

ESTUDO DA ADSORÇÃO DE CHUMBO UTILIZANDO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR ATIVADO

LEAD ADSORPTION STUDY USING ACTIVATED SUGARCANE SUGAR CANE

TOLEDO, Jennifer Allana Guimarães¹; ALMEIDA, Andressa Silva Campos¹; ²D'AMELIO, Monica Tais Siqueira²;

¹Graduando do Curso de Engenharia Química – Universidade São Francisco); ²Professora Dra do Curso Engenharia Química – Universidade São Francisco)

jennifertoledo39@gmail.com

RESUMO. Com o progresso socioeconômico e desastres ambientais, a presença de metais pesados no meio hídrico tem aumentado. Esses metais são muito nocivos à saúde humana. A necessidade de remoção desses materiais implica no desenvolvimento de novas técnicas de remoção desses poluentes de efluentes. A adsorção tem atraído bastante interesse, pois é uma técnica eficaz, econômica e de baixo consumo energético. Consequentemente, tem surgido o estudo de novos adsorventes e de baixo custo. O bagaço da cana de açúcar tem sido alvo de estudo neste sentido por ser um resíduo gerado em grande abundância no Brasil e possuir grande área superficial e capacidade de adsorção. Neste âmbito, neste trabalho, ativou-se o bagaço de cana de açúcar com ácido Sulfúrico e com ácido Clorídrico a fim de se verificar qual a melhor ativação para a remoção de chumbo do meio aquoso. Estudaram-se, também, diferentes granulometrias (48 e 100 mesh) a fim de verificar a influência do tamanho da mesma no processo. Para o estudo foram construídas isotermas com solução padrão de cloreto de chumbo de 50 mg/L e as amostras foram analisadas em equipamento de Raio-X. Os resultados obtidos mostraram que o bagaço de cana ativada com ácido clorídrico apresentou melhores resultados quanto ao aumento dos poros e quantidade de chumbo adsorvida. As isotermas obtidas apresentaram maior semelhança com o modelo de Freundlich. As constantes dos modelos mostraram que o bagaço de cana-de-açúcar e o chumbo apresentam baixa afinidade e, portanto, fácil dessorção. O bagaço de cana removeu todo o chumbo da solução.

Palavras-chave: Adsorção, Chumbo, Bagaço de Cana-de-açúcar.

ABSTRACT. With socioeconomic progress and environmental disasters, the presence of heavy metals in the water environment has increased. These metals are very harmful to human health. The need to remove these materials implies the development of new techniques for the removal of these effluent pollutants. Adsorption has attracted a lot of interest as it is an effective, economical and low energy technique. Consequently, the study of new low-cost adsorbents has emerged. Sugarcane bagasse has been the subject of study in this sense because it is a residue generated in great abundance in Brazil and has a large surface area and adsorption capacity. In this context, in this work, the sugarcane bagasse with sulfuric acid and hydrochloric acid was activated in order to verify the best activation for the removal of lead from the aqueous medium. Different particle sizes (48 and 100 mesh) were also studied to verify the influence of its size on the process. For the study, isotherms with 50 mg / L lead chloride standard solution were constructed and the samples were analyzed by X-ray equipment. The results showed that the sugarcane bagasse activated with hydrochloric acid presented better results regarding the increase of pores and amount of adsorbed lead. The

obtained isotherms were more similar to the Langmuir model. Model constants showed that sugarcane bagasse and lead have low affinity and therefore easy desorption. The sugarcane bagasse removed all the lead from the solution.

Keywords: Adsorption, Lead, Sugarcane Bagasse.

INTRODUÇÃO

Devido à sua alta toxicidade e ameaça à vida humana e ambiental, é de suma importância a remoção de metais pesados presentes no ambiente e, principalmente, em regiões em contato direto com a população. A concentração de metais poluentes tem aumentado em áreas populosas e desenvolvidas, devido à poluição atmosférica e atividades humanas. Em decorrência disto, aumenta o potencial para estas substâncias alcançarem a cadeia alimentar.

As principais fontes de contaminação do meio ambiente são as indústrias eletromecânicas, as químicas e as eletroquímicas, os processos de mineração, de fabricação de baterias, e águas subterrâneas provenientes de locais contaminados. O chumbo metálico, seus sais e óxidos, também estão presentes em tintas e pigmentos, tubulações antigas e também sendo usados como aditivos de combustíveis. É um metal de especial interesse devido à sua toxicidade e presença difundida no meio ambiente (REED; JAMIL, 1995).

A remoção de Chumbo de fase líquida tem interesse especial devido à sua toxicidade e por ser um poluente de efeito acumulativo, o que pode até mesmo causar doenças graves como por exemplo, o câncer (REED; JAMIL, 1995). Por essa razão, é importante a realização de estudos sobre a remoção de metais pesados do meio ambiente, a fim de minimizar os efeitos de seu descarte.

Adsorção

Trata-se de um fenômeno físico-químico onde o componente em fase gasosa ou líquida é transferido para a superfície de uma fase sólida. Os componentes que são unidos à superfície são denominados adsorvatos. A fase sólida que retém o adsorvato é denominado adsorvente. Uma vez que os componentes que são adsorvidos concentram-se sobre a superfície externa, quanto maior for a superfície de contato por unidade de massa sólida, melhor será a adsorção (RUTHVEN, 1984). Por este motivo os adsorventes são materiais sólidos com partículas porosas como mostra a Figura 1.

Segundo Guerasimov (1977) e Ruthven (1984) citados por Romanielo (1999), a descoberta da adsorção foi feita por Scheele e Fontana na segunda metade do século XVII, enquanto observavam o comportamento de alguns gases na presença de carvão, porém sua aplicação foi desenvolvida somente na Segunda Guerra Mundial, sendo utilizada nas máscaras de proteção para gases tóxicos que utilizavam o carvão ativo como adsorvente. As primeiras aplicações na indústria visavam a remoção de componentes orgânicos da água e de sulfeto de hidrogênio e mercaptanas do gás natural. Ainda assim, a aplicação da adsorção como uma técnica de separação de misturas veio a ocorrer ainda mais tarde, por volta de 1950, aplicada inicialmente na recuperação de hidrocarbonetos aromáticos.

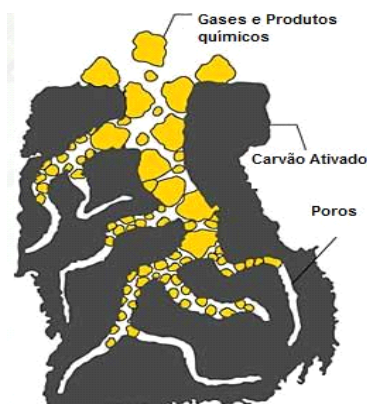


Figura 1 - Carvão ativado adsorve gases e produtos químicos (Fonte: snatural.com, 2019).

Classificação da adsorção

Os processos de separação realizadas pela adsorção podem ser obtidos por três mecanismos diferentes: o mecanismo estérico, de equilíbrio e o cinético. No primeiro, os poros do adsorvente possuem dimensões características permitindo que determinadas moléculas possam entrar, excluindo outras de tamanhos diferentes. Já no mecanismo de equilíbrio a dimensão dos poros permite que moléculas de vários tamanhos possam ser adsorvidos. Há também o mecanismo cinético, que se baseia nas diferentes difusividades das espécies nos poros dos adsorventes (DO, 1998).

