



II-331 – CARACTERIZAÇÃO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR E FIBRAS DE COCO E AVALIAÇÃO COMO BIORSORVENTES DE Pb

Mitiko Yamaura⁽¹⁾

Bacharel em Química pela Universidade de São Paulo, mestre e doutor pelo Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN). Pesquisador no IPEN com experiência em tecnologia nuclear e química analítica. Atua, principalmente, nos seguintes temas: adsorção, resíduos naturais, biomassa, nanopartículas, magnetita, metais tóxicos e radioativos.

Raquel Almeida Monteiro

Formada em Bacharelado e Licenciatura em Química e mestrando no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Vencedora do prêmio Prof. Lygia Patrício Storópodí, 3º Congresso Nacional de Iniciação Científica/SEMESP (2003). Realizou Iniciação Científica no IPEN na pesquisa de processos de remoção de metais radioativos por precipitação e por adsorção.

Marycel Elena Barboza Cotrim

Graduada em Química pela Faculdade Oswaldo Cruz, mestre e doutor pelo Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Pesquisador no IPEN na área de Química Analítica, atuando, principalmente, em qualidade da água e avaliação ambiental.

Caroline Hastenreiter Costa

Graduada em Química na Faculdade Oswaldo Cruz. Estagiária de Iniciação Científica no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Realiza estudos de adsorção de Pb, Ni e Zn em bagaço de cana-de-açúcar.

Maria Aparecida Faustino Pires

Possui doutorado em Química pela Universidade de São Paulo. É pesquisador no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, atuando como Gerente do Centro de Química e Meio Ambiente. Tem experiência na área de tecnologia nuclear, química e meio ambiente e engenharia sanitária, com ênfase em Qualidade do Ar, das Águas e do Solo.

Endereço⁽¹⁾: Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 - Butantã – São Paulo - SP - CEP: 05508-000 - Brasil - Tel: (11) 3816-9338 - e-mail: myamaura@ipen.br

RESUMO

Este trabalho consistiu em avaliar a capacidade de adsorção de íons de Pb pelo bagaço de cana-de-açúcar e pelas fibras de coco, ambos resíduos provenientes como sub-produto de atividades agrícolas. A fim de sugerir um futuro uso em sistemas de tratamento, ampliando as estratégias de controle de poluentes e qualidade da água e agregando valor econômico e ambiental aos resíduos agroindustriais. O mecanismo e a natureza de adsorção foram avaliados quantitativamente por meio da isoterma de equilíbrio de adsorção, segundo os modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich. Estimou-se a energia livre de Gibbs de adsorção, ΔG^0_{ads} , por meio da constante de Langmuir. O espectro de absorção na região de infravermelho dos dois biossorventes mostraram bandas de absorção das vibrações de estiramento dos grupos funcionais responsáveis pela propriedade adsorptiva. A microscopia eletrônica de varredura revelou as diferenças na morfologia dos bioadsorventes e pela análise termogravimétrica foi possível prever a estrutura química por meio da destruição térmica de compostos orgânicos voláteis. Dos estudos de adsorção realizados para os dois biossorventes, observou-se que o aumento de pH do meio favorece o processo de remoção de íons de Pb. A palha de coco apresentou uma porcentagem de remoção até 95% e o bagaço de cana-de-açúcar 23%, em pH 5. Após um tratamento térmico do biossorvente de bagaço de cana-de-açúcar, observou-se um aumento para 37%. Para a palha de coco, o modelo de Langmuir descreveu melhor o comportamento de adsorção de Pb no intervalo de 70 mg L⁻¹ a 400 mg L⁻¹. A capacidade máxima de adsorção encontrada foi de 10 mg g⁻¹ e a energia de Gibbs mostrou que o processo é químico e espontâneo. Esses dados demonstraram que a biossorção de Pb pela palha de coco é um processo físico-químico com um considerável potencial para aplicações em técnicas de separação como por exemplo no tratamento de efluentes com baixas concentrações de Pb.

PALAVRAS-CHAVE: biomassa, bagaço de cana-de-açúcar, fibras de coco, biossorvente, Pb.



