

ESTUDO DA CINÉTICA E DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE U PELO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

Amanda P. G. Yamamura¹, Mitiko Yamaura²

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN / CNEN - SP)
Av. Professor Lineu Prestes 2242
05508-000 São Paulo, SP
¹ayamamur@ipen.br
²myamaura@ipen.br

RESUMO

A presença de metais pesados no ambiente aquático é um grande problema devido a toxicidade e por não ser um material biodegradável. A biomassa residual proveniente como sub-produto de atividades agrícolas tem sido estudada e utilizada como adsorvente de metais e compostos orgânicos por causa do baixo custo, abundância e de suas características adsorptivas. Além disso é um material renovável e biodegradável. O Brasil é o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo produzindo cerca de 24% do total. Dentre outras utilizações, o bagaço de cana-de-açúcar, um sub-produto da cana-de-açúcar o qual representa de 25% a 30% da cana moída, está sendo estudado para a remoção de metais pesados como o Pb, Ni e Cd. Neste trabalho, apresenta-se o comportamento adsorptivo do bagaço da cana-de-açúcar para remoção de íons de urânio de solução nítrica. Para tanto, realizaram-se estudos de cinética e as isotermas de adsorção utilizando o procedimento "batch". Verificou-se a influência do tempo no intervalo de 5 a 120 minutos e variaram-se as concentrações de íons de urânio de 0,06 a 0,98 g/L. Os dados de adsorção foram analisados conforme os modelos de Langmuir e Freundlich.

1. INTRODUÇÃO

Originários de atividades industriais e mineradoras, os rejeitos contendo metais pesados ocasionam danos severos ao meio ambiente e à saúde humana. Em determinados locais, efluentes industriais contendo zinco e cobre têm sido encontrados em níveis até dez vezes maiores que o limite tolerável desses metais.

Os rejeitos contendo metais radioativos como o U, Th, e outros radionuclídeos precisam ser tratados convenientemente para não causar danos ao homem e ao meio ambiente, da mesma forma que qualquer resíduo convencional. Pequenas quantidades de urânio absorvidas pelo homem podem ser ineficientes para causar doenças, entretanto, o metal possui efeito cumulativo no organismo provocando danos irreparáveis como o câncer e as alterações no DNA.

Existem vários métodos de tratamento de efluentes contaminados com metais tóxicos utilizando técnicas de troca iônica, extração por solventes, osmose reversa, precipitação e adsorção. As tecnologias desenvolvidas devem ser de fácil operação, altamente eficientes, baixo custo e limpas, ou seja, sem ou com geração mínima de resíduos secundários. Dentro deste contexto, a utilização de biomassa residual tem despertado interesse para remoção de poluentes do meio aquoso por fenômenos de adsorção [1]. A biomassa residual é um produto natural, de custo mínimo, biodegradável, renovável e apresenta propriedades adsorptivas por poluentes, sejam metais ou compostos orgânicos.

Existem pesquisas envolvendo diversas biomassas para remoção de poluentes aquosos, tais como: resíduos de castanha, casca interna de amendoim, casca de laranja, algas, casca de semente de algodão, casca de banana, resíduos de nozes, casca de cebola, café moído, folha de chá, fibras de lã, resíduos de maçã, alga verde, casca de arroz, casca de árvores, palha de fibra do linho dentre outros materiais celulósicos [2].

O bagaço de cana de açúcar tem demonstrado grande eficiência em diversas aplicações. Ele é utilizado, principalmente, na produção de energia térmica seguido de alimentação animal, e estudos encontrados na literatura demonstram que o bagaço de cana-de-açúcar pode ser utilizado como um adsorvedor de íons metálicos [3] em processos de tratamento de efluentes contaminados.

Neste trabalho estudou-se a viabilidade de utilização de bagaço de cana-de-açúcar para remoção de íons de urânio de soluções nítricas. Avaliaram-se a cinética do processo de adsorção e a isoterma de adsorção variando-se, respectivamente, o tempo e a concentração de U.

As isotermas de adsorção são utilizadas na modelagem do fenômeno de adsorção, no projeto de equipamento industrial e/ou na determinação das condições de operação em planta. Os dois modelos mais utilizados para descrever os processos de adsorção de estudos de remoção de metais por procedimento batch são os de Langmuir e de Freundlich.