Quando as moléculas do adsorvato presentes na fase fluída atingem a superfície do adsorvente, a força residual resultante do equilíbrio das forças de Wan der Walls que agem na superfície da fase sólida, criam um campo de forças que atrai a molécula (HOMEM, 2001).

A adsorção também pode ser classificada quanto a sua intensidade, que pode ser de dois tipos: adsorção física (fisissorção) e adsorção química (quimissorção). Na adsorção física, a ligação do adsorvato à superfície do adsorvente envolve uma interação relativamente fraca que pode ser atribuída às forças de Wan der Waalls. Já a adsorção química, a qual envolve a troca de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente, ocasiona uma reação química. Isso resulta uma nova ligação química, e por isso, bem mais forte que a adsorção física. Uma das principais diferenças entre os dois tipos, é que na adsorção física o processo de recuperação é possível de ser realizado, ou seja, reversível, enquanto que na adsorção química é irreversível (ADAMSON; GAST, 1997).

Isotermas

Uma característica importante de um adsorvente é a quantidade de substância que ele pode acumular. Uma maneira de descrever esse acúmulo é expressar a quantidade de substância adsorvida por quantidade de adsorvente em função da concentração de adsorvato em solução. Essa expressão é denominada isoterma de adsorção (LETTERMAN, 1999).

As isotermas podem apresentar diferentes formas, e fornecem informações importantes sobre o processo. Esses gráficos mostram a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluída e nas partículas adsorventes em determinada temperatura. Geralmente, as isotermas de adsorção são desenvolvidas para avaliar a capacidade do carvão

ativado em adsorver uma determinada molécula. A partir disto, é possível avaliar qual o melhor tipo de carvão ativado ou material a ser utilizado para realizar o processo de separação (CHEREMISINOFF; ELLERBUSCH, 1978; MORENO-CASTILLA, 2004).

O modelo de isoterma linear é caracterizada por se tratar de superfícies homogêneas, e por isso, é menos comum na adsorção com carvão ativado. Já o modelo de Langmuir é mais comumente obtido. O modelo de Freundlich, está entre os mais comuns e é obtido a partir de adsorção em superfícies heterogêneas. As isotermas que representam alta afinidade possuem a característica de ter um aumento inicial muito agudo, seguido de uma pseudo-plataforma. As Sigmoides são obtidas em superfícies homogêneas como carvão grafitico (MORENO-CASTILLA, 2004). Em um sistema líquido, as isotermas relacionam a quantidade de adsorvato adsorvido com a concentração (ALMEIDA, 2016). A IUPAC relata a existência de seis tipos de curvas isotermas, demonstrados na Figura 2:

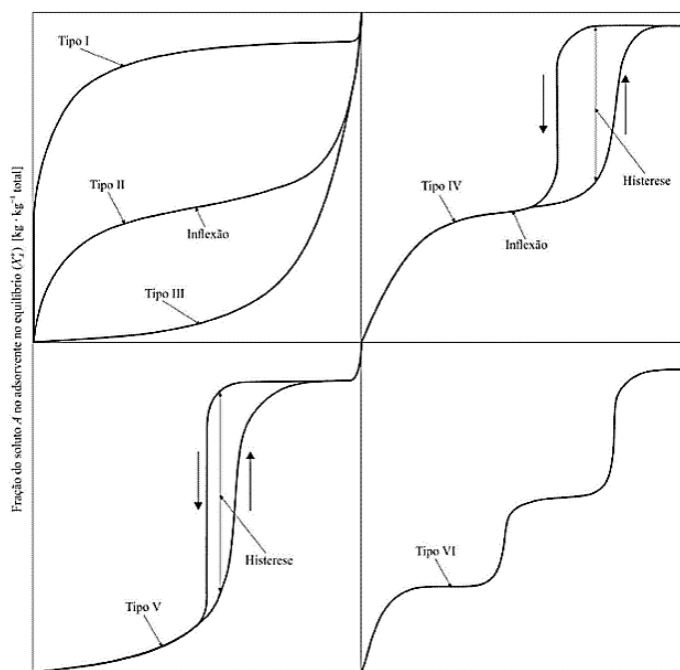


Figura 2 - Tipos de Isotermas IUPAC (Fonte: TADINI *et al.*, 2016).

- Tipo I – indica que a adsorção é em monocamadas, e que o adsorbente possui microporos, ou seja, os poros são menores ou iguais às partículas de adsorvato o que resulta em uma pequena superfície externa (ALMEIDA, 2016).
- Tipo II – demonstra uma adsorção em multicamadas, em que os adsorbentes não apresentam poros ou apresentam macroporos. Esta adsorção é resultante de interações fortes entre o soluto adsorvido e o adsorbente. A primeira inflexão da curva ocorre quando a primeira camada de adsorção é saturada. A partir disso, ocorrem as formações das multicamadas (ALMEIDA, 2016).
- Tipo III – ocorre quando o soluto a ser adsorvido tem baixa afinidade com o adsorbente, o que resultará em interações muito fracas entre adsorbente e adsorvato. Os adsorbentes apresentam macroporos ou não possuem poros. Com tudo ao longo do processo a interação aumenta, devido à retenção do adsorvato no

adsorvente, ou seja, quanto maior a quantidade de soluto adsorvida, maior a interação (TADINI *et al.*, 2016).

- Tipo IV – a adsorção ocorre com histerese, que é a não sobreposição das curvas ou de partes delas. Os adsorventes são constituídos de mesoporos. Através da histerese é possível encontrar o tamanho e o volume de cada material (TADINI *et al.*, 2016).
- Tipo V – aproxima-se da curva IV, porém com interações muito fracas entre o adsorvato e o sólido adsorvente (TADINI *et al.*, 2016).
- Tipo VI – nesta curva a adsorção ocorre a partir de adsorventes não porosos, com superfície quase uniforme (ALMEIDA, 2016).

Ressalta-se que segundo a teoria de Brunauer, as curvas côncavas para baixo são favoráveis à adsorção (TADINI *et al.*, 2016). Há vários modelos para explicar a adsorção, porém para dados experimentais utilizam-se modelos de isotermas simples como de Langmuir e Freundlich (TADINI *et al.*, 2016).

Isoterma de Langmuir

Em 1916, Langmuir expôs um modelo que se adequava melhor à adsorção de monocamada. A isoterma de Langmuir (Figura 3) considera que a energia adsorvativa dos sítios são iguais. A adsorção é reversível, não ocorre interações entre as moléculas de soluto adsorvidas (ALMEIDA, 2016). O modelo de Langmuir é proposto pela Equação 1:

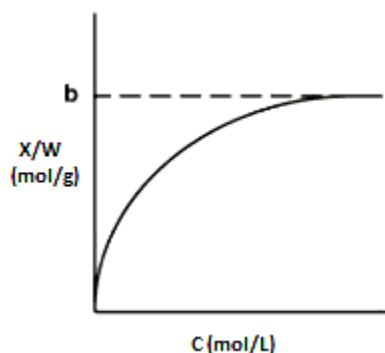


Figura 3 - Isoterma de Langmuir (Fonte: Adaptado de NAKADI, 2011).

$$\frac{X}{W} = \frac{N_m K C}{1 + K C} \quad (1)$$

Onde X é número de moles do soluto dissolvido, W massa do adsorvente, N_m saturação da monocamada, C concentração do adsorvato no equilíbrio e K ($m^3 \cdot kg^{-1}$) é a constante do modelo (ALMEIDA, 2016).

