



Universidade Federal de São João del Rei  
Coordenadoria do Curso de Química



# **EMPREGO DO BAGAÇO DE CANA NA ADSORÇÃO DE METAIS EM SOLUÇÕES AQUOSAS**

**Natália Moreira Silva**

São João del Rei – 2017

# **EMPREGO DO BAGAÇO DE CANA NA ADSORÇÃO DE METAIS EM SOLUÇÕES AQUOSAS**

Monografia de Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado no 2º semestre do ano de 2017 ao Curso de Química, Grau Acadêmico Bacharelado, da Universidade Federal de São João del-Rei, como requisito parcial para obtenção do título Bacharel em Química.

**Autor:** Natália Moreia Silva

**Docente Orientador:** Patrícia Benedini Martelli

**Modalidade do Trabalho:** Pesquisa Nível de Iniciação Científica

São João del Rei – 2017

## RESUMO

O crescente desenvolvimento industrial vem trazendo consigo um aumento da emissão desordenada de metais pesados no solo e em efluentes; decorrendo também um aumento da poluição ambiental. Essa emissão desordenada de metais pesados tem gerado uma grande preocupação devido aos males que podem causar ao meio ambiente e ao seu consumo exacerbado. Vários métodos têm sido estudados para a remoção destes metais e, ultimamente, os biossorventes tem despertado bastante interesse dos pesquisadores por, além de eficiente, possuírem um cunho ambiental, ao se utilizar resíduos da agroindústria. O Brasil, atualmente, é o maior produtor de cana de açúcar do mundo. Este fato potencializa uma grande produção de seu resíduo, bagaço da cana de açúcar, sendo considerado o maior resíduo gerado pela agricultura brasileira. Grande parte deste resíduo gerado é utilizado como fonte de energia para alimentação das caldeiras, mas cerca de 8 a 12% do bagaço ainda não possui um fim apropriado. Devido a grande disponibilidade e ao baixo custo do bagaço de cana de açúcar tem despertado interesse quanto a sua utilização como biossorvente. Diante disto, o bagaço de cana foi utilizado para adsorver íons de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$ , empregando a espectroscopia de absorção atômica com chama. Os parâmetros avaliados foram o tempo de contato entre o bagaço e a solução contendo o metal, o pH do meio e a quantidade de massa de biossorvente utilizada. A melhor resposta obtida foi de 8 horas para o cobre e 24 horas para o zinco, níquel e o cádmio. O pH 5 apresentou melhor desempenho na adsorção e quanto maior a massa de bagaço de cana adicionada à solução, melhor os resultados. O níquel foi o metal mais removido da solução, seguido do cobre, zinco e por último o cádmio.

# SUMÁRIO

1. Introdução .....	5
1.1 Metais .....	6
1.2 Biossorventes .....	7
1.2.1 Aplicação de Biossorventes .....	9
1.3 Espectroscopia de Absorção Atômica com Chama .....	10
2. Objetivo .....	11
3. Metodologia .....	11
3.1 Preparo das Soluções Padrão .....	11
3.2 Preparo do Bagaço de Cana de Açúcar .....	12
3.3 Cinética de Adsorção .....	12
3.4 Teste de Massa de Bagaço de Cana .....	12
3.5 Teste de pH .....	12
4. Resultados e Discussões .....	13
4.1    Cinética de Adsorção .....	15
4.1.2 Modelos de Pseudo-Primeira Ordem e Pseudo-Segunda Ordem .....	17
4.2 Análise da Influência do pH da Solução .....	23
4.3 Análise da Influência da Massa de Bagaço de Cana .....	24
4.4 Emprego do Biossorvente Após a Adsorção .....	25
5. Conclusão .....	26
6. Referências Bibliográficas .....	26

## 1. INTRODUÇÃO

O crescente desenvolvimento industrial vem trazendo consigo o aumento da taxa de poluição ambiental, liberando grande quantidade de metais tóxicos, metaloides e inúmeros outros poluentes orgânicos em efluentes. Dentre os vários tipos de poluentes lançados diariamente nos rios, lagos e mares, os metais pesados tem gerado uma grande preocupação, uma vez que estes não são biodegradáveis e ao serem ingeridos se acumulam nos tecidos dos organismos vivos<sup>[1]</sup>.

As concentrações de metais pesados acumulados nos tecidos inicialmente são baixas e inofensivas, porém com a exposição a estes ao longo dos anos faz com que estas concentrações aumentem, por bioacumulação, e se tornem prejudiciais à saúde. Outra maneira de intensificar essa concentração é por meio da alimentação: ao ingerirmos alimentos contaminados pelo metal, os mesmos ficarão retidos no organismo potencializando o seu acúmulo em cada etapa da cadeia alimentar; esse efeito é conhecido como biomagnificação<sup>[2,3]</sup>.

Atualmente, uma das maiores preocupações dos órgãos de proteção ambiental são os descartes inadequados em efluentes de poluentes que contêm íons metálicos dissolvidos<sup>[4]</sup>. A deterioração dos rios pode ocorrer tanto de forma natural como também por consequência da atividade humana por processos de mineração, agricultura, erosão do solo e atividades relacionadas à industrialização<sup>[5]</sup>. Quando os metais são descartados na água eles interferem na qualidade da mesma, de forma negativa, pois estes alteram rapidamente o pH, temperatura e bioturbação em virtude de serem altamente móveis e biodisponíveis, afetando negativamente não só a qualidade da água como também as espécies aquáticas<sup>[5]</sup>. Sendo assim, uma das maneiras de mensurar a poluição e o potencial risco ecológico de um efluente é determinando a concentração de metais pesados existentes<sup>[5]</sup>.

Estas ações humanas e suas inevitáveis consequências fazem com que aumente o interesse em pesquisar métodos e formas de se retirar metais da água.

Atualmente há vários métodos que podem ser utilizados para remoção de íons de metais em efluentes, como por exemplo: precipitação, troca de íons, oxidação/redução, filtração, eletrólise, entre outros<sup>[6]</sup>. Porém, estas técnicas convencionais possuem desvantagens devido ao seu alto custo e por gerarem novos subprodutos, não desejáveis, que também são tóxicos. Estes fatos despertaram o interesse na utilização de biomateriais como adsorventes de poluentes em ambientes aquosos<sup>[1]</sup>. A técnica de biossorção tem tido uma grande aceitação devido ao seu baixo custo, rapidez, alta eficiência, baixo consumo de energia, minimização de lamas tóxicas e ainda possibilita a recuperação do metal<sup>[1,6]</sup>.

Nos últimos anos tem sido estudado diversos materiais de origem natural para utilização como bioabsorventes, como por exemplo: algas, microorganismos, café, chá, leveduras, conchas de nozes, serragem, cascas de arroz, bagaço de cana e outros<sup>[7]</sup>.

Segundo a Companhia Nacional de Abastecimento, CONAB, o Brasil é o maior produtor de cana de açúcar do mundo (dado referente ao ano de 2012), este fato tem como consequência o bagaço de cana ser considerado o maior resíduo gerado pela agricultura brasileira. Parte deste bagaço é atualmente utilizado como cogenerador de energia em caldeiras, mas grande parte ainda não possui nenhuma aplicação, sendo descartado no meio ambiente<sup>[8]</sup>.

## 1.1 Metais

Os metais pesados possuem alta densidade em relação a outros materiais, não são degradáveis e se acumulam no ambiente<sup>[2]</sup>. Nesse processo, podem ser absorvidos pelas plantas bem como também pelos seres vivos, por meio da ingestão de alimentos contaminados e causando intoxicações.

O nosso organismo necessita de uma variedade de íons metálicos para exercer as funções biológicas. O funcionamento do organismo pode ser prejudicado pela ausência de um determinado íon metálico, entretanto, o seu excesso pode causar efeitos tóxicos. A dosagem ideal dos metais varia de um elemento para outro de acordo com sua função no organismo, sendo alguns deles essenciais. Por exemplo, o organismo abriga cerca de 5 g de ferro e apenas 0,08 g de cobre<sup>[9]</sup>.

A toxicidade por metais podem causar sintomas desagradáveis, tornando-se letais em altas dosagens, conforme apresentado na Tabela 1.

**Tabela 1.** Toxicidade relativa em mamíferos dos elementos Cd, Cu, Ni e Zn em doses injetadas e dietas alimentares.

Elemento	Doses agudas letais (LD50) injetadas em mamíferos (mg/Kg de peso corporal)	Dose na dieta humana (mg/dia)	
		Tóxica	Letal
<b>Cd</b>	1,3	3-330	1,5-9k
<b>Cu</b>	-	-	175-250k
<b>Ni</b>	110-220	-	-
<b>Zn</b>	-	150-600	6k

\* k significa milhares de mg/dia

**Fonte:** BOWEN, H. J. M.; The environmental chemistry of the elements; Academic Press: Londres, 1979.

Desse modo, os Órgãos Governamentais tem a obrigação de fiscalizar o lançamento de metais em efluentes industriais e conscientizar a população da importância do descarte correto dos materiais poluentes.

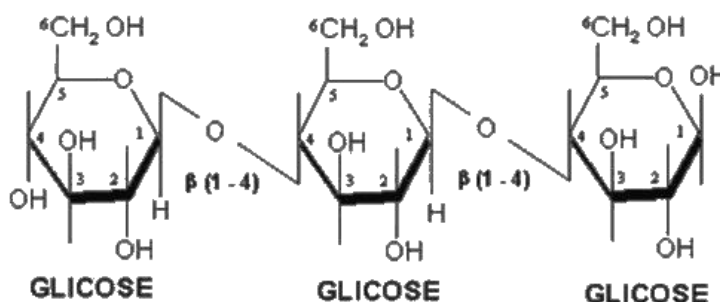
## 1.2 Biossorventes

Um material adsorvente tem como propriedade a capacidade de interagir com grupos funcionais presentes nas moléculas de resíduos poluentes atuando como uma forma de tratamento de efluentes têxteis, assim como também para purificação de águas contaminadas por corantes, metais, agrotóxicos, óleos e outros tipos de poluentes<sup>[10]</sup>.

