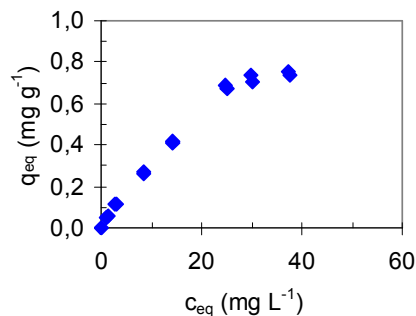


FIGURE. 4

ISOTERMA DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DE Ni^{2+} NO BAGAÇO, pH 6,4 A 26°C

A isoterma de equilíbrio foi analisada segundo os modelos de Langmuir e de Freundlich.

O modelo de Langmuir é descrito por (2):

$$q_{\text{eq}} = \frac{QK_L C_{\text{eq}}}{1 + K_L C_{\text{eq}}} \quad (2)$$

Sendo:

q_{eq} = quantidade de soluto adsorvido no adsorvente (mg g^{-1}), no equilíbrio

C_{eq} = concentração de equilíbrio da solução (mg L^{-1})

Q = capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1})

K_L = constante de Langmuir relacionada à energia de adsorção

A equação (2) pode ser rearranjada e representada pela sua forma linear (3). As constantes de capacidade máxima de adsorção (Q) e de Langmuir (K_L) foram determinadas pelo coeficiente angular e coeficiente linear da reta, respectivamente.

$$C_{\text{eq}}/q_{\text{eq}} = C_{\text{eq}}/Q + 1/(Q K_L) \quad (3)$$

O modelo de Freundlich é representado por (4):

$$q_{\text{eq}} = K_F C_{\text{eq}}^{1/n} \quad (4)$$

Sendo:

K_F = constante de Freundlich, indica a capacidade de adsorção

$1/n$ = intensidade de adsorção

Da mesma forma que o modelo de Langmuir, a equação de Freundlich (4) pode ser rearranjada e obter a sua forma linear (5). A partir dos valores dos coeficientes da equação linear, determinaram-se as constantes K_F e $1/n$.

$$\log Q_{\text{eq}} = 1/n \log C_{\text{eq}} + \log K_F \quad (5)$$

Se $1/n$ é menor que 1, a adsorção é favorável relacionada à energia de adsorção.

Os valores dos parâmetros foram obtidos a partir das retas e estão descritos na Tabela I. Comparando os valores de coeficiente de correlação linear (r^2), verifica-se que entre os dois modelos estudados, o de Freundlich correlacionou-se melhor à isoterma de adsorção do Ni, pressupondo-se uma possível interação por meio de adsorção física em superfície heterogênea. O valor de $1/n$ menor que 1 indicou que o processo de adsorção foi favorável e a capacidade máxima de adsorção estimada pelo modelo de Langmuir foi $1,3 \text{ mg}$ de Ni por g de biossorvente,

TABLE I

PARÂMETROS DAS ISOTERMAS DE LANGMUIR E DE FREUNDLICH PARA O PROCESSO DE ADSORÇÃO DE NIQUEL PELO BIOSSORVENTE DE BAGAÇO

Modelo	$Q \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	$K_L \text{ (L mg}^{-1}\text{)}$	K_F	$1/n$	r^2
Langmuir	1,3	0,03644	---	0,8088	0,878
Freundlich	---	---	0,0468	---	0,997

Coluna Cromatográfica

Percolaram-se 50 mL de uma solução nítrica de Ni $75,57 \text{ mg L}^{-1}$, pH 5, pelo leito de biossorvente da coluna cromatográfica, em uma vazão aproximada de 1 mL min^{-1} . Após a saturação da coluna, realizou-se a lavagem com 22 mL de água destilada para a retirada dos íons de Ni não

adsorvidos, porém retidos nos espaços intersticiais existentes entre as partículas do biossorbente. A partir de 10 mL de lavagem, não se observou a presença de Ni no efluente de água de lavagem. A eluição realizada com solução nítrica de pH 2 mostrou-se eficiente com uma cinética de troca favorável dos íons de Ni pelos de H^+ . Recuperaram-se 98,5% de Ni retido na coluna com 30 mL de solução eluente e 99,8% de Ni com 40 mL de solução eluente. A Figura 5 ilustra a etapa de eluição. A operação em coluna proporcionou a recuperação de uma solução de Ni mais concentrada em um volume menor, ou seja, 30 mL de Ni $124,02 \text{ mg L}^{-1}$ ou 40 mL de $94,25 \text{ mg L}^{-1}$.

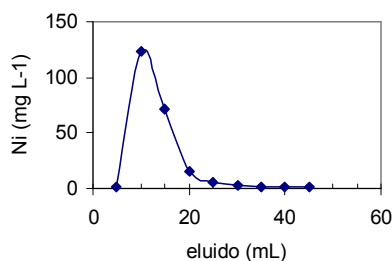


FIGURE. 5

ELUIÇÃO DE Ni DA COLUNA DE BIOSSORVENTE DE BAGAÇO. ELUENTE: SOLUÇÃO DE HNO_3 , pH 2. VAZÃO = 1 mL min^{-1} .