A Equação 1 é linearizada para determinar os valores de N_m e K. A linearização é realizada a partir do método de Lineweaver – Buck, como mostra a Equação 2 (NASCIMENTO *et al.*, 2014):

$$\frac{W}{X} = \frac{1}{N_m K} * \frac{1}{C} + \frac{1}{N_m} \quad (2)$$

Isoterma de Freundlich

O modelo apresentado por Freundlich demonstra adsorção em multicamadas, em sólidos heterogêneos e pode ser utilizado em sistemas não ideais. A isoterma de Freundlich (Figura 4) realiza a distribuição exponencial de diferentes energias de adsorção (NASCIMENTO *et al.*, 2014). A Equação 3 explica o modelo de Freundlich:

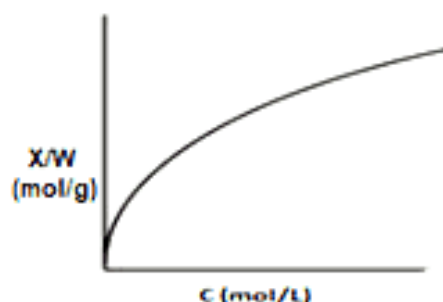


Figura 4 – Isoterma de Freundlich (Fonte: Adaptado de NAKADI, 2011).

$$\frac{W}{X} = K \cdot C^{1/n} \quad (3)$$

Onde X é número de moles do soluto dissolvido, W massa do adsorvente, C é a concentração de equilíbrio do soluto na fase fluida, K (kg.m⁻³)^{-1/n} é a constante do modelo e n é a constante referente a heterogeneidade da superfície do adsorvente, ou seja, indicará a intensidade da adsorção (TADINI *et al.*, 2016).

Para se encontrar as constantes lineariza-se a equação utilizando logaritmo dos dois lados da equação como demonstrado na Equação 4 (NASCIMENTO *et al.*, 2014):

$$\log\left(\frac{W}{X}\right) = \log K + \left(\frac{1}{n}\right) \log C \quad (4)$$

Chumbo

O chumbo é um metal branco azulado, com número atômico 82, pertencente ao 5º período da tabela periódica, grupo do carbono (Grupo 14). Suas propriedades fazem com que ele seja um dos mais importantes metais desde a revolução industrial (ATKINS, 2006).

O chumbo dificilmente é encontrado no seu estado natural, mas sim, em combinações com outros elementos. Os mais importantes são os minérios galena, cerussita, anglesita, piromorfita, vanadinita, crocoíta e a wulfenita. A galena (PbS) é um sulfeto de chumbo (Pb = 86,6% e S = 13,4%). A Galena é um mineral facilmente reconhecível por apresentar clivagem perfeita, alto peso específico, baixa dureza, cor cinzenta e brilho metálico. Normalmente é encontrada em meios rochosos, associada com alguns outros minerais como a esfalerita,

pirita, marcassita, calcopirita, cerusita, dolomita, calcita, quartzo e baritina, entre outras. Um segundo tipo de depósito de galena está associado a rochas calcárias, quer na forma de estrias, preenchendo espaços vazios, quer como depósitos de substituição (DOS SANTOS, 2009).

O minério de chumbo é tratado por ustulação (aquecimento do ar), para separação do enxofre, quando o sulfeto de chumbo se converte, pela volatilização do dióxido de enxofre, em dióxido de chumbo. Pela fusão, o óxido de chumbo é reduzido em alto forno, ao qual se adicionam o coque, um fundente e o óxido de ferro. O produto obtido, chamado chumbo bruto, ou chumbo de obra, é separado dos demais elementos (mate escória) por diferença de densidade dos produtos no cadinho. Em seguida, é submetido à refinação, para remoção das impurezas metálicas, por refinação ou por destilação. O chumbo obtido por esse processo pode apresentar teor de pureza de 99,999% (DOS SANTOS, 2009).

Na atualidade o uso indiscriminado desse mineral tem sido questionado devido aos diversos problemas que pode causar à saúde humana. Ele interfere no funcionamento das membranas celulares e enzimas, forma complexos estáveis com ligantes contendo enxofre, fósforo, nitrogênio ou oxigênio, inibe a ação do cálcio, interage com proteínas, compromete funções respiratórias e circulatórias e pode causar graves danos no sistema nervoso central (MOREIRA; MOREIRA, 2004).

O chumbo é um metal caracterizado pela sua alta ductibilidade e maleabilidade, seu uso mais constante é na forma de chapas, ou, na forma de tubos. Levantamentos de Baird (2002), descrevem que o mesmo tem ampla empregabilidade nas indústrias como nas tubulações, e também em construção civil, mas é utilizado principalmente associado ao estanho, como solda.

O crescimento dos setores industriais e o aumento de suas atividades nas últimas décadas, têm favorecido a contaminação de ambientes aquáticos, decorrente da negligência de algumas indústrias que despejam efluentes contaminados por metais pesados em rios e córregos, realizando ou não tratamentos de remoção de forma adequada. Resíduos de metais pesados, presentes nestes efluentes, contaminam lençóis freáticos e reservatórios de água que abastecem cidades, podendo causar doenças em populações que façam o consumo desta água (FRANCO JR *et al.*, 2012).

Segundo Silva e Amaral (2006), diversos tratamentos podem ser empregados na remoção do chumbo desses efluentes tais como precipitação química, flotação e também a adsorção. Volesky (1986), em seus estudos, destaca que a biossorção pode ser definida como a retenção seletiva de íons metálicos presentes em soluções aquosas em biomassas, sendo um processo passivo, no qual ocorrem interações físico-químicas entre os íons da solução e os grupos funcionais presentes na superfície da biomassa.

Cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar teve como centro de origem a região leste da Indonésia e Nova Guiné e ao longo de muitos séculos, se disseminou para várias ilhas do sul do Oceano Pacífico, aparecendo como planta produtora de açúcar na Índia tropical. No Brasil, o plantio da cana-de-açúcar iniciou-se em São Paulo, no ano de 1522 (DELGADO; AZEREDO, 1977).

A cultura da cana-de-açúcar apresenta grande importância no agronegócio brasileiro, representando a indústria sucroalcooleira cerca de 2% das exportações nacionais, além de reunir 6% dos empregos agroindustriais brasileiros e contribuir de maneira efetiva para o crescimento do mercado interno de bens de consumo (BOLOGNA-CAMPBELL, 2007; UNICA, 2008)

Atualmente o Brasil é o segundo maior produtor mundial de cana-de-açúcar (31,3 milhões de toneladas), sendo ultrapassado apenas pela Índia, que produziu 35,8 milhões de toneladas na safra de 2018/2019. O Brasil ainda é o maior exportador mundial, seguido da Tailândia e Índia (CONAB, 2019).