Os resíduos provenientes da agroindústria se tornam a cada dia mais uma abundante fonte de matéria prima para produção de biossorventes. Dessa maneira, empregar esses materiais é uma maneira de reduzir seu impacto ambiental, pois os mesmos seriam descartados inadequadamente no meio ambiente.

Grande parte destes resíduos da agroindústria são fibras vegetais, que possuem poros e uma extensa área superficial, resultando em uma alta capacidade de adsorver solutos. São formados por fibrilas, não interagem com a água e são constituídas basicamente de celulose (25-40%), hemicelulose (20-36%) e lignina (15-35%)<sup>[11]</sup>. Porém esta composição varia em função das condições ambientais durante o crescimento do vegetal, a forma de colheita e seu armazenamento<sup>[12]</sup>.

A celulose é um dos principais componentes da parede celular dos vegetais, responsável pela sua rigidez. É composta por várias moléculas de D-glicose ligadas por ligações glicosídicas  $\beta$ -1 $\rightarrow$ 4. Sua estrutura é linear e várias ligações de hidrogênio intra e intermoleculares formadas entre os seus grupos hidroxilas, que estabilizam suas regiões cristalinas, e regiões amorfas com cadeias randomizadas <sup>[12,13,14]</sup>, assim como retrata a Figura abaixo.

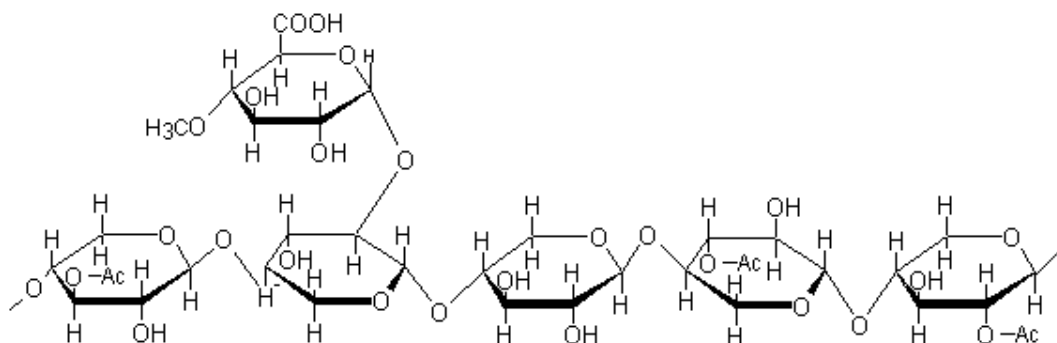


**Figura 1.** Estrutura da molécula de celulose.

**Fonte:** <http://dicionariosaude.com/celulose/> acessado em 02/10/2017 às 22:36 horas.

A hemicelulose é um heteropolissacarídeos de cadeia linear menor que a celulose. É formada por pentoses e hexoses, ácidos urônicos e grupos acetilas. Os açúcares pentose

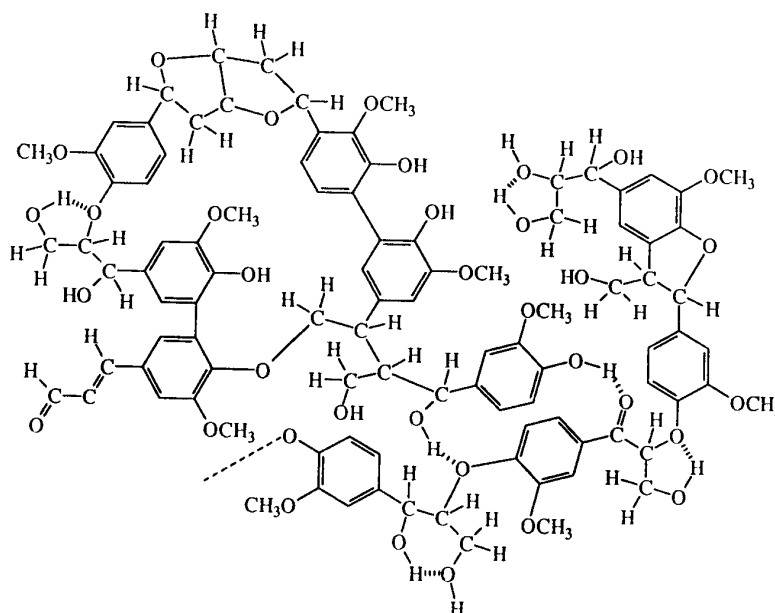
e hexose presentes na hemicelulose são ligados entre si por ligações glicosídicas  $\beta$ -1 $\rightarrow$ 4, formando uma estrutura principal a partir da qual saem ramificações laterais de cadeias curtas<sup>[11,12]</sup>. É capaz de preencher os intertícios presentes entre a celulose e a lignina, sendo responsável pela biodegradação e absorção de umidade das fibras<sup>[11]</sup>. A Figura 2 representa a estrutura de uma molécula de hemicelulose.



**Figura 2.** Estrutura de uma molécula de hemicelulose

Fonte: <http://www.estgv.ipv.pt/PaginasPessoais/bruno/Tec%20inf.htm>

A lignina é uma macromolécula tridimensional sem repetição de unidade monomérica, caracterizada pela sua grande quantidade de grupos hidroxilas e radicais metanos. Sua estrutura formada por três álcoois como unidades precursoras: trans-p-cumarílico, trans-coniferílico e trans-sinapílico<sup>[12]</sup>, mas as quantidades presentes destes álcoois se diferem entre cada tipo de espécie vegetal. Ela se liga covalentemente com a celulose e com os outros polissacarídeos presentes na parede celular<sup>[11]</sup>. A figura 3 demonstra a estrutura da lignina.



**Figura 3.** Estrutura da lignina.

Fonte: <http://www.infoescola.com/compostos-quimicos/lignina/> acessado em 02/10/2017 às 22:53 horas.



### 1.2.1 Aplicação de Biossorventes

O grupo de Química Tecnológica publicou o primeiro trabalho empregando a casca de arroz como biossorvente no ano de 2010. Nesse trabalho os autores primeiramente fizeram uma lavagem da casca para a retirada das impurezas sólidas, sendo esta feita inicialmente a temperatura ambiente e depois a aquecida a 100°C. Após as lavagens com água destilada, a casa foi lavada com hidróxido de sódio (NaOH) 0,5 molL<sup>-1</sup> em uma temperatura de 50°C por um tempo de quatro horas e depois enxaguada com água destilada até que o pH atingisse aproximadamente 7. O material foi seco em uma estufa a 60°C por 24 horas e depois triturado. Foram feitos testes com a casca de arroz para remoção dos íons metálicos de Cu<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup> em soluções aquosas de maneira não competitiva e competitiva dos mesmos. Nestes processos foram utilizadas 500 mg de material por litro de solução em concentrações de 10, 30 e 70 mgL<sup>-1</sup> e variando-se o pH em 4 e 5. Os resultados obtidos pelo grupo mostraram que a casca de arroz tem uma boa capacidade adsortiva e obtêm melhor respostam em pH 5, porém sua performance diminui quando há uma competição dos íons metálicos, principalmente na presença do Al<sup>3+</sup>, por formar filmes de óxido-hidróxidos na superfície do biossorvente<sup>[15]</sup>.

Também no ano de 2010, Homogai et al utilizou bagaço de cana de açúcar para adsorção de metais. O bagaço foi coletado e seco em uma temperatura de 70°C por 24 horas e depois moído e peneirado. O material foi tratado com 200 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado sob agitação por 30 minutos e depois deixado em repouso por uma noite. Foi então lavado com água destilada até que obtivesse pH neutro e depois seco. Adicionaram 200 mL de NaOH 4 molL<sup>-1</sup> a 25 g do material e agitado por 1 hora, adicionou-se mais 25 g do material e agitou-se por mais 3 horas e deixou-o em repouso por mais uma noite. Após feito isso, a solução foi filtrada e lavada até que atingisse pH neutro. Após o tratamento do bagaço de cana de açúcar, o mesmo foi testado para remoção de íons Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup>. Os resultados mostraram que o material era eficiente na adsorção dos metias e a cinética atingia o equilíbrio em cerca de 20 a 40 minutos, sendo que, mostrou melhor eficiência na seguinte ordem: Cu<sup>2+</sup>>Ni<sup>2+</sup>>Zn<sup>2+</sup>>Cd<sup>2+</sup>>Pb<sup>2+</sup> <sup>[16]</sup>.