INTRODUÇÃO

Os materiais naturais constituídos de polissacarídeos, como a biomassa de origem vegetal e animal, possuem habilidade de se combinar com metais e compostos orgânicos por fenômenos de adsorção. Nesse sentido, existem muitos estudos de adsorção de metais pela biomassa constituída de resíduos naturais, denominada de biomassa residual, provenientes como sub-produto de atividades agrícola, pesqueira e madeireira [1, 2, 6, 7, 8, 9]. Por causa do baixo custo, abundância e sendo material renovável e biodegradável, a biomassa residual tem sido proposta como adsorvente de metais e compostos orgânicos e sugerida a sua utilização como uma alternativa econômica em processos de tratamento de efluentes em relação aos processos existentes.

Neste trabalho investigou-se o comportamento de adsorção de íons de Pb no bagaço de cana-de-açúcar e nas fibras de coco. Em princípio, os biossorventes propostos apresentam alta viabilidade técnico-econômica de aplicação tecnológica em técnicas de restauração do meio ambiente, tratamento de efluentes e em química analítica bem como em filtros para purificação de água doméstica.

MATERIAIS E MÉTODOS

Preparação do bagaço de cana-de-açúcar e das fibras de coco como biossorventes

O bagaço, proveniente da cana-de-açúcar após a retirada do caldo de cana, foi lavado com água e desidratado ao sol. Do coco verde, a parte espessa e fibrosa foi retirada, cortada em tamanhos de ~ 5 cm, lavada e desidratada ao sol para obtenção das fibras. Tanto o bagaço quanto as fibras foram processados em um Mixchopper para obtenção dos biossorventes. Os biossorventes obtidos, na forma de pó, foram separados por tamanho e armazenados em frasco para os estudos posteriores.

Caracterização

Utilizou-se um espectrômetro Nexus 670 FTIR da Thermo Nicolet para análise por espectroscopia de absorção na região do infravermelho. As fotos de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas utilizando-se o microscópio eletrônico de varredura Philips XL-30. As análises por termogravimetria (TGA) foram realizadas com módulo TGA/SDTA 851° acoplado a um controlador de fluxo de gases módulo TS0800GC1. As massas iniciais em torno de ~10 mg, foram aquecidas a uma taxa de 10°C.min⁻¹ sob atmosfera de N₂ com vazão de 50 cm³.min⁻¹ utilizando-se cadinho de alumina.

Avaliação da potencialidade de utilização do bagaço de cana-de-açúcar e das fibras de coco como biossorvente de íons Pb²⁺

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 Pb, sob agitação, durante um intervalo de tempo. Em seguida, foi centrifugado e filtrado para a separação da fase líquida para determinação da concentração dos íons remanescentes. As concentrações de Pb²⁺ antes e após o contato foram determinadas por espectrometria de emissão ICP (OES). Estudaram-se a influência de pH e isoterma de equilíbrio.

Forma de análise dos resultados do processo de adsorção

A análise de capacidade de adsorção dos biossorventes foi realizada com base nos valores de porcentagem de remoção de íons de Pb, calculados segundo a equação (1).

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

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 em equilíbrio

O mecanismo e a natureza de adsorção foram avaliados quantitativamente por meio da isoterma de adsorção [4], segundo os modelos de equilíbrio de adsorção de Langmuir e Freundlich, os mais frequentemente usados para descrever as isotermas para aplicações em tratamento de águas e efluentes [3]. Estimou-se a energia livre de Gibbs de adsorção, ΔG⁰_{ads}, por meio da constante da isoterma de Langmuir [5].

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Realizou-se a análise por MEV com o propósito de avaliar a morfologia dos bio sorventes. As figuras 1 e 2 mostram as micrografias selecionadas dos dois bio sorventes. O bagaço de cana-de-açúcar apresentou uma estrutura tubular com paredes celulares de espessura da ordem de 1 μm . Observaram-se nervuras e poros. A fibra de coco, mostrada na figura 2, apresentou-se como um material mais denso, compacto e resistente constituído de várias camadas de estrutura celular com espessuras aproximadas de 0,2 μm , confirmando a resistência das fibras de coco ao corte observado na etapa de moagem para obtenção do pó.