A cana-de-açúcar é transportada do campo para a indústria e ao chegar à usina, é analisada quanto ao teor de sacarose e segue para o processamento. Algumas usinas fazem uso de um sistema de lavagem da cana antes da moagem, outras não (TFOUNI, 2005). A recepção da cana é realizada em mesas laterais de alimentação da esteira, na qual é lavada e, por meio de uma esteira metálica, passa para a fase de preparo. O preparo consiste em picar e desintegrar a cana, rompendo as células que contêm o caldo rico em açúcar. Essa operação facilita a extração do caldo pela moagem, aumentando a capacidade das moendas e produzindo um bagaço de maior aceitação à embebição. Para o preparo da cana pode ser utilizado um conjunto de facas rotativas ou um desfibrador, ou ambos trabalhando em conjunto. Ao fim do preparo, a cana vai para as moendas, onde é extraído o caldo e ao final do processo o que sobra de resíduo sólido é o bagaço. (TFOUNI, 2005; UNICA, 2008).

Em média, são gerados 280 kg de bagaço para cada tonelada de cana de açúcar (CONAB, 2019). O bagaço é o resíduo sólido fibroso que sobra do processo de moagem, e esse resíduo agrícola representa uma fonte abundante, barata e prontamente disponível de biomassa.

A composição química do bagaço varia de acordo com diversos fatores, como o tipo de cana, tipo de solo, as técnicas de colheita e manuseio. Ao sair ao final do processo de moagem da cana, o bagaço tem umidade média de 50%, 46% de fibra e o restante são de impurezas e sólidos solúveis. (SILVA *et al.*, 2007). A Tabela 1 apresenta as composições química, físico-química e da fibra do bagaço.

Tabela 1 - Composição química e propriedades do bagaço de cana de açúcar.

Composição Química Média	(%)
Carbono	39,7-49
Oxigênio	40-46
Hidrogênio	5,5-7,4
Nitrogênio e Cinzas	0-0,3
Propriedades Físico-Químicas	(%)
Umidade	50
Fibra	46
Brix	2
Impurezas minerais	2
Fibra do bagaço da cana-de-açúcar	(%)
Celulose	26,6-54,3
Hemicelulose	14,3-24,4
Lignina	22,7-29-7

Fonte: Adaptado de SILVA *et al.*, 2007.

O maior problema que esse setor encontra é o destino final desse material, que, em grande quantidade não possui local específico para ser descartado, o que leva diversos países, inclusive o Brasil, a realizarem pesquisas sobre a utilização desse resíduo como matéria-prima alternativa nos diversos setores industriais, além de preservar o meio ambiente.

Bioadsorventes na adsorção de chumbo

Atualmente a maioria dos processos envolvendo adsorção de chumbo e outros metais pesados são realizados a partir de carvão ativado, que é um adsorvente caro, o que acaba aumentando os custos do processo. Por esse motivo, é possível verificar a existência de pesquisas que visam encontrar adsorventes eficientes e de baixo custo. Um exemplo é a pesquisa realizada na Faculdade de Engenharia Química de Uberlândia (MG) que mostra que as cascas de laranja e melancia utilizadas como bioadsorventes apresentaram resultados animadores na adsorção de chumbo (FRANCO JR *et al.*, 2012). Outras pesquisas recentes mostram que a adsorção de chumbo utilizando bagaço de cana de açúcar a 30°C apresentou bons resultados e quanto aos parâmetros termodinâmicos o processo classifica-se como exotérmico e ocorre espontaneamente. Com isso, a utilização do bagaço da cana-de-açúcar (que muitas vezes é visto como resíduo não aproveitado pela indústria) como adsorvente se mostra interessante do ponto de vista econômico e ambiental (PAZ *et al.*, 2015), e, portanto, será alvo de estudo deste trabalho.

Neste contexto, este trabalho de graduação objetivou o estudo do comportamento e da eficiência da adsorção de chumbo em meio líquido, a partir da utilização de bagaço de cana-de-açúcar ativado.

METODOLOGIA

A metodologia deste trabalho consistiu basicamente na preparação e ativação do bagaço de cana-de-açúcar, caracterização do material obtido e o processo de adsorção. Os detalhes de cada etapa estão apresentados neste capítulo.

Preparação do Bagaço de Cana-de-Açúcar

O bagaço da cana foi lavado com água corrente para a retirada de possíveis resíduos, como madeira, palha e areia e assim não causar interferência nos resultados.

Após a lavagem o bagaço foi levado à estufa a 70°C por aproximadamente 10 horas. Após esta etapa, o bagaço foi moído em um liquidificador da marca Philco de 900W para se obter grânulos menores.

Classificação granulométrica

Após ser moído o bagaço da cana foi peneirado utilizando-se um conjunto de peneiras do tipo Tyler de malhas para obter partículas com o diâmetro desejado. Foram utilizadas peneiras com malha de 48 e 100 mesh.

Ativação Química

Realizada a classificação granulométrica, os dois tamanhos de partículas do bagaço de cana foram submetidos a um tratamento químico a fim de ativá-lo e melhorar suas

propriedades como adsorvente. O tratamento foi realizado com dois ácidos diferentes a fim de se verificar qual apresentava melhor ativação dos sítios da cana. Foram utilizados o ácido sulfúrico, P.A – A.C.S., e o ácido clorídrico, P.A – A.C.S. ambos da marca Êxodo Científica. Foram preparadas soluções de 1 mol/L e então o bagaço de cana foi imerso em solução por 24 horas. Após o término do tratamento químico, realizou-se a filtração do bagaço num sistema de filtração a vácuo para remover o ácido, e o mesmo foi lavado com água destilada até estabilizar seu pH e depois secado em estufa à 70°C por 10 horas.

Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura

Foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura (MEV) da Phenon World, modelo Pro X, com configuração de alta tensão de aceleração (15kV) para analisar a estrutura do bagaço da cana de açúcar, antes e após a ativação. A aumento foi de 1000 a 3500 vezes, dependendo do material analisado.

Isotermas

Para realizar o estudo das isotermas, foi preparada uma solução de 50 mg/L de cloreto de chumbo ($PbCl_2$) P.A – A.C.S da marca Êxodo Científica. Para cada amostragem, fixou-se o volume de 200 mL de solução e variaram-se as massas de bagaço cana em 10, 8, 6, 4, 2 e 1g. As amostras foram colocadas em agitação magnética em um agitador da marca Kasvi constante por 1 hora em temperatura ambiente.

Ao término do tempo de contato, as amostras foram filtradas através de um funil com papel de filtro. Por fim, as amostras foram analisadas no Raio-X da Vortex, modelo SEA 1200VX, a fim de se confirmar o processo de adsorção. Após obtenção das isotermas, elas foram comparadas com as isotermas teóricas. Em seguida, os resultados foram linearizados nos modelos de Langmuir e Freundlich conforme equações 2 e 4, respectivamente. Com a linearização de Langmuir determinou-se o valor de N_m que representa o coeficiente linear da reta e K a partir do coeficiente angular. Com a linearização de Freundlich, determinou-se o K , que representa o coeficiente linear e n , que representa o coeficiente angular.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise Granulométrica

Através da análise granulométrica obtiveram-se partículas de 100 e 48 mesh conforme Figura 5, a fim de se avaliar se o tamanho da mesma influencia na eficiência do processo de adsorção.



Figura 5 – Análise granulométrica. a) 48 mesh e b) 100 mesh (Fonte: Próprio autor).

Observa-se que a amostra com Mesh de 48, apresenta maior granulometria que a amostra de 100 Mesh. No primeiro, as partículas são visivelmente alongadas, enquanto nas partículas de 100 Mesh, elas são com aspectos mais uniformes. As partículas obtidas na peneira de 48 Mesh possuem diâmetro superior a 0,3 mm, enquanto as partículas obtidas na peneira de 100 Mesh, diâmetro entre 0,15 e 0,3 mm, diâmetro médio de 0,225 mm.