Recentemente, um estudo realizado por Daneshfozoun et al, utilizou um bisorvente magnéticos a base de óleo de palma, fibra de frutas e celulose para remoção de íons metálicos em soluções aquosas. Para a preparação do biossorvente magnético, misturaram o óleo de palma, juntamente com as fibras de frutas e a celulose e homogeneizaram em um moinho até que atingissem um tamanho de 0,005-0,02 mm. A mistura foi levada a um forno a 70°C até que a umidade fosse menor que 1%. Uma mistura de 50 mg de nanopartículas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 100 mL de água deionizada foram adicionadas e homogeneizados e então foram levados a um ímã permanente de 4000 G. O biossorvente magnético preparado foi então

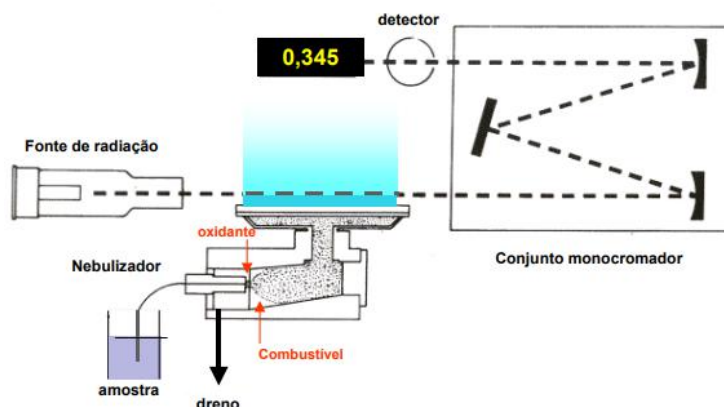
lavado com água deionizada e armazenado a temperatura ambiente. Testou-se o material para a remoção dos íons  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  em soluções aquosas. Os resultados obtidos mostraram que o biossorvente magnético é capaz de remover os íons metálicos e obtêm melhor resultado em pH entre 5 e 7, sendo que, quanto maior a concentração de metal na solução, maior a capacidade adsortiva, assim como também, quanto maior a temperatura, maior a remoção<sup>[17]</sup>.

### **1.3 Espectroscopia de Absorção Atômica com Chama**

A teoria base da espectroscopia de absorção atômica tem fundamentos na absorção de radiação eletromagnética, provinda de uma fonte de radiação, de átomos gasosos livres no estado fundamental<sup>[18]</sup>. Técnica esta criada por Walsh na Austrália e por Alkemade e Milatz na Holanda em 1955, mas o primeiro espectrometro de absorção atômica comercial só foi ingressado no mercado quatro anos após a criação da técnica, em 1959<sup>[19]</sup>.

A espectroscopia de absorção atômica por chama pode ser utilizada para determinar quantitativamente cerca de 60 a 70 elementos metálicos e não metálicos, porém é uma técnica de característica monoelementar, só é possível se analisar um elemento por vez<sup>[19]</sup>.

Inicialmente a amostra líquida é succionada até o nebulizador, onde será transformada em um aerossol. Neste momento as gotículas serão selecionadas de acordo com seu tamanho; as maiores serão descartadas através do dreno e as menores se juntarão com a mistura de gás combustível/oxidante, sendo estas cerca de 5 a 10%. Ao chegarem à chama o solvente será evaporado, formando um aerossol seco, e então o analito se volatilizará e começará o processo de atomização por meio da energia térmica advinda da chama. Será então incidido sobre os átomos uma radiação eletromagnética, advinda de uma fonte de radiação no mesmo comprimento de onda em que o elemento em análise absorve. A radiação eletromagnética não absorvida pelo analito seguirá até o monocromador, que separará apenas a linha espectral vinda da fonte de radiação, dirigindo para o detector apenas o comprimento de onda desejado, que emitirá o sinal de absorbância. A Figura 4 esquematiza o processo descrito<sup>[19]</sup>.



**Figura 4.** Esquematização do espectro de absorção atômica com chama

Fonte: KRUG, F. J., NÓBREGA, J. A., OLIVEIRA, P. V.; *Espectroscopia de Absorção Atômica*; apostila UFJF, 2004.

Nesta técnica é fundamental que haja um elevado número de átomos gasosos livres no estado fundamental para que maximize o sinal.

## 2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo testar a capacidade adsorptiva do bagaço de cana de açúcar *in natura* para cobre, zinco, níquel e cádmio em soluções aquosas.

## 3. METODOLOGIA

### 3.1 Preparo das Soluções Padrões

A partir de soluções estoque de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  de concentração  $1000 \text{ mgL}^{-1}$  foram feitas diluições com água ultra pura com condutividade elétrica de  $5,7 \mu\text{Scm}^{-1}$  até que obtivessem concentrações de 2, 4, 6, 8, 10 e  $15 \text{ mgL}^{-1}$ . As diluições foram feitas segundo o princípio da equação abaixo.

$$C_1V_1=C_2V_2 \quad \text{eq.1}$$

Onde:  $C_1$ = concentração inicial

$C_2$ = concentração final

$V_1$ = volume inicial

$V_2$ = volume final

Foram preparadas 100 mL das soluções de concentração de 2, 4, 6, 8 e 15 mgL<sup>-1</sup> e 500 mL da solução com 10 mgL<sup>-1</sup>. Também foi feita uma solução branco, sem a adição da solução estoque de metal, com um volume de 500 mL. Considerando a importância de manter as soluções padrão em meio ácido, todas foram preparadas em 0,14 molL<sup>-1</sup> de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>).

### **3.2 Preparo do Bagaço de Cana de Açúcar**

O bagaço da cana de açúcar *in natura* foi lavado várias vezes com água destilada, até que a água após a lavagem se tornasse incolor, depois foi seco em estufa a 60°C e triturado em moinho tipo Wilye (Tecnal TE648) e peneirado em peneiras de 30 *mesh*, na qual foram desprezadas as primeiras e últimas parcelas da moagem.

### **3.3 Cinética de Adsorção**

Para cada tempo estudado (2, 5, 8, 24 e 50 horas), pesou-se 1 g de bagaço de cana e adicionou-se 50 mL da solução padrão de 10 mgL<sup>-1</sup> do metal em um erlenmeyer. Todas as amostras foram submetidas a uma agitação de 200 rpm. Para garantir a veracidade do resultado, para cada tempo avaliado foi feito o mesmo procedimento utilizando a solução do branco, isto é, sem a presença do metal.

Em seguida, as soluções foram filtradas com papel de filtro de 125 mm e analisadas em espectroscopia de absorção atômica com chama no modelo VARIAN AA240. Os parâmetros foram fixados em 326,1; 327,4; 341,5 e 213,9 nm para o comprimento de onda do cádmio, cobre, níquel e zinco, respectivamente. A intensidade da corrente da lâmpada de catodo oco foi de 4 mA para o cádmio, cobre e níquel e 5 mA para o zinco. Para todos os metais a leitura foi realizada em uma mistura de ar/acetileno na chama.

### **3.4 Teste de Massa de Bagaço de Cana**

Para cada massa de bagaço de cana estudada (0,5; 1,0 e 1,5 g) empregou-se 50 mL da solução padrão de 10 mgL<sup>-1</sup> dos metais em um erlenmeyer. Todas as amostras foram deixadas sob agitação por um tempo de 24 horas, e conforme descrito no item 3.3 foi utilizado a solução do branco neste estudo.

A leitura das amostras foi feita conforme previamente descrito no item 3.3.

### **3.5 Teste de pH**

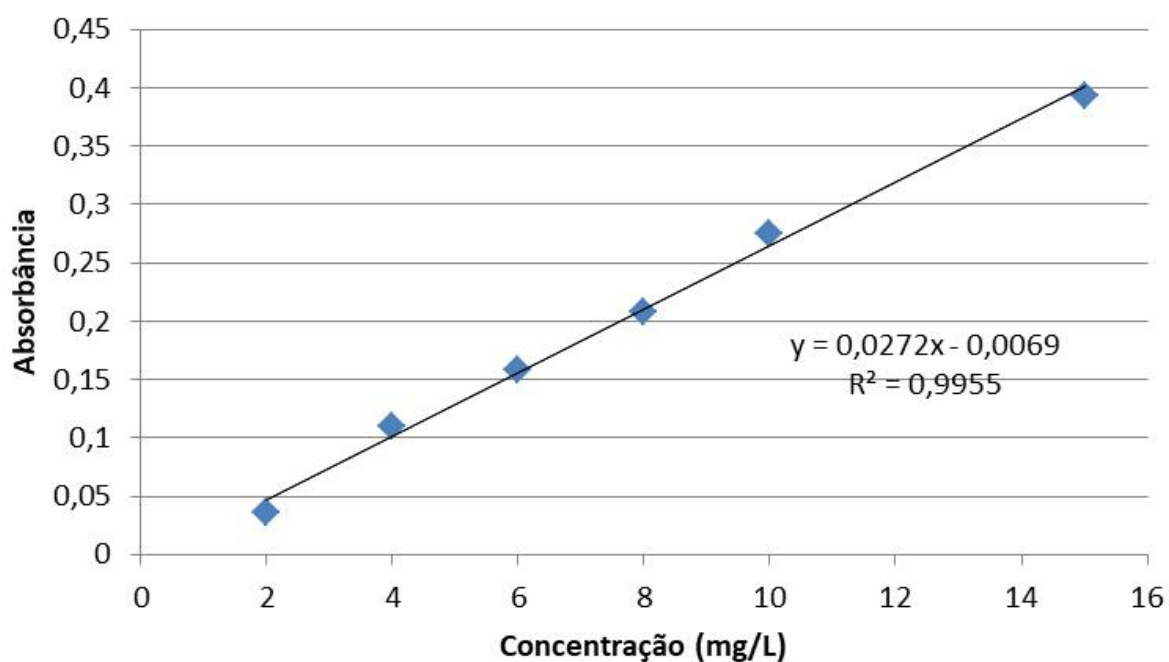
Foram feitas novas diluições a partir das soluções estoque de cada metal com concentração de 1000 mgL<sup>-1</sup> a fim de se obter soluções de 10 mgL<sup>-1</sup>, para realizar estudo do

pH. A primeira amostra, que continha 50 mL da solução e 1 g de bagaço de cana, foi ajustado o pH para 5, adicionando-se gotas de HNO<sub>3</sub> concentrado; para a segunda, o mesmo procedimento foi realizado, porém o pH foi ajustado em 3; para a última amostra, em pH 1, foi utilizada a solução padrão previamente preparada segundo o item 3.1. Todos os três erlenmeyers foram deixados sob agitação por 24 horas.

