

BIOSSORÇÃO DE CRÔMIO HEXAVALENTE POR PALHA DA CANA-DE-AÇÚCAR *IN NATURA*: ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Luciana Maria Saran¹

Caio Ribeiro Salata²

Talita Sara Vicentini³

Química Ambiental

Resumo

Um dos aspectos relevantes para a implementação de processos de biossorção no tratamento de efluentes, está relacionado à realização de estudos de equilíbrio, dos quais isotermas de adsorção são obtidas por meio da análise da adição de certa quantidade do biossorvente, em volume conhecido de solução, contendo diferentes concentrações iniciais do analito. Objetiva-se com este trabalho avaliar qual dos dois modelos de isoterma, de Langmuir ou Freundlich, melhor representa a biossorção do Cr(VI) empregando-se palha da cana-de-açúcar como biossorvente. Assim, os modelos de isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich foram aplicados aos resultados de ensaios realizados com solução de Cr(VI), no intervalo de concentração inicial desta espécie química, de 10 a 500 mg L⁻¹; em pH inicial = 2,00; a 30 °C; 5,0 g L⁻¹ do biossorvente (palha da cana-de-açúcar *in natura*, PCAN) e 150 min de contato Cr(VI)-biossorvente. A capacidade máxima de adsorção (q_m) da PCAN e a constante de Langmuir (K_L) resultaram em 11,0619 mg g⁻¹ e $8,29 \times 10^{-3}$ L mg⁻¹, respectivamente. Com relação aos parâmetros relacionados ao modelo de Freundlich, a constante de Freundlich (K_F) corresponde a 0,29826 L mg⁻¹ e a intensidade da adsorção (n) corresponde a 1,68322 mg g⁻¹ sinalizando que a adsorção do Cr(VI) pela PCAN é um processo favorável, visto que $1 < n < 10$. Concluiu-se que o modelo de Freundlich ($R^2 = 0,8099$) comparado ao de Langmuir ($R^2 = 0,5271$) é o que melhor representa o processo de biossorção do Cr(VI) pela palha da cana-de-açúcar *in natura*.

Palavras-chave: Resíduo agroindustrial; Adsorção; Recuperação; Metal potencialmente tóxico; Metal pesado.

¹Profa. Dra., Universidade Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias (FCAV), Departamento de Tecnologia, lm.saran@unesp.br.

²Graduando em Engenharia Agrônoma, Universidade Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias (FCAV), Departamento de Tecnologia, caio-salata@hotmail.com.

³Graduanda em Licenciatura em Ciências Biológicas, Universidade Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias (FCAV), Departamento de Tecnologia, talita.vicentini@hotmail.com.

INTRODUÇÃO

Os efluentes de indústrias que usam crômio, geralmente o contêm no estado hexavalente, Cr(VI), e sua descarga, sem tratamento prévio adequado, introduz elevadas concentrações de Cr(VI) em águas superficiais e subterrâneas na vizinhança de unidades industriais (CHANDRA; KULSHRESHTHA, 2004). Tradicionalmente, a remoção de íons metálicos potencialmente tóxicos presentes em resíduos líquidos é realizada pela precipitação destes íons, mas visando diminuir a utilização de produtos químicos, também se tem empregado carvão ativado, graças ao seu potencial de adsorção. Porém, o elevado custo deste biomaterial torna esta prática onerosa (DEMIRBAS, 2008).

Entre os materiais biológicos utilizados para a remoção de íons metálicos potencialmente tóxicos de solução, tem-se os resíduos agroindustriais, como talos de uva, casca de banana, casca de laranja, bagaço de cana-de-açúcar, casca de amendoim, sabugo de milho e diversos outros, variando conforme a principal cultura agroindustrial presente na região onde os estudos de biossorção são desenvolvidos (SUD et al., 2008). Um dos aspectos relevantes para a implementação de processos de biossorção no tratamento de efluentes, está relacionado à realização de estudos de equilíbrio, dos quais isotermas de adsorção são obtidas por meio da análise da adição de certa quantidade do biossorvente, em volume conhecido de solução, contendo diferentes concentrações iniciais do analito. Várias equações matemáticas têm sido utilizadas para a modelagem de processos de biossorção, sendo os modelos de Langmuir e Freundlich os mais usados (MÓDENES et al., 2009). Tais modelos são frequentemente utilizados para descrever a adsorção de íons metálicos por diferentes adsorventes (SUD et al., 2008).