É o primeiro modelo de isoterma que propõe cobertura de monocamada na superfície do adsorvente. Este contém várias considerações importantes:

- a) todas as moléculas são adsorvidas em sítios definidos na superfície do adsorvente;
- b) cada sítio pode ser ocupado por uma única molécula;
- c) a energia de adsorção é igual em todos os sítios;
- d) quando as moléculas adsorvidas ocupam sítios vizinhos, estas não interagem entre si.

Portanto, este modelo propõe um número limitado de sítios de adsorção no adsorvente e a sua forma linearizada é descrita pela equação (1). A adsorção aumenta linearmente com a concentração do soluto até atingir um valor constante.

$$C_{eq}/Q_{eq} = 1/(Q \times K_L) + C_{eq}/Q \quad (1)$$

onde: C_{eq} = concentração de equilíbrio do íon metálico na fase fluida, após o equilíbrio [mg/L];

Q_{eq} = quantidade de íon metálico adsorvido por adsorvente [mg/g];

K_L = constante de Langmuir relacionada com a energia de adsorção [g/mg];

Q = capacidade máxima de adsorção [mg/g].

As constantes Q e K_L podem ser determinadas pela inclinação e o coeficiente linear da equação linear.

O modelo de Freundlich baseia-se na idéia de que os íons metálicos são infinitamente acumulados na superfície do adsorvente. Este modelo é descrito pela equação (2):

$$\log Q_{eq} = \log K_f + 1/n \times \log C_{eq} \quad (2)$$

Onde: K_f (L/g) indica a capacidade de adsorção e $1/n$ indica a intensidade de adsorção.

Se $1/n < 1 \rightarrow$ indica uma adsorção favorável;

Se $1/n = 1 \rightarrow$ a isoterma é idêntica à isoterma linear.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Preparação do Bagaço de Cana-de-açúcar. Inicialmente o bagaço in natura, proveniente de uma moagem de cana de açúcar para produção de caldo de cana, foi lavado em água corrente à temperatura ambiente até a eliminação do odor característico de fermentação. Ele foi seco por duas semanas naturalmente em dias em que a temperatura estava em torno de 30°C. Posteriormente, separaram-se as partes macias do bagaço e cortou-se em pedaços de aproximadamente 3 mm. Guardou-se o material para os experimentos.

2.2. Avaliação do Desempenho do Bagaço de Cana-de-açúcar para a Adsorção de Metais

2.2.1. Procedimento (método batch). Na primeira parte desse estudo variou-se o tempo de contato de bagaço de cana-de-açúcar com a solução nítrica de Urânio 0,1 g/L (pH 3.5), com agitação. Analisaram-se os seguintes tempos de agitação: 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 e 90 minutos. 0,025g de massa de bagaço foi medida e colocada em 2 ml da solução de Urânio contidos em um frasco de agitação. Realizaram-se os experimentos em duplicata para cada tempo fixado. Os frascos foram colocados em um agitador do tipo AD 8850, na velocidade 4, e no modo contínuo sendo cada um no seu respectivo tempo de agitação. Após esse tempo, foram imediatamente retirados do aparelho e separou-se 1 mL do sobrenadante para determinação da concentração de U remanescente por espectrofotometria. Na segunda parte, mantendo o tempo de agitação constante variou-se a concentração de U no intervalo de 0,06 a 0,98 g/L, seguindo o procedimento descrito na primeira parte. Todos os experimentos foram realizados à temperatura ambiente ($25^\circ \pm 2^\circ\text{C}$).

2.2.2. Determinação da concentração de U por espectrofotometria. Nesta etapa foi usado o aparelho Espectrofotômetro do tipo B 582, marca MICRONAL. Cada amostra contendo U foi preparada com arsenazo III, segundo a referência [4], e a absorbância foi lida no comprimento de onda 650 nm. Realizaram-se os experimentos em duplicata para cada amostra. A diferença entre duas medidas foi menor ou igual a 5%. Por meio de uma curva de calibração, cada leitura de absorbância foi convertida em massa de U correspondente. Dessa forma, determinou-se o valor da concentração de U no sobrenadante e na alimentação, a solução de partida ou inicial. A massa de U no bagaço de cana-de-açúcar é a diferença entre as concentrações encontradas multiplicada pelo volume utilizado no contato.