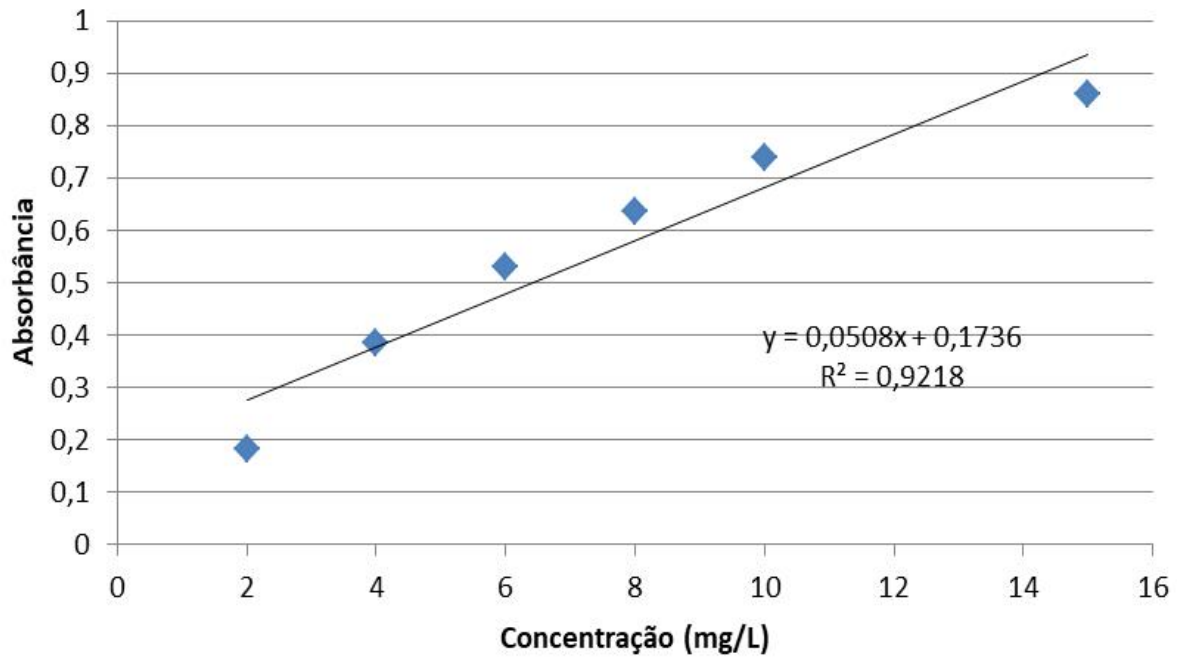
A leitura das amostras foi feita conforme previamente descrito no item 3.3.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

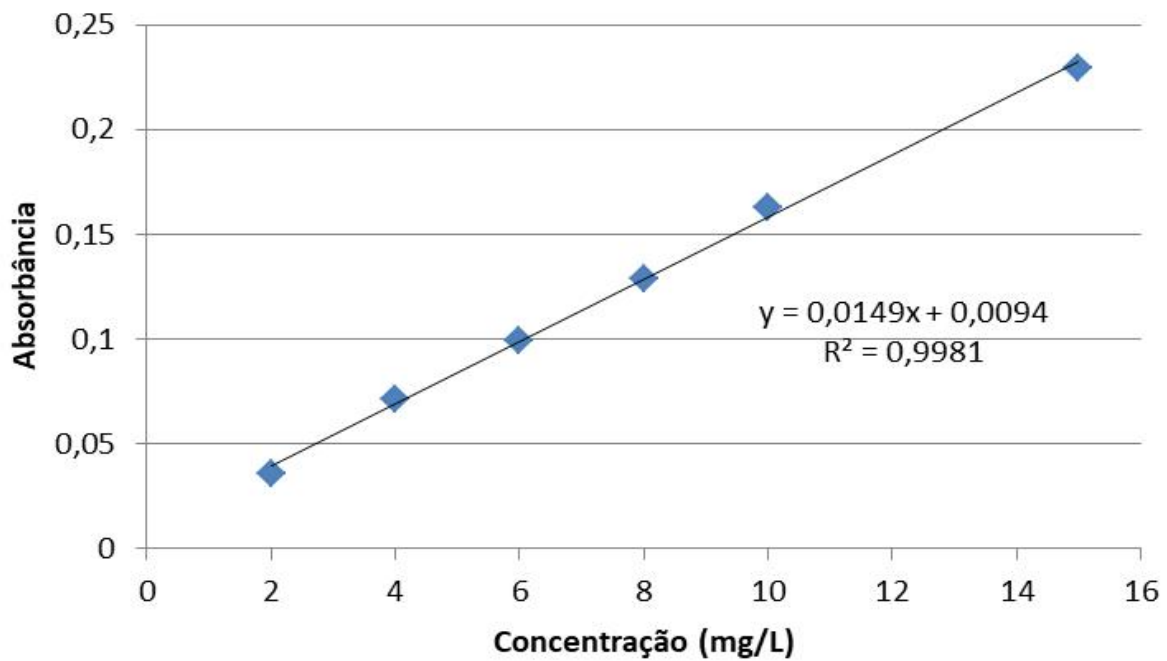
Para um maior domínio e compreensão da técnica de absorção atômica e interpretação dos resultados foi feito inicialmente uma curva analítica padrão para cada um dos quatro íons metálicos, sendo esta curva com as concentrações: 0, 2, 4, 6, 8, 10 e 15 mgL<sup>-1</sup>. As curvas padrão obtidas estão expressas nas figuras 5, 6, 7 e 8, para o Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> e Cd<sup>2+</sup> respectivamente.



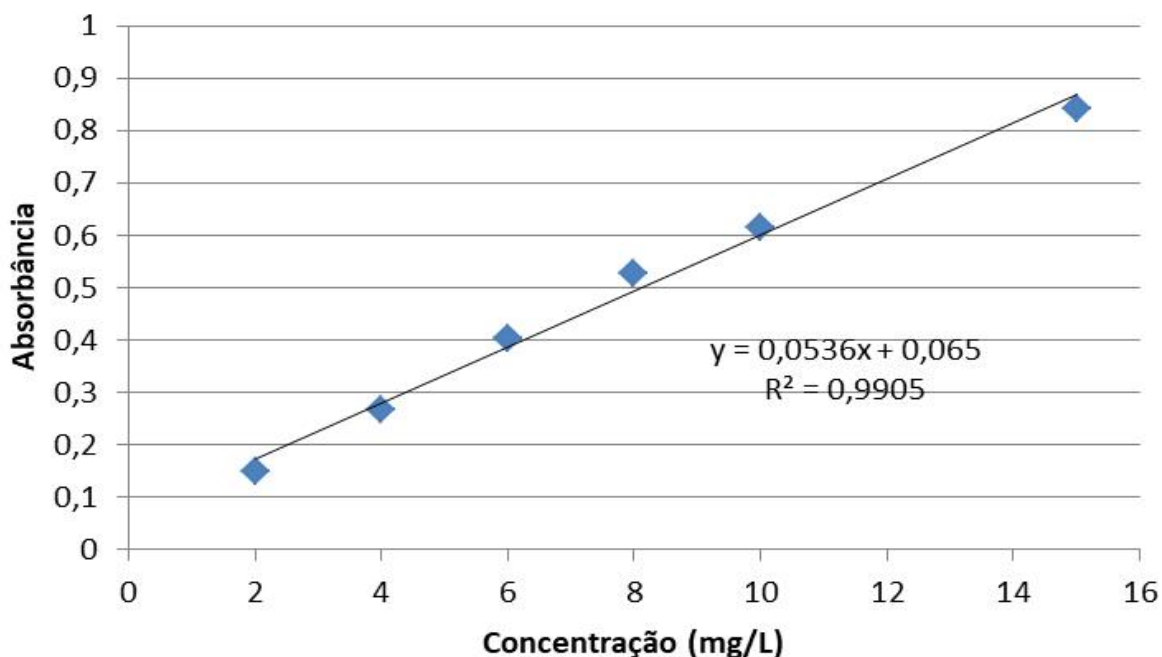
**Figura 5.** Curva Padrão do Cu<sup>2+</sup>.



**Figura 6.** Curva Padrão do Zn<sup>2+</sup>.



**Figura 7.** Curva Padrão do Ni<sup>2+</sup>.



**Figura 8.** Curva Padrão do Cd<sup>2+</sup>.

Todas as curvas foram feitas um ajuste linear, para se obter a equação da melhor reta e, por meio dela, poder calcular a real concentração das amostras padrão preparadas e a concentração das amostras após o contato com o bagaço de cana. Conforme a equação da reta obtida em cada curva, observa-se boa correlação linear entre a concentração e a absorbância dos metais. A curva analítica para o zinco apresentou uma correlação levemente inferior em relação aos demais metais, entretanto, este fato não afetou os resultados obtidos em sua adsorção.

Estas curvas foram utilizadas para estudar todos os parâmetros de cada metal separadamente, finalizando esta etapa iniciava-se a avaliação do próximo metal.

#### 4.1 Cinética de Adsorção

Foi feita a análise da cinética de adsorção a fim de se averiguar, para cada íon metálico, quanto tempo em contato com o bagaço de cana seria necessário para se obter uma melhor resposta do biossorvente.

Os resultados apresentados nas tabelas 2, 3, 4 e 5 relacionam os valores de absorbância da amostra, concentração do metal na solução e porcentagem da adsorvida pelo bagaço dos íons Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> e Cd<sup>2+</sup>, respectivamente.