Considerando o exposto, objetiva-se com este trabalho avaliar qual dos dois modelos de isoterma, de Langmuir ou Freundlich, melhor representa a biossorção do Cr(VI) empregando-se palha da cana-de-açúcar como biossorvente.

METODOLOGIA

A palha da cana-de-açúcar *in natura* (PCAN) foi preparada mergulhando-se a palha crua, doada por indústria sucroenergética situada próxima ao município de Jaboticabal, no estado de São Paulo, em água deionizada por 48 h trocando-se a água a cada 12 h. Após este período, descartaram-se as águas do processo de lavagem e apertou-se manualmente a palha lavada visando à remoção da máxima quantidade possível da

água retida pela mesma. A secagem desse material foi realizada a 60 °C, em estufa com circulação de ar, até massa constante. A biomassa seca foi moída e peneirada para obtenção de partículas com diâmetro (d): $0,5 \text{ mm} < d \leq 1 \text{ mm}$.

Ensaio de biossorção, foram realizados em triplicata e batelada, a 30 °C, com agitação constante (150 rpm) e em frascos de erlenmeyer contendo 50,00 mL de solução nas seguintes concentrações iniciais de Cr(VI), 10, 20, 40, 60, 100, 200, 300 e 500 mg L⁻¹; pH inicial igual a 2,00; dose de PCAN correspondente a 5,0 g L⁻¹ e 150 min de contato entre biossorvente e Cr(VI). Ao final dos mesmos, as misturas foram centrifugadas a 8.000 rpm, durante 15 min, visando separar a PCAN da fase líquida, que posteriormente foi filtrada em lã de vidro, para remoção de partículas finas do biossorvente que permaneceram em suspensão. No filtrado foram determinadas: (i) a concentração do cromo total, [Cr(VI) + Cr(III)], remanescente por espectroscopia de absorção atômica com chama de ar-acetileno e (ii) a concentração do cromo hexavalente remanescente, por espectroscopia de absorção molecular na região do visível, empregando-se solução de 1,5-difenilcarbazida como reagente cromogênico. A concentração do cromo trivalente foi calculada pela diferença entre (i) e (ii).

Aos resultados destes ensaios foram aplicados os modelos de isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich visando verificar em qual dos dois modelos o processo de biossorção de Cr(VI) por PCAN se ajusta melhor. O modelo de isoterma de Langmuir pode ser descrito pela equação 1, na qual: q_m (em mg g⁻¹) corresponde a quantidade máxima de íons metálicos por unidade de massa do adsorvente para a formação de uma monocamada na superfície do mesmo; C_e (em mg L⁻¹) e q_e (em mg g⁻¹), representam respectivamente, a concentração do íon metálico em solução e a capacidade de adsorção, no equilíbrio; K_L (em L mg⁻¹) é uma constante (constante de Langmuir). A equação 2 descreve o modelo de isoterma de Freundlich, onde K_F e n são as constantes de Freundlich, as quais indicam a capacidade de adsorção e a intensidade da adsorção, respectivamente (CRUZ et al., 2004).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \times K_L} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (\text{Eq. 1})$$

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{Eq. 2})$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir dos resultados dos ensaios de biossorção, foram calculados os valores dos seguintes parâmetros: q_m e K_L relacionados ao modelo de isoterma de Langmuir; n e K_F relacionados ao modelo de isoterma de Freundlich (Tabela 1). Ressalta-se que a adsorção é considerada favorável para $1 < n < 10$ (ULLAH et al, 2013). Portanto, o valor de $n = 1,68322$ sinaliza que a adsorção do Cr(VI) pela palha da cana *in natura* é um processo favorável.

Tabela 1. Parâmetros dos **modelos de Langmuir e Freundlich** aplicados aos resultados dos ensaios de adsorção realizados com palha da cana-de-açúcar *in natura* como biossorvente para Cr(VI).