Figura 1. Micrografias do bio sorvente de bagaço de cana-de-açúcar.

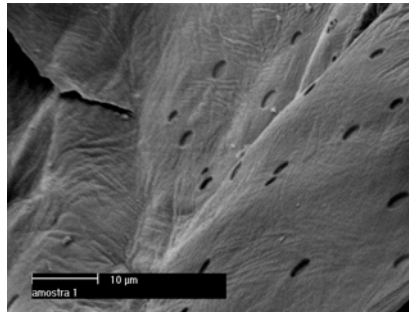
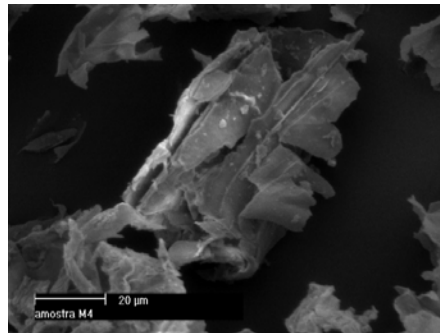


Figura 2. Micrografias do bio sorvente de fibra de coco.



Com o objetivo de identificar os grupos funcionais constituintes nos bio sorventes obtiveram-se os espectros de absorção na região do infravermelho. Os bio sorventes são polímeros naturais constituídos principalmente de celulose, hemicelulose e lignina em proporções variadas. Dada a mistura de compostos, os espectros de absorção no infravermelho são bastante complexos.

Pelos espectros de absorção no infravermelho mostrados na figura 3, verificaram-se vários grupos funcionais característicos de sua estrutura polimérica e um breve resumo de atribuições das bandas de absorção observadas foram apresentadas na tabela 1. Comparando os dois espectros observa-se que o bio sorvente de coco possui a banda em 1638 cm^{-1} referente às ligações C=O do acetil muito mais acentuada, e uma banda de absorção em 1157 cm^{-1} atribuída às ligações -CHO de aldeído alifático não observada no espectro do bagaço.

Realizou-se análise termogravimétrica para verificar a diferença de estrutura química entre os dois bio sorventes. As curvas das figuras 4 e 5 mostram os termogramas de perda de massa com aumento de temperatura em atmosfera de N_2 .

No bio sorvente de bagaço, as modificações de estrutura aparecem a partir de 200°C e são intensificadas entre 300°C e 400°C. Este comportamento é devido principalmente a decomposição da hemicelulose seguida de celulose (termicamente menos estáveis do que a lignina). A destruição térmica ocorre com eliminação de grupos hidroxila e emissão de compostos orgânicos voláteis a partir de 200°C e a taxa máxima de decomposição da hemicelulose e celulose ocorreu entre 310°C e 360°C, respectivamente. Verificou-se uma perda de massa acentuada, de aproximadamente 76%, no intervalo de temperatura de 200° a 375°C.



Figura 3. Espectros de absorção na região do infravermelho dos biossorventes.

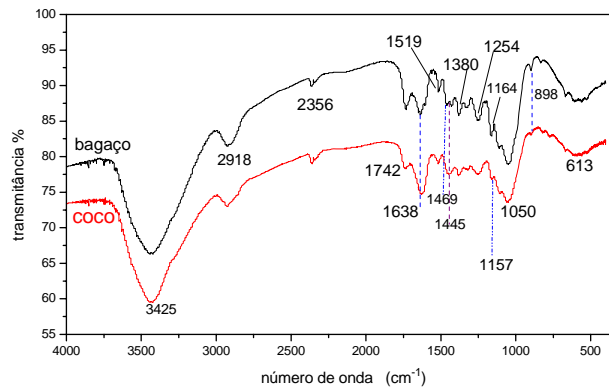


Tabela 1. Atribuições das bandas de absorção na região do infravermelho dos biossorventes de bagaço e de coco.