**Tabela 2.** Cinética de adsorção do íon  $\text{Cu}^{2+}$  pelo bagaço de cana.

<i>Tempo (h)</i>	<i>Absorbância</i>		<i>Concentração (mgL<sup>-1</sup>)</i>	<i>Adsorção (%)</i>
	<i>Branco</i>	<i>10 mg/L</i>		
<b>2</b>	0,0071	0,0835	3,32	67,98
<b>5</b>	0,0124	0,0818	3,26	68,58
<b>8</b>	0,0207	0,0545	2,26	78,25
<b>24</b>	0,0241	0,0524	2,18	79,00
<b>50</b>	0,0161	0,0519	2,16	79,17

Pode-se perceber que, a partir de 8 horas a concentração de cobre na amostra praticamente se mantém constante, sendo este considerado o tempo de melhor resposta. Com apenas duas horas o cobre praticamente já tinha atingido o seu máximo de adsorção, pois o contato de mais seis horas contribuiu apenas com um aumento aproximadamente 14% de adsorção. Desta maneira, o tempo de 2 horas seria o suficiente para adsorver íons cobre em efluentes.

**Tabela 3.** Cinética de adsorção do íon  $\text{Zn}^{2+}$  pelo bagaço de cana.

<i>Tempo (h)</i>	<i>Absorbância</i>		<i>Concentração (mgL<sup>-1</sup>)</i>	<i>Adsorção (%)</i>
	<i>Branco</i>	<i>10 mg/L</i>		
<b>2</b>	0,0047	0,4082	4,62	58,51
<b>5</b>	0,0093	0,4052	4,56	59,04
<b>8</b>	0,0024	0,3994	4,44	60,06
<b>24</b>	0,0026	0,3571	3,61	67,55
<b>50</b>	0,0015	0,3557	3,58	67,79

Conforme, os resultados apresentados na tabela 3, a cinética não resulta em um grande ganho na adsorção do zinco. Para adsorver aproximadamente 70% de zinco necessitou-se 24 horas de contato com o bagaço de cana, enquanto que o cobre obteve esta mesma resposta em um tempo de apenas 2 horas. Possivelmente, este fato pode ser explicado devido ao cobre apresentar maior afinidade com a fibra do biossorvente do que o zinco.



**Tabela 4.** Cinética de adsorção do íon Ni<sup>2+</sup> pelo bagaço de cana.

<i>Tempo (h)</i>	<i>Absorbância</i>		<i>Concentração</i>	<i>Adsorção</i>
	<i>Branco</i>	<i>10 mg/L</i>	<i>(mgL<sup>-1</sup>)</i>	<i>(%)</i>
<b>2</b>	-0,0023	0,1001	6,09	40,79
<b>5</b>	-0,0019	0,0808	4,79	53,39
<b>8</b>	0,0027	0,0551	3,07	70,16
<b>24</b>	0,0013	0,0491	2,67	74,07
<b>50</b>	0,0010	0,0473	2,54	75,26

**Tabela 5.** Cinética de adsorção do íon Cd<sup>2+</sup> pelo bagaço de cana.

<i>Tempo (h)</i>	<i>Absorbância</i>		<i>Concentração</i>	<i>Adsorção</i>
	<i>Branco</i>	<i>10 mg/L</i>	<i>(mgL<sup>-1</sup>)</i>	<i>(%)</i>
<b>2</b>	0,0271	0,5853	10,80	4,94
<b>5</b>	0,0327	0,5751	10,61	6,62
<b>8</b>	0,0207	0,5198	9,58	15,70
<b>24</b>	0,0255	0,3786	6,94	38,89
<b>50</b>	0,0418	0,377	6,91	39,15

As tabelas 4 e 5 mostram uma melhora da adsorção no tempo de 2 para 24 horas para o níquel em 45,80% e para o cádmio em 87,38%.

Para todos os metais o tempo de contato é um fator determinante para a quantidade adsorvida, mas percebe-se este fato muito mais evidente para o cádmio e para o níquel, que possuíram uma maior variação da porcentagem adsorvida ao decorrer do tempo, em relação ao cobre e ao zinco.

Ao se avaliar a desempenho dos quatro metais em seu melhor tempo de resposta, pode-se dizer que o cobre foi o que o bagaço de cana teve maior facilidade de remoção, seguido do níquel, zinco e por último o cádmio.

#### 4.1.2 Modelos de Pseudo-Primeira Ordem e Pseudo-Segunda Ordem

Os dados cinéticos de adsorção podem ser analisados usando os modelos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem de Lagergren<sup>[20]</sup>, segundo as equações 2 e 3.

$$\ln(q_s - q_t) = \ln q_s - K_1 t \quad \text{eq. 2}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 * q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{eq. 3}$$

A quantidade de metal adsorvido em determinado tempo ( $q_t$ ), expressa em  $\text{mgg}^{-1}$ , é dado pela Equação 4.

$$q_t = \frac{(C_i - C_{\text{eq}}) * V}{m} \quad \text{eq. 4}$$

Onde:  $C_i$  = concentração de metal inicial ( $\text{mgmL}^{-1}$ )

$C_{\text{eq}}$  = concentração do metal no respectivo tempo ( $\text{mgmL}^{-1}$ )

$V$  = volume da solução (L)

$m$  = massa de bagaço de cana (g)

$t$  = tempo (min)

$q_t$  = quantidade de metal adsorvido em determinado tempo

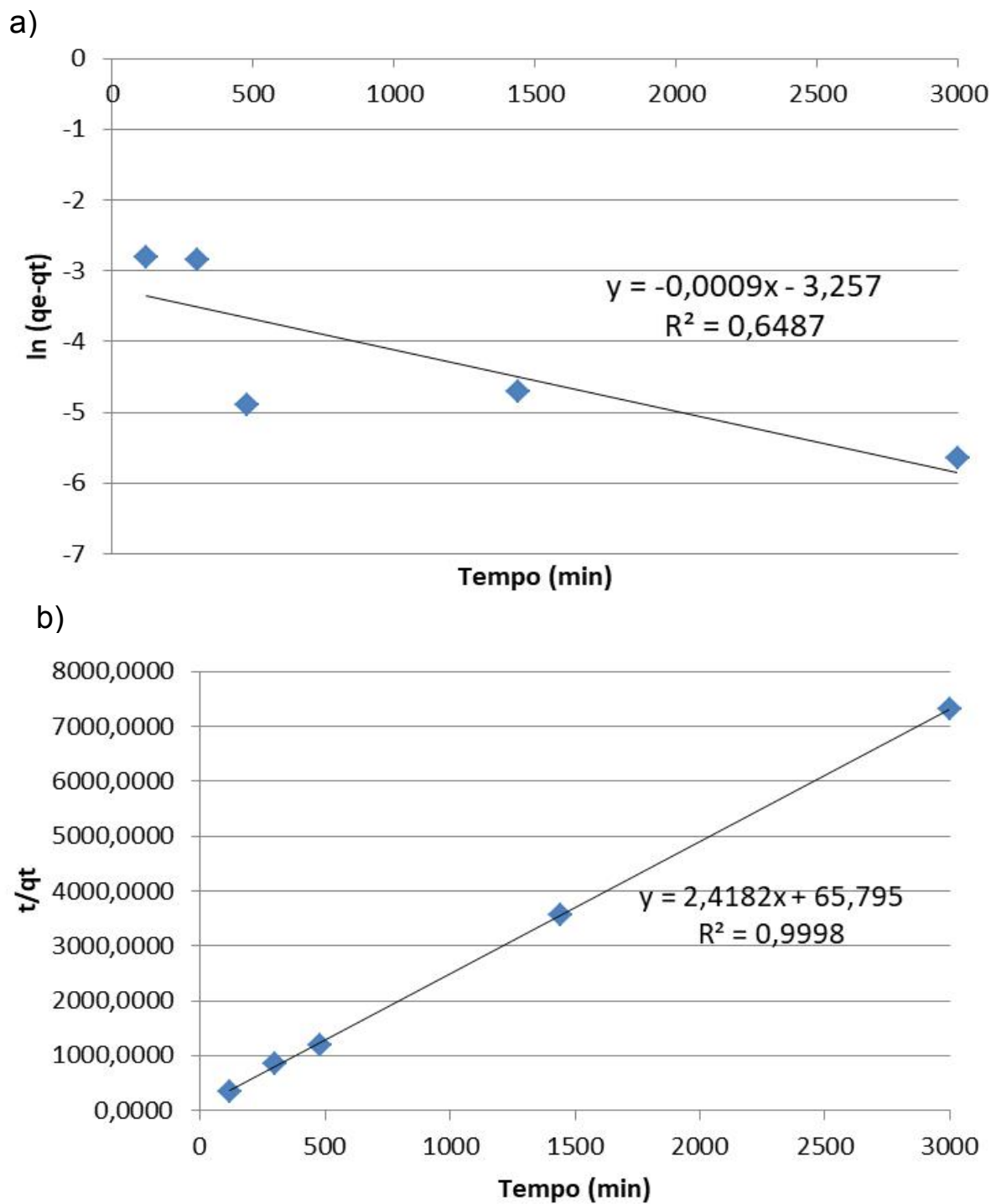
$q_e$  = quantidade de metal adsorvido no equilíbrio

$K_1$  = constante da taxa de bioissorção de pseudo-primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ )

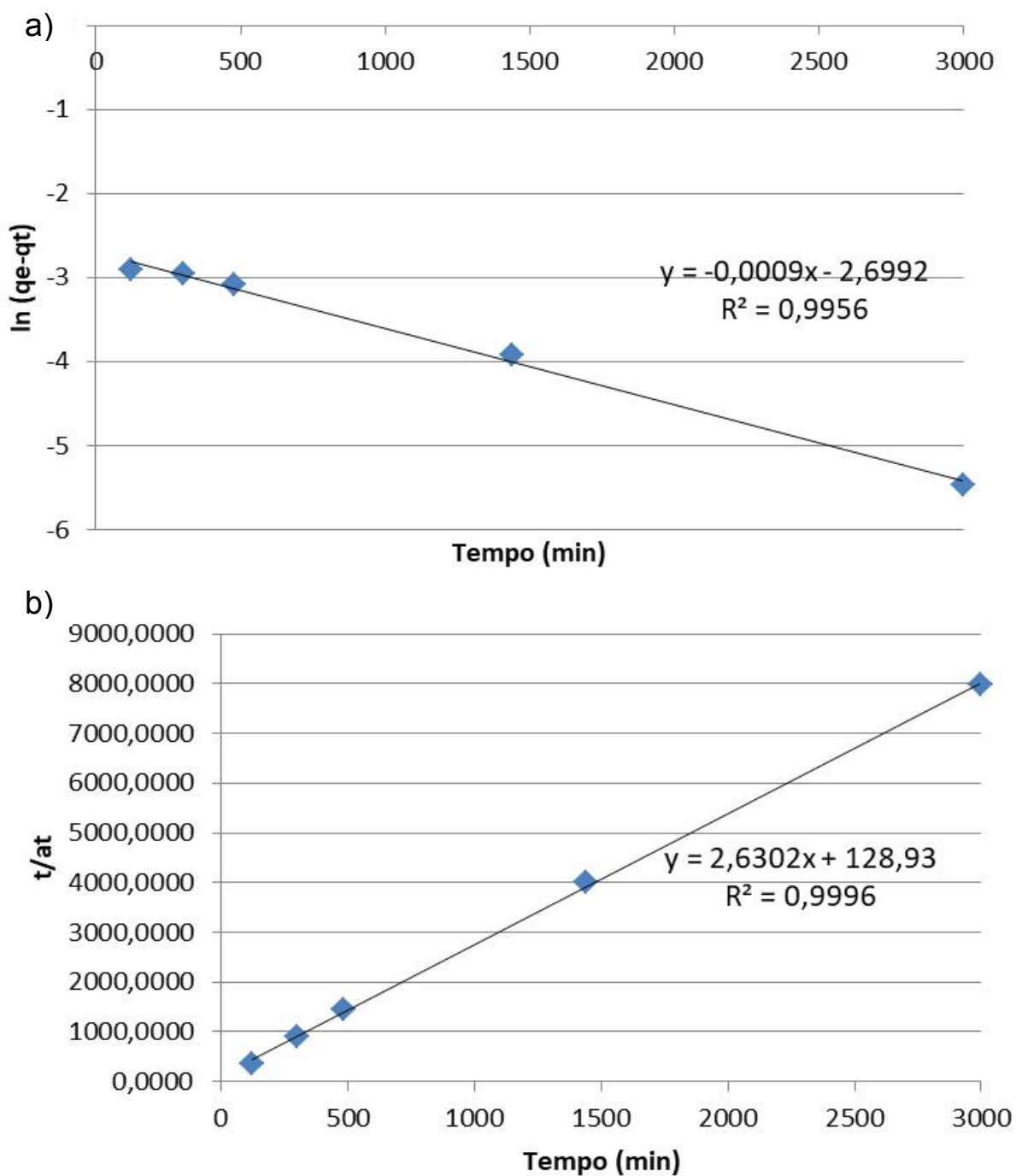
$K_2$  = constante da taxa de bioissorção de pseudo-segunda ordem ( $\text{gmg}^{-1}\text{min}^{-1}$ )

Os valores de  $C_i$  para o  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  foram de 10,38; 11,13 10,28 e 11,36  $\text{mgmL}^{-1}$ , respectivamente, e os valores de  $C_{\text{eq}}$  estão dispostos nas tabelas 3, 4 e 5, respectivamente.

A Figura 9, 10, 11 e 12 apresenta a linearização do modelo cinético de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem de Lagergren o  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$ , respectivamente.