2.2.3. Porcentagem de adsorção. É a relação entre as concentrações de urânio na solução de alimentação e na solução do sobrenadante, representada pela equação (3).

$$\text{Ads}\% = (C_0 - C) \times 100/C_0 \quad (3)$$

onde C_0 é a concentração de urânio na alimentação, ou seja, a concentração de urânio antes do equilíbrio e C é a concentração de urânio no sobrenadante após o equilíbrio.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O comportamento de adsorção de urânio pelo bagaço de cana-de-açúcar foi estudado mediante a variação de dois parâmetros: tempo de agitação e concentração do adsorbato, os íons de U.

3.1. Estudo da Cinética de Adsorção. Os experimentos foram realizados segundo o procedimento descrito no item 2.2.1. Dos resultados obtidos apresentados na Figura 1, observa-se que o processo de adsorção de íons de U pelo bagaço de cana-de-açúcar atinge o equilíbrio em 40 min de contato.

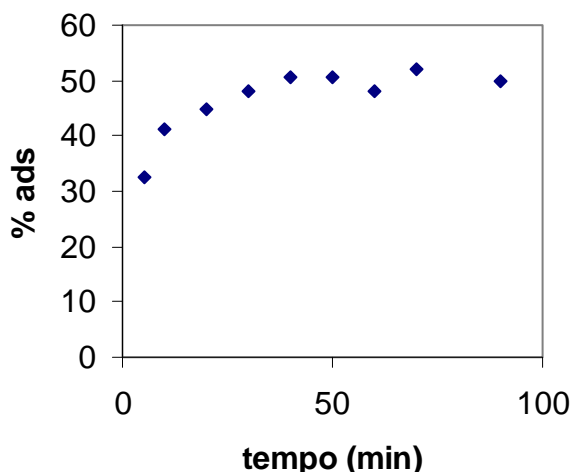


Figura 1. Efeito do tempo de contato do urânio com o bagaço da cana de açúcar.

3.2. Estudo das Isotermas de Adsorção. Os experimentos foram realizados segundo o procedimento descrito na segunda parte do item 2.2.1. Os valores de pH variaram de 2,0 a 3,5 das soluções nítricas de U de maior concentração para a mais diluída. Os resultados foram avaliados segundo os modelos de Langmuir (Fig. 2) e Freundlich (Fig.3). De acordo com os valores dos parâmetros obtidos para cada modelo apresentados na Tabela 1, verificou-se que o comportamento de adsorção no bagaço de cana-de-açúcar aplica-se melhor ao modelo de Langmuir (98,3% contra os 93,4% do Freundlich). Sendo assim, encontrou-se a capacidade máxima de adsorção (Q) igual a 7,4 mg de íons de U de solução nítrica por g de bagaço de cana-de-açúcar.

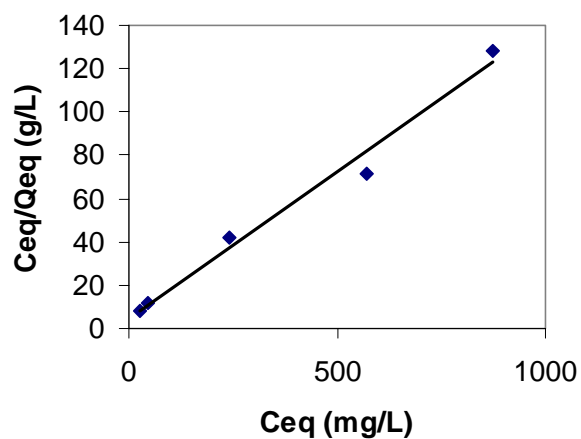


Figura 2. Isoterma de Langmuir para o processo de adsorção de urânio.