Banda de absorção (cm ⁻¹)	atribuição
3425	Estiramento –OH do álcool e fenol, e de H ₂ O adsorvido
2918	Estiramento C-H dos alcanos dos carboidratos (celulose e hemicelulose), álcoois e anel aromático da lignina
2356	CO ₂ adsorvido ou presente no sistema no momento da análise
1742	Estiramento de C=O de cetonas não conjugadas, éster da lignina, carbonila C=O
1638	Vibração de deformação de H ₂ O adsorvida, carbonila C=O do acetil
1519	Vibrações do anel fenol da lignina
1469	vibração do grupo CH
1445	Deformação em-CH ₃ e CH ₂ -
1254	Estiramento de C=O da lignina
1164	Estiramento de C-O, C-C com estiramento de C=O do anel aromático
1157	atribuída às ligações –CHO de aldeído alifático
1050	Estiramento C-O do álcool, C-C, C-O-C da glicose
931-750	vibração de estiramento do esqueleto n-alcano
898	Característico da β-glicosídica (hemicelulose)
613	Deformação C-H fora do plano dos aromáticos da lignina

Para o biossorvente de coco, a destruição térmica ocorreu a partir de 170°C e a taxa máxima de decomposição, ocorreu entre 310°C e 360°C indicando que os constituintes principais são a hemicelulose e celulose. No intervalo de 170°C a 360°C, verificou-se uma perda de massa de aproximadamente 58%. Comparando os dois termogramas, os resultados indicam que o biossorvente de coco contém ~20% a menos em compostos hemicelulose e celulose; contém muito mais lignina e outros constituintes mais estáveis à degradação térmica.

A lignina é um polímero amorfo constituído de derivados aromáticos, com diversos grupamentos funcionais tais como carbonilas quinolínicas, hidroxilas fenólicas e duplas ligações conjugadas a anéis, entre outros, e



atua como um cimento entre a celulose e hemicelulose proporcionando à parede celular rigidez e impermeabilidade à água. Estas características corroborizam com as bandas de absorção de infravermelho e a dureza e dificuldade de corte das fibras de coco observadas na etapa de moagem.

Figura 4. Curva termogravimétrica do bioissorvente de bagaço.

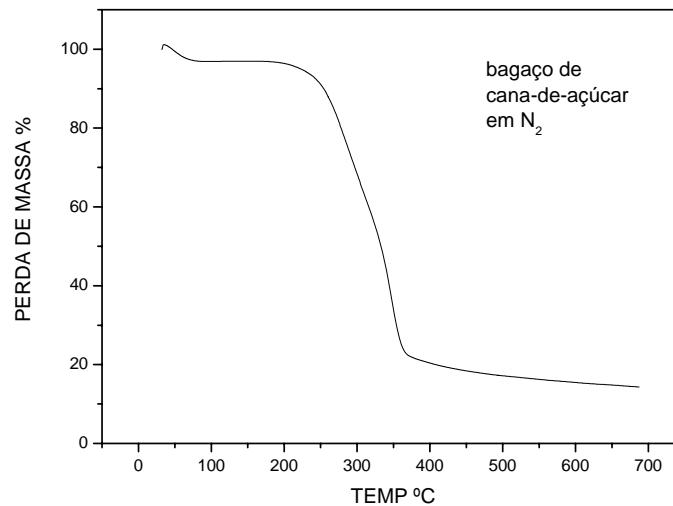
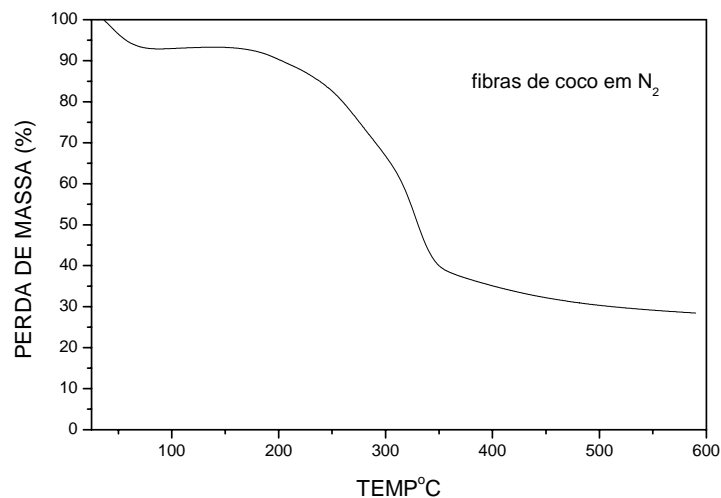


Figura 5. Curva termogravimétrica do bioissorvente de coco.