MEV

Uma amostra do bagaço de cana de açúcar previamente lavada, seca e moída foi analisada no MEV antes e depois do tratamento químico. Antes do tratamento, observou-se que o material apresenta superfície porosa com poros com diâmetro de 2,04 μ m aproximadamente, como mostra a Figura 6.

Após a ativação química com HCl, analisou-se o bagaço de cana de açúcar em MEV e pode-se observar um aumento no tamanho dos poros das amostras. Observaram-se poros com diâmetro de 3,68 μ m aproximadamente. Não foram observadas mudanças quanto à estrutura, como pode-se observar na Figura 7.

Com a análise do MEV após a ativação do bagaço da cana com o ácido Sulfúrico, notou-se que o tamanho do poro aumentou menos do que o obtido com a ativação com ácido clorídrico. Entretanto, observa-se que com este ácido, houve destruição da fibra da cana, conforme pode-se observar na Figura 8.

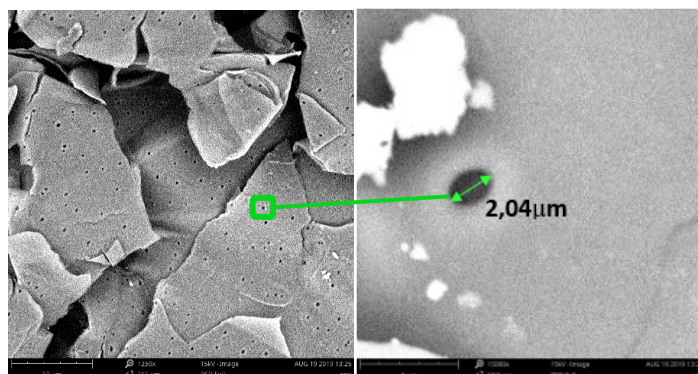


Figura 6 – MEV: Material apresenta superfície porosa antes do tratamento. Em destaque o tamanho do poro (Fonte: Próprio autor).

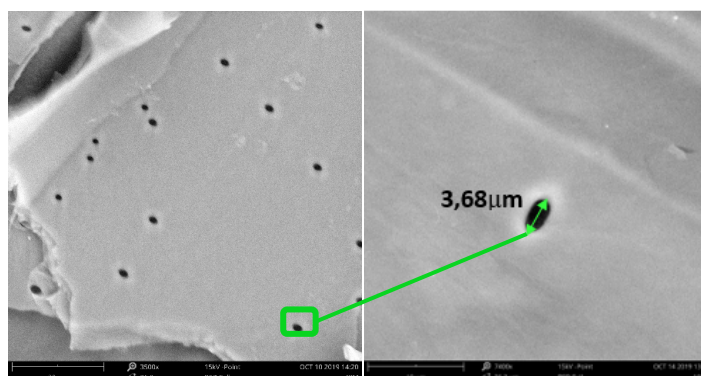


Figura 7 – MEV: Bagaço da cana após tratamento com ácido clorídrico. Em destaque o tamanho do poro após o tratamento (Fonte: Próprio autor).

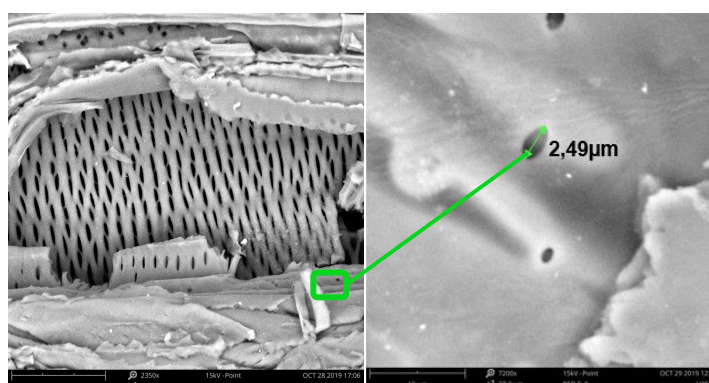


Figura 8 – MEV: Bagaço da cana após tratamento com ácido sulfúrico. Em destaque o tamanho do poro após o tratamento (Fonte: Próprio autor).

Teste inicial de adsorção

Após a análise no MEV realizou-se o processo de adsorção com seis diferentes amostras: ativação em HCl, ativação em H₂SO₄ e sem ativação, e em cada uma, os dois tamanhos separados. Os dados obtidos estão apresentados na Figura 9.

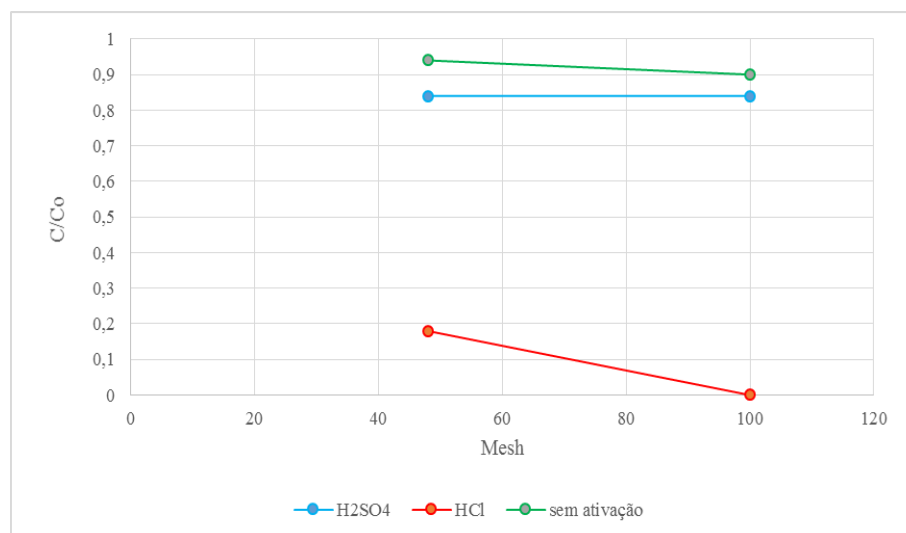


Figura 9 - Porcentagem de chumbo na solução final após a adsorção para o bagaço de cana ativado com HCl, H₂SO₄ e sem ativação para dois tamanhos de partículas (Fonte: Próprio autor).

Observou-se que mesmo sem a ativação, o chumbo é adsorvido no material. A porcentagem de adsorção é bem pequena, menor que 5% para as partículas maiores e menor de 10% para as partículas menores. Com a ativação com H₂SO₄, o tamanho da partícula não influenciou a adsorção, e ela foi maior que a adsorção sem ativação. Entretanto, os valores foram baixos, em torno de 18%. Quando o teste foi realizado com o bagaço de cana ativado com o HCl, a adsorção foi muito alta, 82 % para as partículas maiores e 100 % para as partículas menores. Isso nos permite concluir que a ativação é importante na adsorção do chumbo. Mesmo com a estrutura degradadas, o material ativado com H₂SO₄ conseguiu adsorver o chumbo. Outro fator importante é que o material íntegro e ativado com HCl é bastante promissor para adsorção de chumbo.

Devido a esse comportamento, escolheu-se realizar as isotermas apenas com o material ativado com HCl.