CONCLUSÕES

O bagaço de cana-de-açúcar mostrou ser um biossorbente eficiente com relação à adsorção de Ni de meio aquoso. A isoterma de equilíbrio correlacionou-se melhor com o modelo de Freundlich, e a capacidade máxima de adsorção foi estimada em $1,3 \text{ mg g}^{-1}$ pelo modelo de Langmuir corroborando com o valor encontrado para coluna. Do experimento com coluna cromatográfica de multiestágio, constatou-se que o bagaço é um biossorbente com grandes perspectivas de ser utilizado na tecnologia de tratamento de águas residuárias industriais e com possibilidades de ser reutilizado e o Ni recuperado ser reciclado. Nos estudos futuros pretende-se verificar o número de ciclos de reutilização.

AGRADECIMENTO

Ao CNPq e à CNEN pelo apoio financeiro e bolsas concedidas.

REFERÊNCIAS

[1] Yamaura, M., Monteiro, R.A., Cotrim, M.E.B., Costa, C.H., Pires, M.A.F., "Caracterização do bagaço de cana-de-açúcar e fibras de coco e avaliação como biossorbentes de Pb", *Anais do 24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, Belo Horizonte – MG, 2007. CDROM, 10 p.

[2] Pino, G.A.H., "Biossorção de metais pesados utilizando pó da casca de coco verde (cocos nucifera)", *Dissertação de Mestrado*, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

[3] Kuyucak, N., Volesky, B., "Biosorbents for recovery of metals from industrial solutions", *Biotechnology Letters*, 10, no.2, 1988, 137-142.

[4] Brown, P.A., Gill, S.A., Allen, S.J., "Metal removal from wastewater using peat", *Water Research*, 34, 2000, 3907-3916.

[5] Aksu, Z., "Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption of nickel(II) ions onto *Chlorella vulgaris*", *Process Biochemistry*, 18, 2002, 89-99.

[6] Meunier, N., Blais, Jean-F., Tyagi, R.D., "Removal of heavy metals from acid soil leachate using cocoa shells in a batch counter-current sorption process", *Hydrometallurgy*, 73, 2004, 225-235.

[7] Wang, Xue-S., Qin, Y., Li, Z., "Biosorption of zinc from aqueous solutions by rice bran: kinetics and equilibrium studies", *Separation Science and Technology*, 41, 2006, 747-756.

[8] Ho, Y.S., McKay, G., "Sorption of dye from aqueous solution by peat", *Chemical Engineering Journal*, 70, 1998, 115-124.

[9] Ho, Y.S., McKay, G., "Sorption of dye and copper ions onto biosorbents", *Process Biochemistry*, 38, 2003, 1047-106.

[10] Aksu, Z., "Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review", *Process Biochemistry*, 40, 2005, 997-1026.

[11] Chubar, N., Carvalho, J.R., Correia, J.N., "Cork biomass as biosorbent for Cu(II), Zn(II) and Ni(II)", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 230, 2004, 57-65.

[12] Saeed, A., Akhter, M.W., Iqbal, M., "Removal and recovery of heavy metals from aqueous solution using papaya wood as a new biosorbent", *Separation and Purification Technology*, 45, 2005, 25-31.

[13] Murphy, V., Hughes, H., McLoughlin, P., "Comparative study of chromium biosorption by red, green and brown seaweed biomass", *Chemosphere*, 70, 2008, 1128-1134.

[14] Lu, S., Gibb, S.W., "Copper removal from wastewater using spent-grain as biosorbent", *Bioresource Technology*, 99, 2008, 1509-1517.

[15] Pavan, F.A., Lima, E.C., Dias, S.L.P., Mazzocato, A.C., "Methylene blue biosorption from aqueous solutions by yellow passion fruit waste", *Journal of Hazardous Materials*, 150, 2008, 703-712.

[16] Orlando, U.S., Baes, A.U., Nishijima, W., Okada, M., "Preparation of agricultural residue anion exchangers and its nitrate maximum adsorption capacity", *Chemosphere* 48, 2002, 1041-1046.

[17] Ramírez-López, E., Corona-Hernández, J., Dendooven, L., Rangel, P., Thalasso, F., "Characterization of five agricultural by-products as potential biofilter carriers", *Bioresource Technology*, 88, 2003, 259-263.

[18] Miretzky, P., Muñoz, C., Carrillo-Chávez, A., "Experimental binding of lead to a low cost on biosorbent: Nopal (*Opuntia streptacantha*)", *Bioresource Technology*, 99, 2008, 1211-1217.

[19] Faust, S.D., Aly, O.M., *Adsorption processes for water treatment*, Butterworth Publishers, EUA, 1987.