Influência do pH na adsorção de Pb em bioissorvente de coco

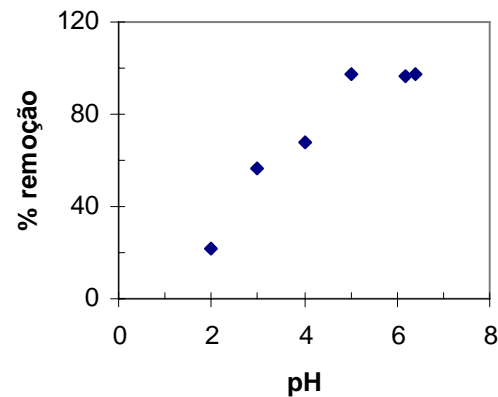
Neste estudo, os experimentos em batelada foram realizados utilizando 50 mg de coco e 3 mL de solução de nitrato de Pb 100 mg.L^{-1} de diferentes valores de pH, no intervalo de 2 a 6,4. Usou-se um tempo de agitação de 60 min e velocidade de agitação de 300rpm. Os resultados de remoção obtidos estão ilustrados na figura 6, onde verifica-se que até o pH 5, a remoção de Pb pelo bioissorvente de coco aumenta com o aumento de pH. A partir de pH 5, a remoção torna-se constante em torno de 95%.

Influência do pH na adsorção de Pb pelo bioissorvente de bagaço de cana-de-açúcar

O estudo foi realizado utilizando 50 mg de bioissorvente de bagaço de cana-de-açúcar para cada 4 mL de solução nítrica de Pb de concentração 100 mg.L^{-1} . A faixa de pH investigada variou de 2 a 9, mantendo-se fixos o tempo de agitação de 60 min e velocidade de agitação de 300 rpm.

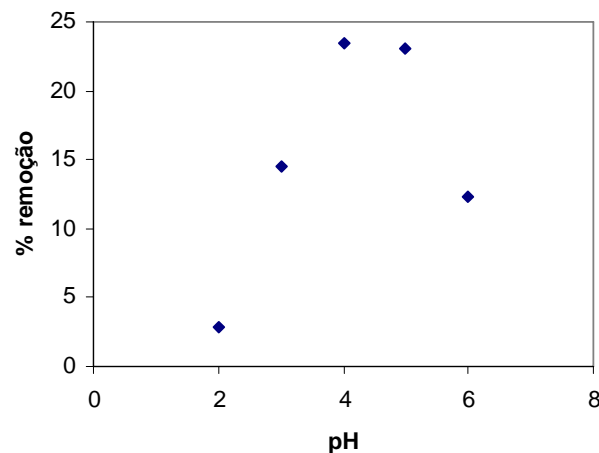


Figura 6. Influência do pH na adsorção de Pb pelo biossorvente de coco de meio nítrico.



Os resultados apresentados na figura 7 mostram que a remoção de Pb aumenta com o aumento de pH até pH 4, em torno de 24% de remoção, e diminui a partir de pH 5. A baixa adsorção observada em pH baixo, também observado com as fibras de coco, provavelmente ocorreu devido a protonação dos grupos de carga negativa do biossorvente, levando assim a uma diminuição de número de sítios ativos e, por conseguinte, baixa adsorção de Pb. A diminuição de adsorção de Pb em pH 6, supõe-se que tenha ocorrido pela formação de espécies hidrolizadas de cargas negativas de Pb que apresentaram baixa afinidade pelos possíveis grupos responsáveis pela adsorção, como a hidroxila e carbonil.

Figura 7. Influência do pH na adsorção de Pb pelo biossorvente de bagaço, de meio nítrico.