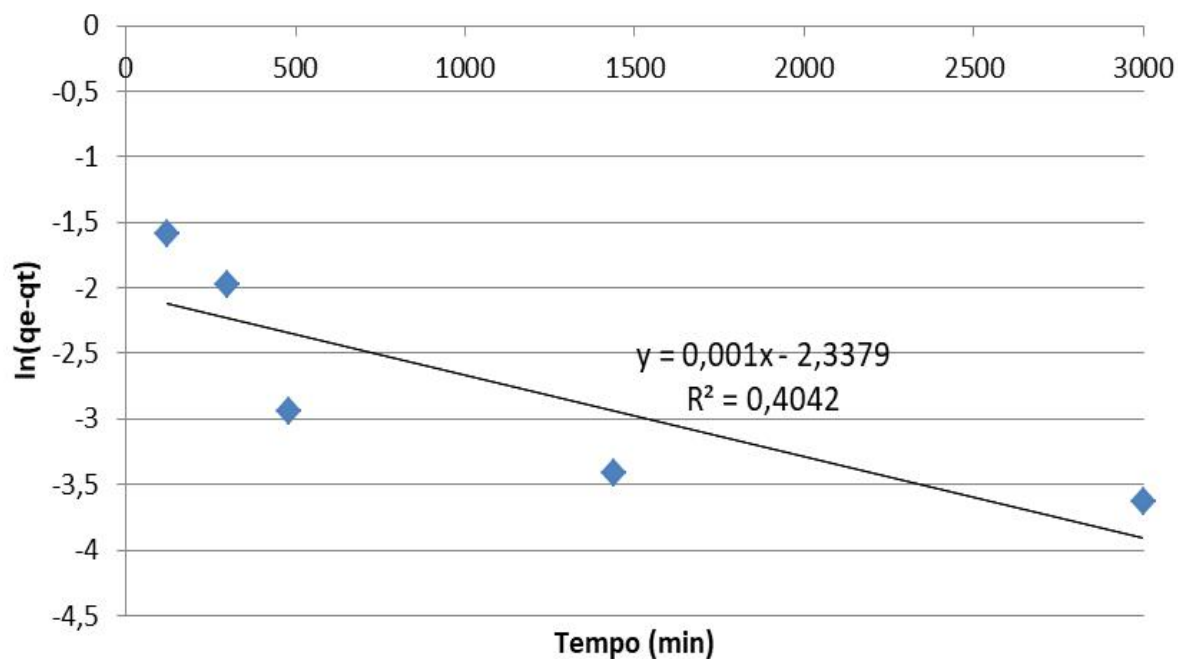


**Figura 9.** Modelo cinético de a) pseudo-primeira e b) pseudo-segunda ordem de Lagergren do  $\text{Cu}^{2+}$ .

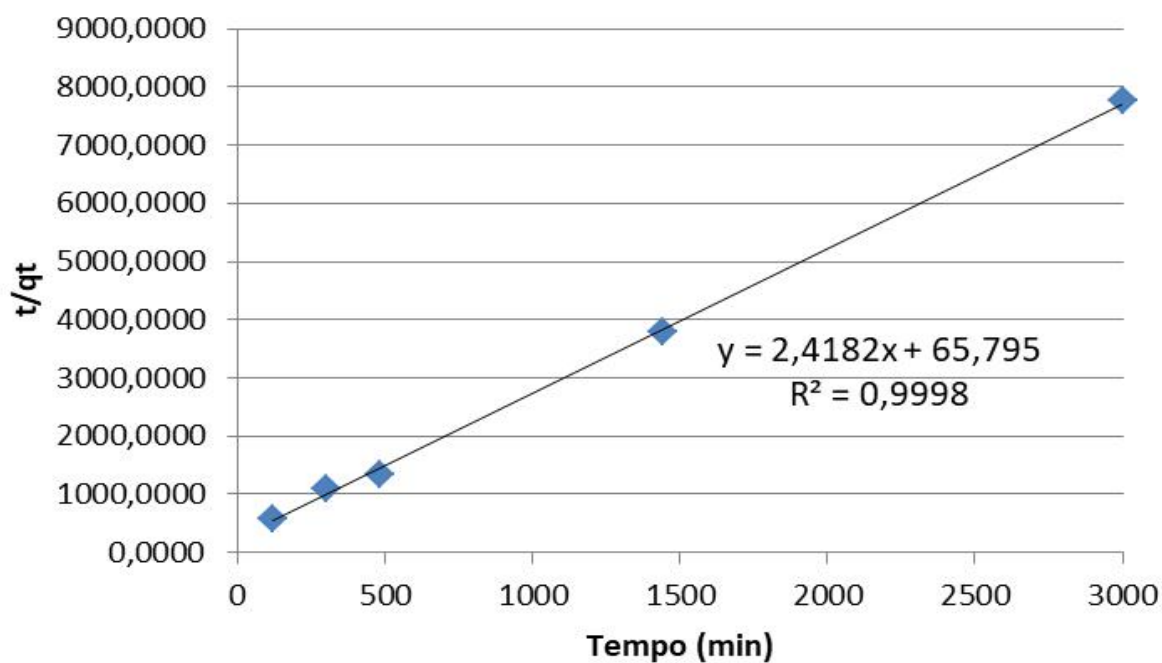


**Figura 10.** Modelo cinético de a) pseudo-primeira e b) pseudo-segunda ordem de Lagergren do  $Zn^{2+}$ .

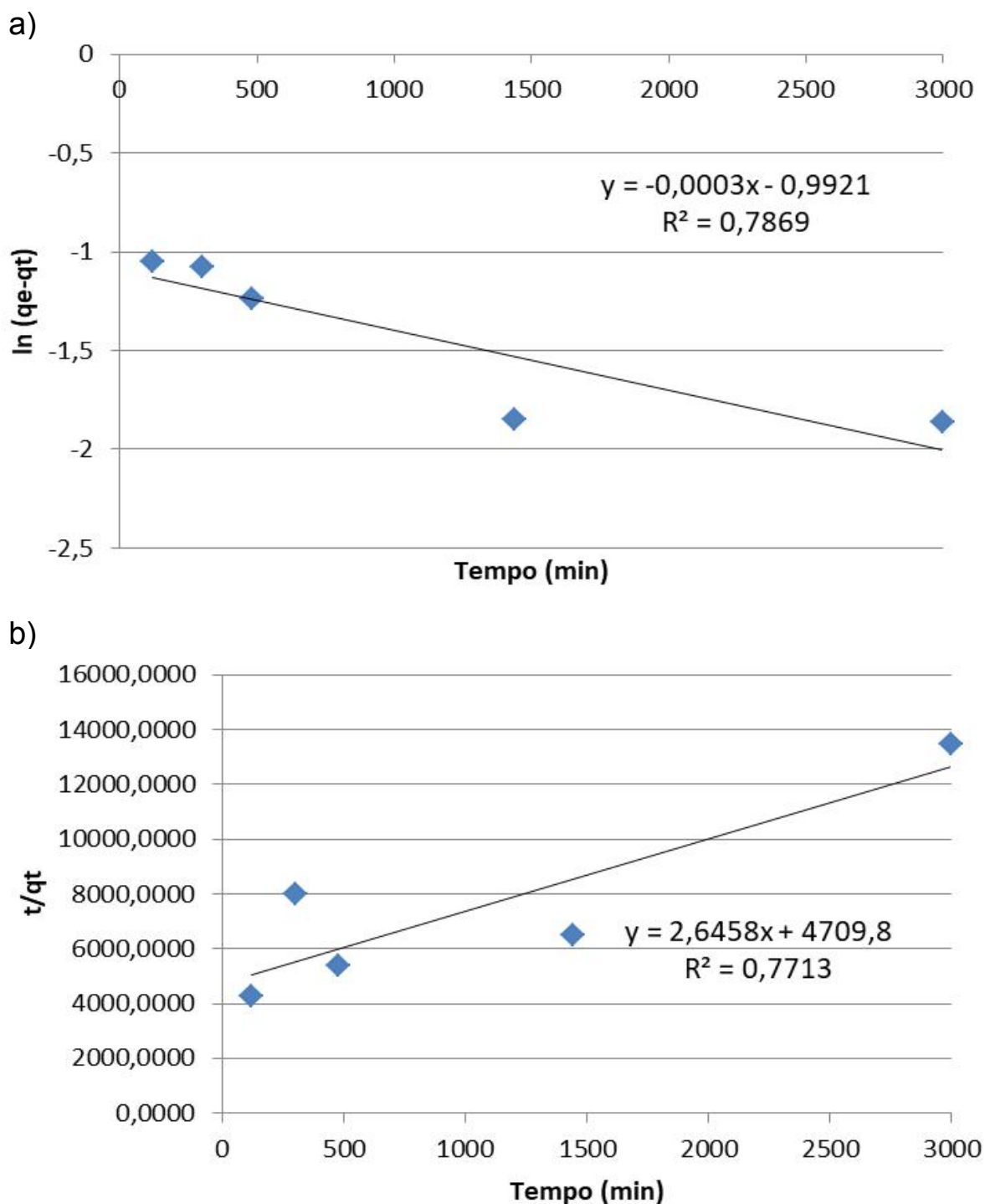
a)



b)



**Figura 11.** Modelo cinético de a) pseudo-primeira e b) pseudo-segunda ordem de Lagergren do Ni<sup>2+</sup>.



**Figura 12.** Modelo cinético de a) pseudo-primeira e b) pseudo-segunda ordem de Lagergren do  $Cd^{2+}$ .

Nota-se que o ajuste linear que mais se adequou foi o de pseudo-segunda ordem,  $R^2 = 0,9998$ , valor este muito próximo de 1. Por meio destas linearizações de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem pôde-se calcular o  $q_e(\text{calc})$  e se comparar com o  $q_e(\text{exp})$

para se averiguar qual linearização melhor descreve o processo de adsorção destes metais. Os valores obtidos estão expressos na tabela 6.

**Tabela 6.** Comparação entre os valores calculados de  $q_e$  em pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem com o valor obtido experimentalmente.

	Pseudo-Primeira Ordem	Pseudo-Segunda Ordem	
	$q_e(\text{calc})$	$q_e(\text{calc})$	$q_e(\text{exp})$
$\text{Cu}^{2+}$	0,9991	0,4135	0,4060
$\text{Zn}^{2+}$	0,9991	0,3802	0,3345
$\text{Ni}^{2+}$	11,23	0,4135	0,3805
$\text{Cd}^{2+}$	0,9997	0,3780	0,2210

Deste modo, pode-se observar que para todos os metais a linearização que melhor descreve o processo de adsorção é o pseudo-segunda ordem, ou seja, o processo de adsorção é por quimiossorção, ocorrendo a formação de ligações químicas.

## 4.2 Análise da Influência do pH da Solução

É de grande importância a realização do estudo do pH da solução na adsorção de metais em soluções aquosas, uma vez que o pH pode influenciar diretamente na adsorção por meio da competição dos íons metálicos e dos os íons  $\text{H}^+$  pelos sítios ativos do biossorvente, assim como também, devido a possibilidade de associação-dissociação de grupos funcionais, como por exemplo os grupos carboxilas, presentes na biomassa<sup>[21]</sup>.

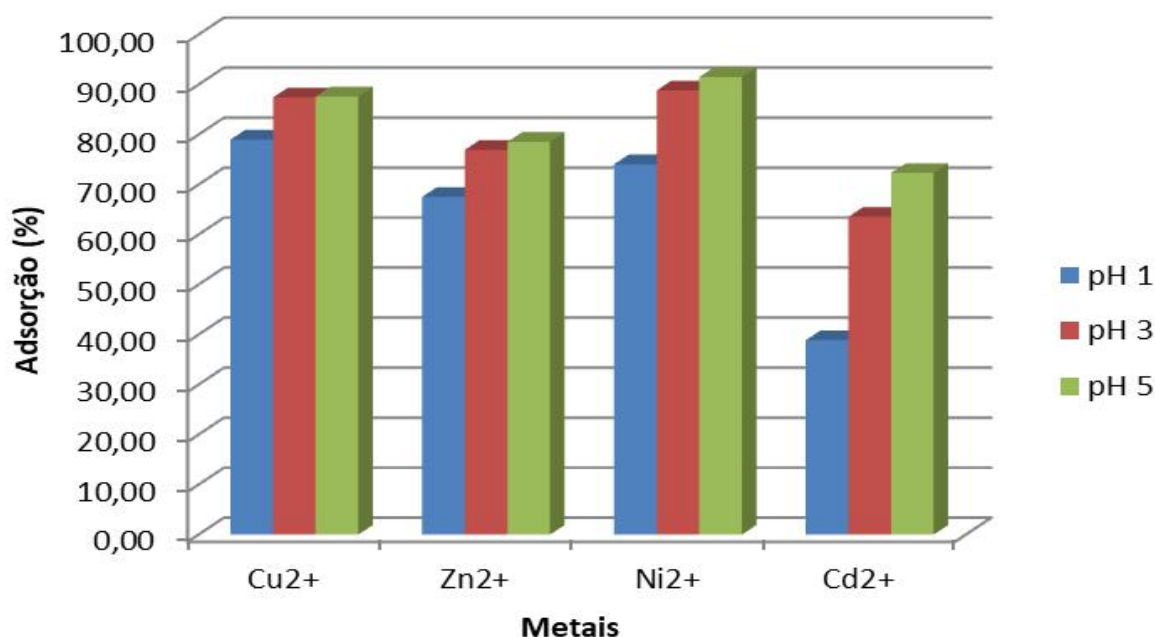
Os estudos de pH mostraram que o pH 5 favorece a adsorção dos metais, conforme mostra a tabela 7.

**Tabela 7.** Porcentagem adsorvidas dos metais cobre, zinco, níquel e cádmio em pH 1, 3 e 5.

	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Cd}^{2+}$
<b>1</b>	79,00	67,55	74,07	38,89
<b>3</b>	87,43	76,95	88,84	63,57
<b>5</b>	87,61	78,55	91,51	72,34

Para o cobre, zinco e níquel a variação da porcentagem de adsorção em pH 3 para o pH 5 não proporcionou grande aumento, porém, para o cádmio esta mudança no pH foi favorável. Este fato deve ser levado em consideração uma vez que, em um efluente, todos os metais podem se encontrar em conjunto.

Os resultados obtidos também podem ser visualizados no gráfico da figura 13.



**Figura 13.** Comparação da adsorção dos metais cobre, zinco, níquel e cádmio nos pHs 1, 3 e 5.

A adsorção do cádmio foi a que mais se beneficiou com o aumento do pH, obtendo uma melhora de 46,24% do pH 1 para o pH 5, enquanto que, para os demais foram de 9,38%; 14% e 19,06% para o cobre, zinco e níquel, respectivamente.

Comparando-se a capacidade adsorptiva do bagaço de cana em pH 5, o níquel foi melhor removido, seguido do cobre, zinco e por último o cádmio.