Isotermas

Para determinar a influência do tamanho da partícula, foram construídas as Isotermas para os dois tamanhos, 48 e 100 mesh a partir dos dados obtidos, como mostra a Figura 10.

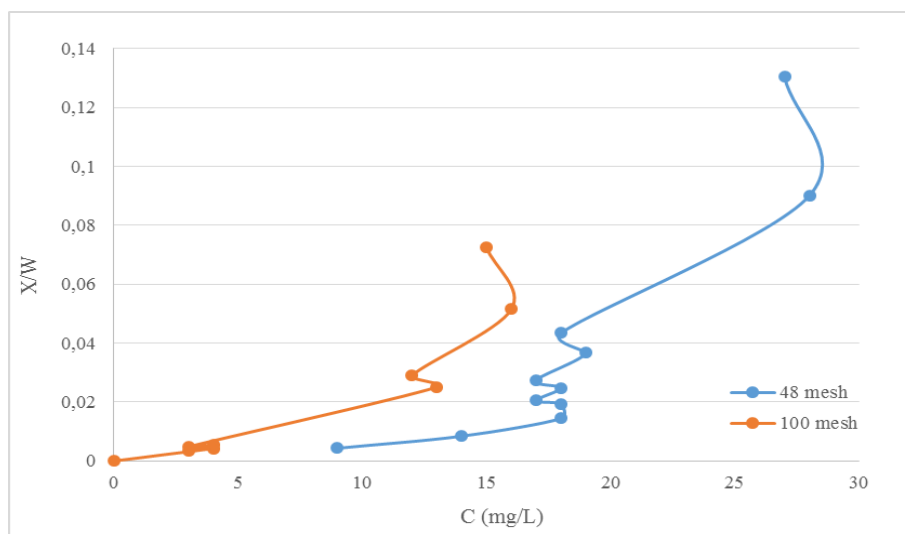


Figura 10 – Isoterma, influência do tamanho da partícula (Fonte: Próprio autor).

A partir da característica das curvas obtidas, pode-se observar um gráfico com comportamento desfavorável nos dois tipos de tamanhos analisados. Segundo a IUPAC as Isotermas obtidas assemelham-se ao Tipo III, como mostra a Figura 2. Este tipo de isoterma significa que o soluto adsorvido, o chumbo, apresenta baixa afinidade com o adsorvente, ou seja, a interação entre eles é fraca, pois ocorre interação física entre os mesmos.

Observa-se que a quantidade de chumbo presente na solução após adsorção com as menores partículas é menor, o que indica que quanto maior a área superficial, maior é a adsorção, devido à maior superfície de contato. A partir de 6 g de material adsorvente, houve a completa adsorção de chumbo.

Determinação das constantes de Adsorção

Através da linearização dos modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich determinou-se suas constantes através das retas ajustada para os dois tamanhos de partículas, conforme a Figura 11. A partir da análise dos gráficos determinaram-se os valores das constantes de cada modelo, para verificação capacidade adsortiva do bagaço de cana de açúcar, conforme a Tabela 2.

Segundo Almeida (2016) para o modelo de Langmuir a constante N_m representa a saturação da monocamada de adsorção, portanto quanto maior o valor de N_m , melhor será a adsorção. A partir dos resultados obtidos e mostrados na Tabela 2 é possível verificar que este valor foi negativo para ambos os tamanhos de partículas, isso significa que a capacidade adsortiva de ambos foi baixa.

Conforme Nascimento *et al.* (2014) para o modelo de Freundlich, para uma adsorção ser considerada favorável os valores de n devem estar na faixa $1 < n < 10$. Observou-se na Tabela 2 que o valor de n é inferior a 1, o que a torna desfavorável a este modelo.

Portanto, como pode ser visto a partir do gráfico das isotermas, a curva se adapta ao tipo III onde há pouca interação entre adsorvente e adsorvato. Isso se confirma com os valores obtidos na Tabela 2, mostrando que o bagaço da cana de açúcar possui baixa afinidade com o Cloreto de Chumbo, isto é, a remoção deste é fácil, mas também deve-se controlar o tempo de contato com a solução para não ocorrer a dessorção do mesmo.

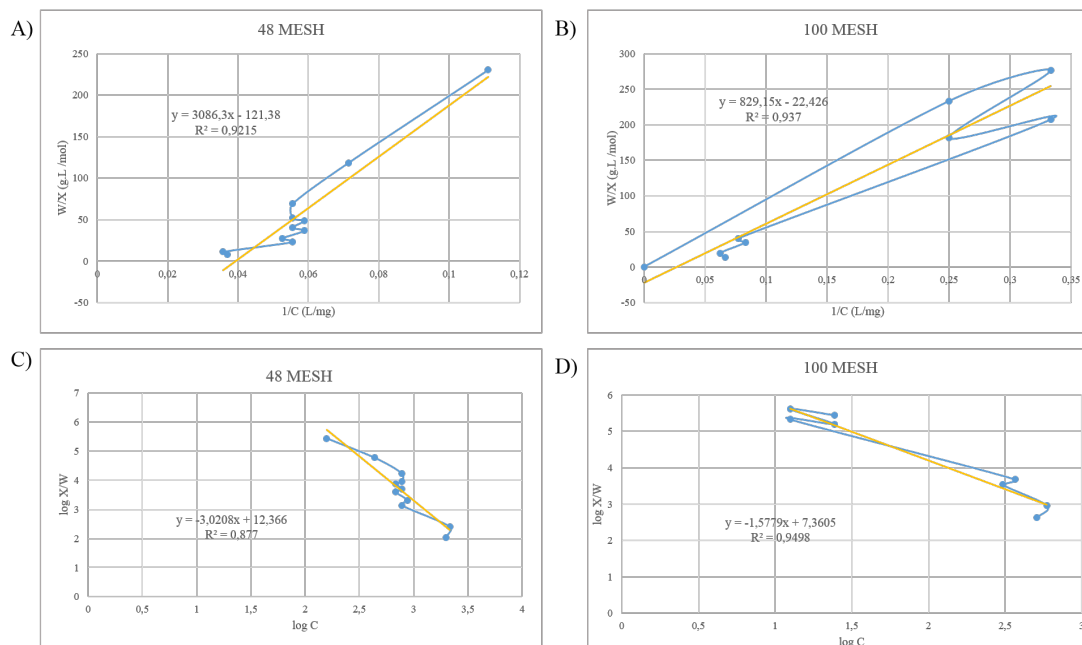


Figura 11 – A) Linearização Isoterma de Langmuir (48 mesh); B) Linearização Isoterma de Langmuir (100 mesh); C) Linearização Isoterma de Freundlich (48 mesh); D) Linearização Isoterma de Freundlich (100 mesh) (Fonte: Próprio autor).

Tabela 2 - Constantes dos modelos de Langmuir e Freundlich.

Mesh	Constantes de Langmuir			Constantes de Freundlich		
	N_m (mol/g)	K (L/mol)	R^2	N	K (L/mol)	R^2
48	-0,0082	-0,0393	0,921	-0,3310	2,32E+1	0,877
100	-0,0445	-0,0270	0,942	-0,6337	2,29E+0	0,949
			7		7	8

Fonte: Próprio autor.

Após a realização da determinação das constantes através do método de linearização, utilizou-se também o software Solver® (Figura 12) a fim de se obter um resultado ainda mais preciso, tendo em vista que este software utiliza o método de erro mínimo.