Comparando a eficiência de adsorção dos dois biossorventes para o Pb, em um mesmo valor de concentração e pH 5, verificou-se que a eficiência do biossorvente de bagaço é menor do que do biossorvente de coco, de 23% para 95%, respectivamente. Portanto, a fim de melhorar a adsorção verificou-se a influência do processo de secagem na eficiência de adsorção; o biossorvente de bagaço foi secado à 60°C durante 3h e 27h. Os resultados lançados na tabela 2 mostram que houve um aumento significativo, porém ainda muito abaixo da eficiência do biossorvente de coco. Este estudo indicou que havia alguma espécie de molécula adsorvida na estrutura do bagaço, provavelmente de H₂O, ocupando os sítios ativos, que com o processo de secagem se volatilizou. Este comportamento está corroborado pela curva de TGA, onde se verifica a primeira perda de massa. Com a saída desta molécula adsorvida por secagem, mais sítios ativos do biossorvente ficaram disponíveis para adsorção de Pb.

**Tabela 2. Influência do tratamento térmico do bioissorvente de bagaço na adsorção de Pb.**

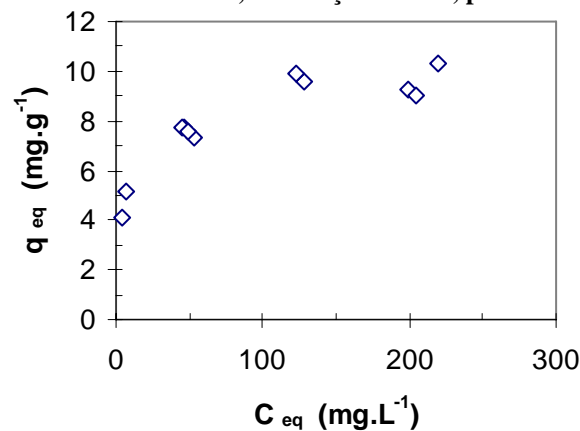
Bioissorvente de bagaço	In natura (sem tratamento)	Secado à 60°C/3h	Secado à 60°C/27h
% remoção	23	37	36

Isoterma de equilíbrio para o Pb em bioissorvente de coco

Como as fibras de coco apresentaram melhores resultados como bioissorvente de Pb, em relação ao bagaço de cana-de-açúcar, avaliou-se a capacidade de adsorção bem como o fenômeno físico-químico envolvido na interação entre o Pb e as fibras, por meio de uma isoterma de adsorção.

A isoterma foi obtida no intervalo de 70 mg.L⁻¹ a 400 mg.L⁻¹ de Pb de solução nítrica em pH 5, à temperatura ambiente (25±2°C). Fixaram-se a massa de bioissorvente de coco em 50 mg, tempo de agitação de 60 min e velocidade de 300 rpm.

Os valores de concentração de Pb na solução, C_{eq}, em equilíbrio com a quantidade adsorvida, q_{eq}, foram colocados em um gráfico mostrado na figura 8, obtendo-se a isoterma de equilíbrio de adsorção. Observa-se que a adsorção apresenta duas inclinações com o aumento da concentração de Pb: no primeiro estágio, em concentrações mais baixas, a quantidade adsorvida evolui rapidamente; já, no segundo estágio, a variação da quantidade adsorvida é pequena com o aumento da concentração com tendência à patamar em um valor máximo de q_{eq} indicando a saturação do bioissorvente em torno de 10 mg g⁻¹, nas condições deste estudo.

Figura 8. Isoterma de equilíbrio de adsorção de Pb pelo bioissorvente de coco, de solução nítrica, pH 5.**Estudo de modelos de isoterma de adsorção para o Pb em bioissorvente de coco**

A isoterma de adsorção apresentada na figura 8 foi ajustada segundo os dois modelos matemáticos de equilíbrio de adsorção, Langmuir e Freundlich, mais utilizados para representar o processo de adsorção de tratamento de efluentes. Utilizaram-se as equações linearizadas das isotermas e estão representadas nas figuras 9 e 10.