Regressão Aplicada ao Modelo de Langmuir	R^2	q_m ($mg\ g^{-1}$)	K_L ($L\ mg^{-1}$)
$y = 0,0904x + 10,903$	0,5271	11,0619	$8,29 \times 10^{-3}$
Regressão Aplicada ao Modelo de Freundlich	R^2	n ($mg\ g^{-1}$)	K_F ($L\ mg^{-1}$)
$y=0,5941x-0,5254$	0,8099	1,68322	0,29826

Uma isoterma de adsorção é caracterizada por parâmetros constantes que exprimem as propriedades de superfície do material adsorvente e a afinidade do mesmo pelo analito, podendo também ser utilizados para comparar a capacidade de adsorção do biossorvente para diferentes analitos. O modelo de Langmuir pressupõe que: (i) exista interação apenas entre o biossorvente e o analito; (ii) a interface sólido-líquido é homogênea e (iii) a adsorção ocorre em monocamada. Por sua vez, o modelo de Freundlich pressupõe que: (i) a superfície do biossorvente é heterogênea; (ii) os íons metálicos são infinitamente acumulados na superfície do mesmo, formando multicamadas e (iii) a energia de adsorção decresce logaritmicamente, à medida que a superfície do biossorvente vai se tornando coberta pela espécie química adsorvida (SOUZA et al., 2011). Ambos descrevem a relação entre a massa do íon metálico adsorvido por unidade de massa do biossorvente e a concentração do íon metálico em solução, no equilíbrio. O coeficiente de correlação (R^2) indica qual dos dois modelos

melhor representa o processo de biossorção estudado, sendo que quanto mais próximo de 1 estiver o valor de R^2 , melhor o modelo de isoterma se ajustará ao processo de biossorção (RAI et al., 2016).

CONCLUSÕES

Entre os dois modelos de isoterma de adsorção estudados, o de Freundlich é o que melhor representa o processo de biossorção do Cr(VI) pela palha da cana-de-açúcar *in natura*.

AGRADECIMENTOS

À Pró-Reitoria de Pesquisa (PROPe) da UNESP (Processo N. 46595) e à FAPESP (Processo N. 18/10850-5), pelas bolsas de iniciação científica concedidas.

REFERÊNCIAS

- CHANDRA, P.; KULSHRESHTHA, K. Chromium accumulation and toxicity in aquatic vascular plants. **The Botanical Review**, v. 7, n. 3, p. 313-327, 2004.
- CRUZ, C. C. V.; COSTA, A. C. A.; HENRIQUES, C. A.; LUNA, A. S. Kinetic modeling and equilibrium studies during cadmium biosorption by dead *Sargassum sp.* Biomass. **Bioresource Technology**, v. 91, p. 249-257, 2004.
- DEMIRBAS, A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: a review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, p. 220-229, 2008.
- MÓDENES, A. N.; PIETROBELLI, J. M. T. A.; QUIÑONES, F. R. E.; SUZAKI, P. Y. R.; ALFLEN, V. L.; KLEN, M. R. S. F. Biosorption potential of zinc by egeria densa macrophytes. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 14, n. 4, p. 465-470, 2009.
- RAI, M.K.; SHAHI, G.; MEENA, V.; MEENA, R.; CHAKRABORTY, S.; SINGH, R.S.; RAI, B.N. Removal of hexavalent chromium Cr(VI) using activated carbon prepared from mango kernel activated with H_3PO_4 . **Resource-Efficient Technologies**, v. 2, p. S63-S70, 2016.
- SOUZA, V. O.; OLIVEIRA, A. G.; TEIXEIRA, R. N. P.; SILVA, M. A. A.; FREIRE, P. T. C.; KEUKELEIRE, D.; NASCIMENTO, R. F. Use of coconut bagasse alternative adsorbent for separation of copper(II) ions from aqueous solutions: isotherms, kinetics and thermodynamic studies. **Bioresources**, v. 6, n.3, p. 3376-3395, 2011.
- SUD, D.; MAHAJAN, G.; KAUR, M. P. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 6017-6027, 2008.
- ULLAH, I.; NADEEM, R.; IQBAL, M.; MANZOOR, Q. Biosorption of chromium onto native and immobilized sugarcane bagasse waste biomass. **Ecological Engineering**, v. 60, p. 99-107, 2013.