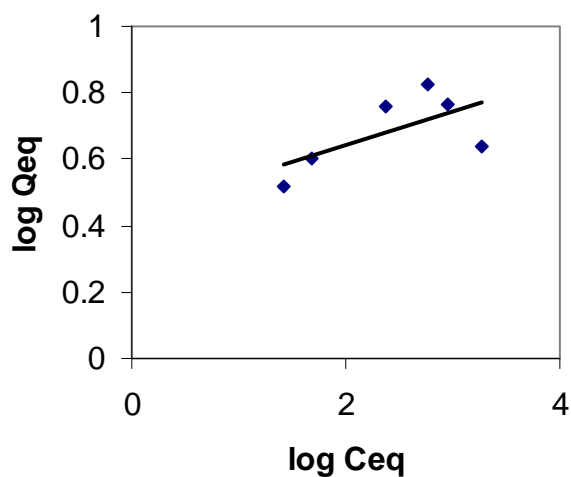


Figura 3. Isoterma de Freundlich para o processo de adsorção de urânio.

Tabela 1. Parâmetros de Langmuir e Freundlich para adsorção de íons de urânio pelo bagaço

Adsorbato	Constantes de Langmuir			Constantes de Freundlich		
	Q (mg.g ⁻¹)	K _L	R ²	n	K _F	R ²
U ⁶⁺	7,4	0,028	0,9832	4,3	1,59	0,9337

A Tabela 2 mostra uma comparação da capacidade máxima de adsorção do bagaço de cana-de-açúcar para diferentes metais. Observou-se que nas condições submetidas neste estudo, o bagaço de cana-de-açúcar apresentou uma capacidade de adsorção maior para os íons de U em relação aos metais citados na literatura.

Tabela 2. Comparação entre as capacidades máximas de adsorção

Tempo de Máximo Contato (min)	Íons Metálicos	Dose do Adsorvente (g/L)	pH	Capacidade de Adsorção (mg/g)
40	U ⁶⁺	12,5	3	7,4
60	Pb ²⁺	10,0	6	3,80 [3]
75	Zn ²⁺	10,0	5	2,38 [5]
60	Cu ²⁺	10,0	4	2,35 [5]
40	Cr ⁶⁺	10,0	5	1,80 [3]

4. CONCLUSÕES

O processo de adsorção dos íons de U de soluções nítricas de pH 3,5 no bagaço de cana-de-açúcar, a temperatura ambiente ($25^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$), apresentou uma cinética boa. Obedeceu o modelo de Langmuir e encontrou-se a capacidade máxima de adsorção de 7,4 mg de U⁶⁺, na forma de íons UO₂²⁺, por g de bagaço. O bagaço de cana-de-açúcar, sendo um resíduo natural, abundante, biodegradável, renovável e de baixo custo, apresenta boas perspectivas para ser utilizado em um processo alternativo de tratamento de rejeito radioativo para remoção de U. Entretanto, para sua viabilização, mais estudos deverão ser realizados, tais como a influência do pH, outros metais, agentes complexantes e agentes salinos, bem como para a etapa final, os testes preliminares com rejeito radioativo real.

REFERÊNCIAS

1. T.S. Psareva, O.I. Zakutevskyy, N.I. Chubar, V.V. Strelko, T.O. Shaposhnikova, Jorge R. Carvalho e M. Joana Neiva Correia, "Uranium sorption on cork biomass", *Colloids Surf. A*, **252**, pp. 231-236 (2005).
2. "Removal of metal ions from wastewater with natural wastes," http://www.netl.doe.gov/publications/proceedings/98/98hbcu/liang_hu.pdf (2005).
3. M. Rao, A. V. Parwate e A. G. Bhole, "Removal of Cr⁶⁺ and Ni²⁺ from aqueous solution using bagasse and fly ash", *Waste Mgmt*, **22**, pp. 821-830 (2002).
4. M. Yamaura, L.Y. Wada e F.C. Ribeiro, "Determinação espectrofotométrica de urânio (VI) com Arsenazo III em meio nítrico", *Rev. Bras. Pesq. Des.*, **4**, pp.1024-1028 (2002).
5. V. K. Gupta e I. Ali, "Utilisation of bagasse fly ash (a sugar industry waste) for the removal of copper and zinc from wastewater", *Sep. Purif. Technol.*, **18**, pp.131-140 (2000).