Os valores da capacidade de adsorção, da constante de Langmuir (K_L), da intensidade de adsorção (1/n) e da constante de Freundlich (K_F) foram calculados considerando-se os coeficientes angulares e lineares das retas obtidas e estão apresentados na tabela 3. Segundo a tabela, o bioissorvente de coco possui uma capacidade máxima de adsorção de 10 mg de Pb por g de material. O valor de 1/n menor do que uma unidade (um) indicou que o processo de adsorção de Pb é favorável, já anteriormente observado pela isoterma da figura 8. O modelo teórico que melhor representou o processo de adsorção, segundo as isotermas linearizadas, é o de Langmuir, pois apresentou coeficiente de correlação linear superior ao de Freundlich.



Figura 9. Isoterma linearizada de Langmuir para Pb de solução nítrica em pH 5 para o biossorvente de coco.

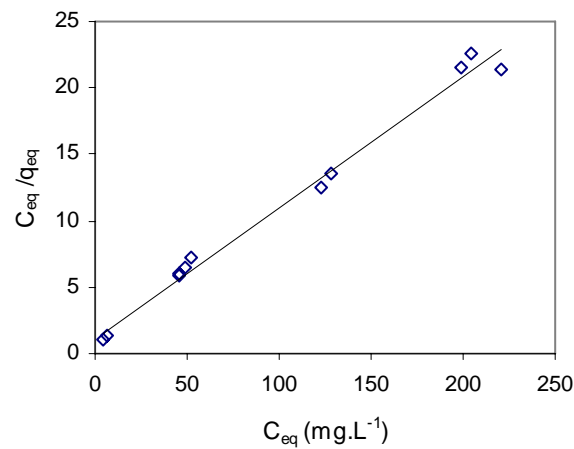


Figura 10. Isoterma linearizada de Freundlich para Pb de solução nítrica em pH 5 para o biossorvente de coco.

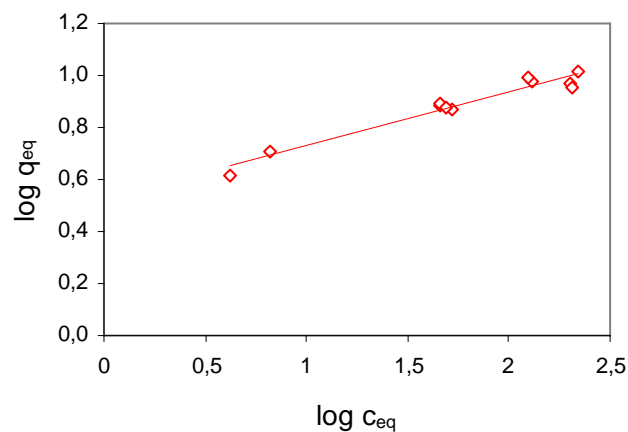


Tabela 3. Parâmetros de Langmuir e Freundlich para adsorção de íons de Pb de meio nítrico, pH 5, dose=16,3 g/L, a 25^o±2^oC, pelo biossorvente de coco.

	r^2	K_L (L.mg ⁻¹)	Q (mg.g ⁻¹)	K_F (L.g ⁻¹)	$1/n$
Langmuir	0,989	0,086	10	-	-
Freundlich	0,948	-	-	3,337	0,207

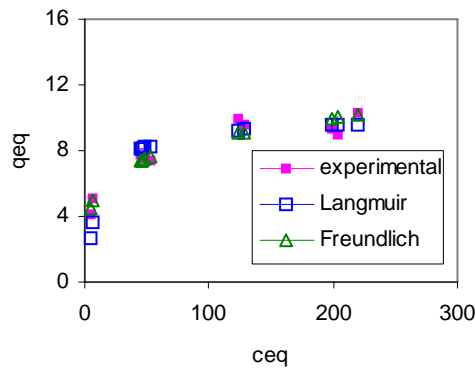
A partir dos parâmetros das retas, obtiveram-se as equações dos modelos de Langmuir e de Freundlich, e foram aplicadas para cada concentração C_{eq} de Pb para determinar a quantidade adsorvida em equilíbrio, como mostra a figura 11. Comparando-se as curvas, visualmente, os dois modelos estão muito próximos e se ajustam à curva experimental, corroborando os valores de coeficiente de correlação linear (r^2) das respectivas retas.