A partir dos dados obtidos no solver pôde-se obter as constantes dos modelos como mostra a Tabela 3 abaixo.

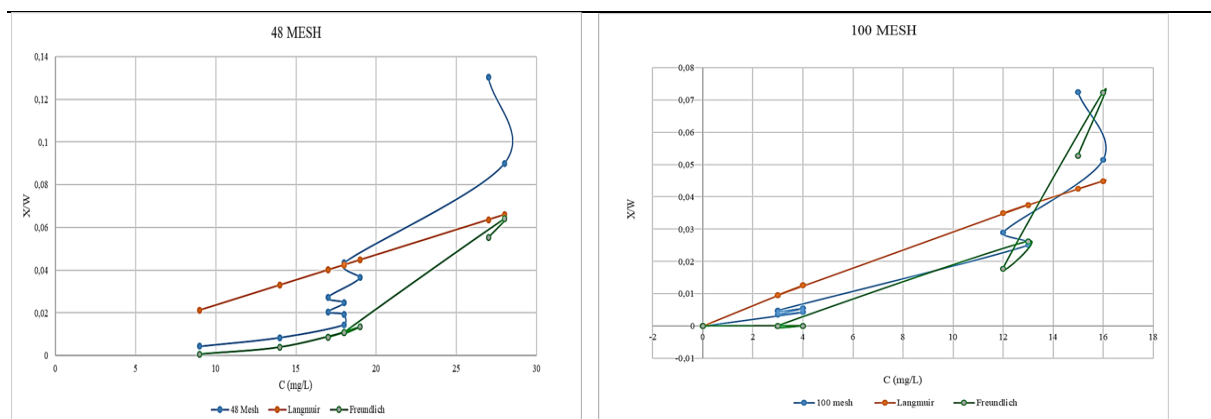


Figura 12 – Isotermas obtidas a partir do Solver (Fonte: Próprio autor).

Tabela 3 - Constantes dos modelos de Langmuir e Freundlich, obtidas através do solver.

Mesh	Constantes de Langmuir		Constantes de Freundlich	
	Nm (mol/g)	K (L/mol)	N	K (L/mol)
48	30,1997	7,826E-05	0,2486	9,665E-08
100	0,3	0,011	0,205	9,665E-08

Fonte: Próprio autor.

Através da análise dos gráficos é possível observar que em ambos os tamanhos de partículas a isoterma de Langmuir possui um comportamento linear, não se assemelhando às isotermas obtidas no estudo. Já o modelo de Freundlich se assemelha mais aos resultados obtidos neste estudo, confirmando ser uma isoterma do tipo III, e sua baixa intensidade de adsorção pode ser confirmada através da constante N apresentada na Tabela 3, onde o mesmo apresentou valores abaixo da faixa esperada que é $1 < n < 10$.

CONCLUSÃO

No presente trabalho avaliou-se o potencial do bagaço de cana-de-açúcar como adsorvente, onde com as obtenções das isotermas, variou-se primeiramente o tratamento químico para a ativação da cana.

Foi identificado que o ácido sulfúrico destruiu a estrutura do bagaço de cana, o que colaborou com o fato de sua adsorção ter sido muito baixa. Já a ativação do bagaço de cana com ácido clorídrico aumentou a estrutura dos poros sem destruir a estrutura, além de ativar os sítios, o que promoveu grande adsorção do chumbo neste material.

A influência do tamanho da partícula mostrou que uma mesma quantidade de adsorvente contribuiu para uma menor concentração de chumbo no meio, o que indica que sua eficiência foi maior. Isso é devido à maior área de contato disponível.

Na aplicação do modelo, o de Freundlich foi o que mais se aproximou dos dados experimentais. Os cálculos das constantes mostraram há baixa interação entre a cana e o metal, o que promove fácil dessorção e recuperação do material.

O bagaço da cana-de-açúcar ativado com ácido clorídrico promoveu remoção total do chumbo na solução, o que indica que é eficiente ao processo.

REFERÊNCIAS

ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. *Physical Chemistry of Surfaces*. New York: Wiley, 1997. Disponível em: <<https://pt.scribd.com/doc/187919358/Arthur-W-Adamson-Physical-Chemistry-of-Surfaces-6th-Edition>> Acesso em: 14 maio 2019.

ALMEIDA, T. S. **Remoção de Azul de Metileno Utilizando um Compósito Magnético**. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais). Rio de Janeiro, 2016. Disponível em: <www.ime.eb.mil.br/arquivos/teses/se4/cm/Dissertacao_Thais_Sousa_Almeida.pdf>. Acesso em: 19 outubro 2019.

ATKINS, P.; JONES, L. (2006), **Princípios de Química**: Questionando a vida moderna e o meio ambiente. 5. Ed. Porto Alegre: Bookman. E-book Disponível em: <<https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788540700543/cfi/1!/4/4@0.00:0.00>> Acesso em: 13 maio 2019.

BAIRD, C.; **Química ambiental**. 4. ed. Porto Alegre: Editora Bookman, 2011. E-book Disponível em: <<https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788577808519/cfi/0!/4/4@0.00:0.00>> Acesso em: 01 dezembro 2019.

BOLOGNA-CAMPBELL, I. **Balanço de nitrogênio e enxofre no sistema solocana-de-açúcar no ciclo de cana-planta**. 112 p. Tese (Doutorado em Agronomia - Solos e Nutrição de Plantas), Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2007. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/11/11140/tde-12042007-162640/pt-br.php>> Acesso em: 10 maio 2019.

CHEREMISINOFF, P.N., ELLERBUSCH, F. **Carbon Adsorption Handbook**. Ann Arbor Science 1 Ed, 1978. E-book Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/ahch.19830110106>>. Acesso em: 01 dezembro 2019.

CONAB. **Cana-de-açúcar análise mensal**. Disponível em: <<https://www.conab.gov.br/info-agro/analises-do-mercado-agropecuário-e-extrativista/analises-do-mercado/historico-mensal-de-cana-de-acucar/item/11245-cana-de-acucar-analise-mensal-marco-abril-2019>>. Acesso em: 11 maio 2019.

DELGADO, A. A.; AZEREDO CÉSAR, M. A. **Elementos de tecnologia e engenharia do açúcar de cana**. Vol. II. Piracicaba: Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 1977. Disponível em: <<https://pt.scribd.com/document/72178570/Elementos-de-Tecnologia-e-Engenharia-do-Acucar-de-Cana-Vol-1>>. Acesso em: 01 dezembro 2019.

DO, D. D. **Adsorption analysis: equilibria and Kinetics**. London: Imperial College Press, 1998. Disponível em: <https://scholar.google.com/scholar_lookup?title=Adsorption%20analysis%3A%20equilibria%20and%20kinetics&author=D.D.%20Do&publication_year=1998> Acesso em: 01 dezembro 2019.

DOS SANTOS, J.F. **Desenvolvimento de estudos para elaboração do plano duodecenal (2010 – 2030) de geologia, mineração e transformação mineral, ministério de minas e**

energia – MME. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/documents/1138775/1256652/P53_RT79_Analise_Sxntese_da_Transformaxo_Mineral_no_Paxs.pdf/90464f97-1fe0-4833-9363-e1fd41c147a4>. Acesso em: 01 dezembro 2019.