### 4.3 Análise da Influência da Massa do Bagaço de Cana

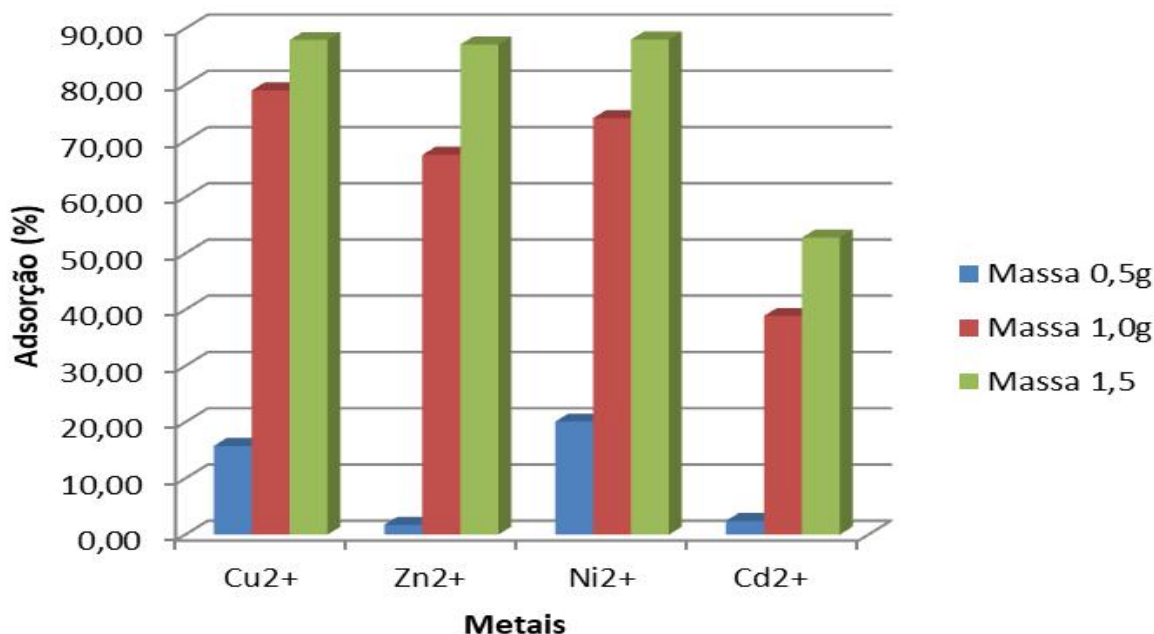
O estudo da variação da massa de biossorvente é importante para se otimizar a adsorção sem que ocorra um uso desnecessário de material. A tabela 8 apresenta os valores das porcentagens de adsorção para cada massa de bagaço de cana em cada metal.

**Tabela 8.** Porcentagens adsorvidas dos metais cobre, zinco, níquel e cádmio em contato com uma massa de bagaço de cana de 0,5; 1 e 1,5 g.

	<b>Cu<sup>2+</sup></b>	<b>Zn<sup>2+</sup></b>	<b>Ni<sup>2+</sup></b>	<b>Cd<sup>2+</sup></b>
<b>0,5</b>	15,78	1,76	20,11	2,45
<b>1</b>	79,00	67,55	74,07	38,89
<b>1,5</b>	87,96	87,15	88,05	52,82



Nota-se que, quanto maior a massa de bioissorvente adicionada à solução, maior a adsorção para todos os metais. Os resultados obtidos também pode ser observados no gráfico da figura 14.



**Figura 14.** Comparação da adsorção dos metais cobre, zinco, níquel e cádmio em contato com uma massa de bagaço de cana de 0,5; 1 e 1,5 g.

A melhora da porcentagem adsorvida entre a menor e a maior massa de bioissorvente utilizada foi de 82,06; 97,98; 77,16 e 95,36 para o cobre, zinco, níquel e cádmio, respectivamente. Portanto, todos os metais melhoram sua capacidade adsorvida com o aumento da massa de bagaço, sendo o zinco e o cádmio os mais influenciados.

Comparando-se a adsorção dos quatro metais ao se utilizar 1,5 g de bagaço, pode-se dizer que o níquel foi o melhor removido, seguido pelo cobre, zinco e por último o cádmio.

#### 4.4 Emprego do Bioissorvente Após a Adsorção

Este assunto já vem sendo questionado pelo grupo de Química Tecnológica, no qual está sendo proposto a sua reutilização na forma de compostos misturando-se em argamassas, asfaltos e entre outros<sup>[22]</sup>.

## 5. CONCLUSÃO

Ao empregar o bagaço de cana de açúcar *in natura* como bioissorvente dos metais cobre, zinco, níquel e cádmio foi obtido uma boa resposta, sendo o mais eficiente para a retirada de íons  $\text{Ni}^{2+}$ , seguido pelo  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e menos eficiente para o  $\text{Cd}^{2+}$ .

O tempo de contato entre o bagaço de cana e a solução se mostrou um fator determinante para a adsorção, sendo que, para cada metal se tem um melhor tempo de resposta; para o cobre um tempo de 8 horas e os demais de 24 horas. Assim como o tempo de contato, o pH do meio também tem bastante influência, sendo o pH 5 o que mais beneficiou o processo, entre os três avaliados. A quantidade de bagaço também foi um parâmetro bastante determinante, pois quanto maior a massa, maior a adsorção.

Por meio destes parâmetros avaliados e seus respectivos resultados, pode-se afirmar que o bagaço de cana de açúcar *in natura* é um bioissorvente promissor e apresentará resultados ainda melhores ao se realizar a adsorção destes metais utilizando todos os parâmetros em que se obteve melhor resposta; pH 5, alta massa de biomaterial e um tempo de contato sob agitação de 8 horas para o cobre e 24 para os demais.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SRIHARSHA, D.V., LOKESH, K. R., SAVITHA, J.; ***Immobilized fungi on Luffa cylindrica: An effective biosorbent for the removal of lead***; Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 000, 2017, pag. 1-7.
- [2] BAIRD, C.; ***Química Ambiental***; 2ª ed., ARTMED: São Paulo, 2002.
- [3] GONÇALVES Jr., A. F.; ***Descontaminação e monitoramento de águas e solos na região amazônica utilizando materiais adsorventes alternativos, visando remoção de metais pesados tóxicos e pesticidas***; BRAPCI, vol. 6, n. 2, 2013.
- [4] HUDSON, T. L., FOX, F. D., PLUMLEE, G. S.; ***Metal Mining and the Environment***, 1ª ed., American Geological Institute: Virginia, 1999.
- [5] VU, C. T., LIN, C., SHERN, C., YEH, G., LE, V. G., TRAN, H. T.; ***Contamination, ecological risk and source apportionment of heavy metals in sediments and water of a contaminated river in Taiwan***; Ecological Indicators; vol. 82, 2017, pag. 32-42.
- [6] ROSALES, G., CRUZ, A. C.; ***Biosorption of lead by maize (Zea mays) stalk sponge***; Journal of Environmental Management, vol. 91, 2010, pag. 2079-2086.
- [7] KOLON, A. J., BADURA, J. B., KARON, K., MITKO, K., MILEWSKI, A.; ***Hybrid pectin-based biosorbents for zinc ions removal***; Carbohydrate Polymers, vol. 169, 2017, pag. 2013-2019.

- [8] GRAEBIN, G. O., VEIT, M. T., SILVA, G. C. C., GONÇALVES, G. C., KLEN, M. R. F.; **Utilização do bagaço de cana de açúcar como material adsorvente do metal níquel**; X Encontro Brasileiro Sobre Adsorção, 2014.
- [9] SPIRO, T. G.; STIGLIANI, W. M.; **Química Ambiental**; 2ª ed., Pearson: São Paulo, 2008.
- [10] LEMOS, C. C.; **Formulações matriciais á base de quitosana- estudo de adsorção e liberação de corantes**; Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Sergipe, São Cristóvão, 2012.
- [11] ASSIS, J. C.; **“Sorção de Óleos em Biossorventes”**, Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de São João del Rei, São João del Rei, 2011.
- [12] FARINAS, C. S.; **A Parede Celular Vegetal E As Enzimas Envolvidas Na Sua Degradação**; Embrapa Instrumentação: São Carlos, 2011.
- [13] VOET, D., VOET, J. G., PRATT, C. W.; **Fundamentos de Bioquímica**; 4ª ed., Artmed: Porto Alegre, 2014.
- [14] LEHNINGER, A. L.; **Princípios de bioquímica**; 4ª ed., Savier: São Paulo, 1990.
- [15] MIMURA, A. M. S., VIEIRA, T. V. A., MARTELLI, P. B., GORGULHO, H. F.; **Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons  $Cu^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$  e  $Zn^{2+}$** ; Química Nova, vol. 33, n. 6, pag. 1279-1284, 2010.
- [16] HOMAGAI, P. L., GHIMIRE, K. N., INOUE, K.; **Adsorption behavior of heavy metals onto chemically modified sugarcane bagasse**; Bioresource Technology, vol. 101, pag. 2067-2069, 2010.
- [17] DANESHFOZOUNA, S., ABDULLAHB, M. A., ABDULLAH, B.; **Preparation and characterization of magnetic biosorbent based on oil palm empty fruit bunch fibers, cellulose and Ceiba pentandra for heavy metal ions removal**; Industrial Crops & Products, vol. 105, pag. 93-103, 2017.
- [18] SOOKG, D. A., WEST, D. M., HOLLER, F. J., CROUCH, S. R.; **Fundamentos de Química Analítica**; 8ª ed., Cengage Learning: São Paulo, 2008.
- [19] KRUG, F. J., NÓBREGA, J. A., OLIVEIRA, P. V.; **Espectroscopia de Absorção Atômica**; apostila UFJF, 2004.
- [20] PUC-RIO Certificado Digital N° 0412179/CA disponível em: <[https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/14605/14605\\_5.PDF](https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/14605/14605_5.PDF)> acessado em 02/11/2017 às 19:28 horas.
- [21] EVANS, J.R. DAVIDS, W.G., MACRAE, J.D, AMIRBAHMAN, A.; **Kinetics of cadmium uptake by chitosan-based crab shells**; Water Research, v. 36, n.13, p. 3219-3226, 2002.
- [22] GUILARDUCI, V. V. S.; **“Aplicação de Fibras Naturais no Tratamento de Efluentes Oleosos”**, Tese de Doutorado - Universidade Federal de São João del Rei, São João del Rei, 2017.