Determinação da energia de Gibbs para o processo de adsorção de Pb em bioissorvente de coco

Por meio da constante K_L , estimou-se a energia livre de Gibbs, ΔG°_{ads} . O valor encontrado igual a -24 kJ mol^{-1} indicou que ocorreu processo de adsorção química e o sinal indicou que esta foi espontânea, sem qualquer estímulo energético, à temperatura de trabalho de 25°C .

Figura 11. Isoterma de equilíbrio de adsorção de Pb pelo bioissorvente de coco e os modelos de Langmuir e de Freundlich.



CONCLUSÕES

O estudo de adsorção realizado com os resíduos naturais bagaço-de-cana-de-açúcar e a palha de coco mostrou que a palha de coco apresenta melhores características adsorptivas como bioissorvente para os íons de Pb com 95% de remoção nas condições estabelecidas. O bagaço de cana-de-açúcar, após um pré-tratamento térmico, apresentou 37% de remoção de Pb. O fenômeno de adsorção na palha de coco mostrou ser espontâneo e químico e foi melhor descrito pelo modelo de Langmuir.

Esses dados demonstraram que a bioissorção de Pb pela palha de coco é um processo físico-químico com um considerável potencial para aplicações em técnicas de separação como, por exemplo, no tratamento de efluentes com baixas concentrações de Pb e obtenção de filtros de purificação de água.

A utilização de resíduos agroindustriais, para o desenvolvimento de novas tecnologias para minimizar a contaminação ambiental, contribuirá de forma significativa no aspecto econômico considerando o seu custo mínimo e na redução dos impactos ambientais em relação aos processos tradicionais de separação pois são biodegradáveis e renováveis.

Agradecimentos: CNPq

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BONIOLO, M. R.; YAMAURA, M. Bioissorvente: uma opção alternativa para o tratamento de resíduo radioativo. III CONGRESSO BRASILEIRO ICTR2006/GESTÃO AMBIENTAL E DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL: RESÍDUO-DESAFIO BRASILEIRO, Anais/CDRom. São Pedro SP, 2006.
2. CHUBAR, N.; CARVALHO, J. R.; CORREIA, M. J. N. Cork biomass as biosorbent for Cu(II), Zn(II) and Ni(II). Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 230, p. 57-65, 2004.
3. FAUST, S. D.; ALY, O. M. Adsorption Process for Water Treatment, Butterworths: London, 1987.
4. GILES, C. H.; SMITH, D.; HUITSON, A. J. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. Journal of Colloid and Interface Science, v. 47, p. 755-765, 1974.
5. LIU, Yu. Some consideration on the Langmuir isotherm equation. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, v. 274, p. 34-36, 2006.
6. NAMASIVAYAM, C.; SANGEETHA, D. Recycling of agricultural solid waste, coir pith: removal of anions, heavy metals, organics and byes from water by adsorption onto ZnCl_2 activated coir pith carbon. Journal of Hazardous Materials, v. 135, p. 449-452, 2006.



7. SIVARAJ, R.; NAMASIVAYAM, C.; KADIRVELU, K. Orange peel as an adsorbent in the removal of acid violet 17 (acid dye) from aqueous solution. *Waste Management*, v. 21, p. 105-110, 2001.
8. YAMAMURA, A. P. G.; YAMAURA, M. Estudo da cinética e das isothermas de adsorção de U pelo bagaço de cana-de-açúcar. INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE - INAC2005. Anais/CDRom. Santos SP, 2005.
9. YAMAURA, M.; SHIMA, G. M. Estudo comparativo de adsorção de Cr(VI) pelas fibras de quitosana e quitosana magnética. III CONGRESSO BRASILEIRO ICTR2006/GESTÃO AMBIENTAL E DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL: RESÍDUO-DESAFIO BRASILEIRO, Anais/CDRom. São Pedro SP, 2006.