FRANCO JR, M. R.; DE ALMEIDA, J. S. M.; ROCHA, N. R. A. F; ROSSI, A.S., 2012. **Redução do teor de prata de e chumbo de águas contaminadas através do uso de material adsorvente.** Faculdade de Engenharia Química – UFU – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – Uberlândia MG. Disponível em: <<http://sistemas.ib.unicamp.br/be310/nova/index.php/be310/article/view/305>>. Acesso em: 16 maio 2019.

GUERASIMOV, Y. A., Dreving, V. Eriomin, E., Kiseliyov, A., Lebedev, V., Panchenkov, G., Shliguin, A. (1977) **Curso de Química Física.** 2ª Edição, Moscou: Editorial Mir, V. 1, Capítulo XVI. E-book Disponível em: <<https://biblioteca.epn.edu.ec/cgi-bin/koha/opac-search.pl?q=Provider:Editorial%20Mir%20Mosc%C3%BA%2C%20%22>>. Acesso em: 16 maio 2019.

HOMEM, E. **Remoção de chumbo, níquel e zinco em zeólita utilizando sistema de leito fluidizado.** Dissertação de mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, 2001. Disponível em: <http://repositorio.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/266716/1/Homem_EduardoMachado_M.pdf>. Acesso em: 14 maio 2019.

LETTERMAN, D., 1999. **Water quality and treatment: a handbook of community water supplies, 5 Ed.** New York: McGraw-Hill: American Water Works Association. Disponível em: <https://www.academia.edu/26559810/WATER_QUALITY_AND_TREATMENT_A_Handbook_of_Community_Water_Supplies_American_Water_Works_Association>. Acesso em: 14 maio 2019.

MARABEZI, K (2009). **Estudo sistemático das reações envolvidas na determinação dos teores de lignina e holocelulose em amostras de Bagaço e Palha de cana-de-açúcar.** Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75131/tde-07102009100309/publico/KarenMarabezi.pdf>> Acesso em: 24 maio 2019.

MOREIRA F.R., MOREIRA J.C. **Os efeitos do chumbo sobre o organismo humano e seu significado para a saúde.** Rev Panam Salud Publica. 2004; 15(2):119–29. E-book Disponível em: <<http://iris.paho.org/xmlui/handle/123456789/8251>>. Acesso em: 13 maio 2019.

MORENO-CASTILLA, C. et al. **Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials,** v.42, p.83-94, 2004. E-book Disponível em: <[https://www.scirp.org/\(S\(vtj3fa45qm1ean45vvffcz55\)\)/reference/ReferencesPapers.aspx?ReferenceID=1992108](https://www.scirp.org/(S(vtj3fa45qm1ean45vvffcz55))/reference/ReferencesPapers.aspx?ReferenceID=1992108)>. Acesso em: 25 maio 2019

NAKADI, F. V. **Estudo da Biodisponibilidade, Mobilidade e Distribuição de Chumbo e Cádmio em Solos, por ET AAS – SP.** 2011. Dissertação (Mestrado em Química) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP. Ribeirão Preto, 2011.



<http://ensaios.usf.edu.br>

Disponível em: <file:///C:/Users/Usuario/Downloads/NakadiFV_dissertacao%20(1).pdf>.
Acesso em: 19 outubro 2019.

NASCIMENTO, R. F. et al. **Adsorção: Aspectos Teóricos e Aplicações Ambientais**. Fortaleza, CE. UFC. 2014; 30,35p.

PAZ, J. E. M, SANTOS, A. C. S, ESPÍNOLA, L. M. L. B, CURBELO, F. D. S., GARNICA, A. I. C. **Estudo da adsorção de chumbo como utilizando como adsorvente bagaço de cana-de-açúcar ativado**. Disponível em: <<http://www2.ifrn.edu.br/ojs/index.php/HOLOS/article/download/7544/pdf>>. Acesso em: 13 maio 2019.

REED, B. E.; ROBERTSON J.; JAMIL, M. – **Regeneration of Granular Activated Carbon (GAC) Columns used for removal of lead**, Journal of Environmental Engineering, pp653-661, September 1995.

ROMANIELO, L.L. **Modelagem Matemática e Termodinâmica da Adsorção de Gases Multicomponente**. Campinas, Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP, Tese de Doutorado, 1999. Disponível em: <http://repositorio.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/267337/1/Romanielo_LucienneLobato_D.pdf>. Acesso em: 14 maio 2019.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption & Adsorption Process**. New York, John Wiley & Sons, 1984. E-book Disponível em: <[https://www.scirp.org/\(S\(i43dyn45teexjx455qlt3d2q\)\)/reference/ReferencesPapers.aspx?ReferenceID=907224](https://www.scirp.org/(S(i43dyn45teexjx455qlt3d2q))/reference/ReferencesPapers.aspx?ReferenceID=907224)>. Acesso em: 12 maio 2019.

SILVA, F. R. A., AMARAL, S. P. **Utilização de argilominerais na remoção de Pb (II) em tratamento de efluentes**. 2006. XIII SIMPEP– Bauru. Disponível em: <http://www.simpep.feb.unesp.br/anais/anais_13/artigos/298.pdf>. Acesso em: 27 maio 2019.

SILVA, V. L. M. M.; GOMES, W. C. ; ALSINA, O. L. S. **Utilização do bagaço de cana de açúcar como biomassa adsorvente na adsorção de poluentes orgânicos**. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, vol 1, p. 2732, 2007. Disponível em: <http://www.tede.ufop.br/tde_arquivos/10/TDE-2012-04-24T112716Z-804/Publico/DEAMB%20-%20Diss%20-%20Patricia%20Aparecida%20de%20Assis.pdf>. Acesso em: 13 abril 2019.

SNATURAL, Filtros e Filtração de Água. Disponível em: <<http://www.snatural.com.br/filtro-agua-carvao-ativado/>>. Acesso em: 20 de maio 2019.

TADINI, C. et al. **Operações Unitárias na Indústria de Alimentos**. Rio de Janeiro, RJ. LTC. 2016; v.2. 23c.

TFOUNI, S. A. V. **Estudo do efeito do processamento na contaminação de cana de açúcar e derivados por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos**. 113 p. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005. Disponível em: <http://repositorio.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/254996/1/Tfouni_SilviaAmeliaVerdiani_D.pdf>. Acesso em: 27 abril 2019.



<http://ensaios.usf.edu.br>

UNICA – **União da Agroindústria Canavieira de São Paulo**. Disponível em: <<http://www.unica.com.br/documentos/>>. Acesso em: 11 maio 2019.

VOLESKY, B. **Biotechnology and Bioengineering** Symp.16: 121, 1986. E-book Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=rJNA8ByJbHMC&pg=PA547&lpg=PA547&dq=VOLESKY,+B.+Biotechnology+and+Bioengineering+Symp.16:+121,+1986.&source=bl&ots=sBxVIgthTA&sig=ACfU3U2WYUQM9y4hKzCmI6x_mKnhbNFWg&hl=pt-BR&sa=X&ved=2ahUKEwiZt_2M4KjmAhWVH7kGHTPmCRQQ6AEwBHoECAkQAQ#v=onepage&q=VOLESKY%2C%20B.%20Biotechnology%20and%20Bioengineering%20Symp.16%3A%20121%2C%201986.&f=false>. Acesso em: 20 abril 2019.

Publicado em 29/10/2020