

Biossorção de íons chumbo (II) em solução aquosa utilizando bagaço de cana-de-açúcar

Biosorption of lead(II) ions from aqueous solution by sugarcane bagasse

Vanessa Cristina Gonçalves dos Santos^{*1}, Caio Augusto de Toledo Gomes²,
Douglas Cardoso Dragunski¹, Luciano André Deitos Koslowski³; Natânie Bigolin Narciso³

¹Universidade Federal do Paraná-UFPR, Departamento de Química, Curitiba

²Universidade da Região de Joinville-Univille, Departamento de Engenharia Química, Joinville

³Universidade do Estado de Santa Catarina-UDESC, Departamento de Engenharia Civil, Ibirama

*vacrissantos@hotmail.com

Submetido em 15/09/2020; Versão revisada em 16/10/2020; Aceito em 16/10/2020

Resumo

Este estudo avaliou a adsorção de íons de Pb(II) em bagaço de cana-de-açúcar modificado quimicamente com fosfato de potássio monobásico (KH_2PO_4), ácido ortofosfórico (H_3PO_4) e ácido clorídrico (HCl) para introduzir o grupamento fosfato e cloreto, inserindo cargas negativas em sua estrutura. Os ensaios de adsorção foram realizados em sistema batelada, sendo conduzidos em condição de equilíbrio. Após análises das concentrações determinou-se a capacidade máxima de adsorção dos íons de Pb(II) para os diferentes bagaços de cana-de-açúcar, natural e modificados. Os dados apontam, após a modificação um aumento de 333.33 mg g^{-1} na quantificação adsorptiva de equilíbrio (q_{eq}) para o bagaço de cana-de-açúcar modificado (B-K) em relação ao bagaço de cana-de-açúcar natural (11.63 mg g^{-1} , B-N).

Palavras-chave: biossorção, cana-de-açúcar, adsorção

Abstract

The present study evaluated the adsorption of Pb(II) ions by sugarcane bagasse chemically modified with Potassium dihydrogenphosphate (KH_2PO_4) and orthophosphoric acid (H_3PO_4) in order to introduce negative charges in their structure through phosphate and hydrochloric acid (HCl) grouping. The adsorption tests were carried out in a batch system under equilibrium conditions. Following concentration analysis, the maximum adsorption capacity of Pb(II) ions was determined in the natural and modified sugarcane bagasse. Chemical modification increased the maximum adsorption capacity significantly: the equilibrium adsorptive quantity (q_{eq}) of B-K increased by 333.3 mg g^{-1} compared to natural sugarcane bagasse B-N ($11,63 \text{ mg g}^{-1}$, B-N).

Keywords: biosorption, sugarcane, adsorption

INTRODUÇÃO

O constante crescimento demográfico e industrial de muitas regiões, associado com o consumo, produção e exploração de matérias primas, como fósseis e minerais, vem aumentando a geração de efluentes contendo metais pesados como o chumbo. A maioria destes metais quando lançado sem tratamento prévio são altamente difusivos no meio ambiente e bioacumulativos na cadeia alimentar, sendo prejudicial à fauna, flora e inclusive a saúde humana (ALBERTINI, CARMO e PRADO FILHO, 2007; SOUZA, 2007). Os métodos convencionais utilizados para remoção de metais pesados em efluentes industriais incluem redução, precipitação química, filtração, troca iônica, em que permitem a redução dos níveis de concentração dos íons metálicos presentes nos efluentes industriais, podendo ser respeitados limites estabelecidos pelos órgãos responsáveis, que no caso do Brasil o CONAMA estabelece por meio da resolução n° 357, 17 de março de 2005 níveis máximos de concentrações onde para o chumbo em água doce é de $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ (KARTHIKEYAN, RAJGOPAL e MIRANDA, 2005; BRASIL, 2005).

A utilização destes métodos convencionais, muitas vezes restritas por inviabilidades técnicas e/ou econômicas, se deve ao fato destas técnicas serem onerosas e necessitarem de um grande tempo de detenção que dificulta a implantação do sistema, especialmente no que tange a dissolução de metais em grandes volumes de água. Nesse ínterim, outro detalhe de grande relevância para estes tratamentos consiste na geração de resíduos sólidos que são armazenados e estocados, constituindo problema ambiental preocupante (SOUSA, 2007; FERREIRA et al., 2007; ABDOLALI et al., 2014).

Estudos vêm sendo realizados com o objetivo em desenvolver novos tratamentos de efluentes contaminados por metais pesados e revelam que a adsorção como um método alternativo, altamente eficaz e barato entre os vários tratamentos para a remoção de íons metálicos em efluentes industriais

(SOUSA, 2007; BRASIL, 2005; OLIVEIRA, PINHEIRO e DE CAMPOS, 2017). A adsorção consiste em um dos mais importantes fenômenos superficiais, na adsorção ocorre um acúmulo de um determinado elemento ou substância na interface entre duas fases, ou seja, entre a superfície sólida e a solução adjacente (SOUSA, 2007; MOREIRA, 2004).

Nestes estudos foram desenvolvidos adsorventes alternativos para a remoção efetiva de grande quantidade de chumbo, de baixo custo e economicamente viáveis. A maioria destes estudos utilizam diferentes tipos de biomassa como matéria adsorventes, dentre estas biomassas se enquadram subprodutos e resíduos agroindustriais, como o bagaço de cana-de-açúcar, madeira, casca de coco verde, serragem, casca de banana (AJIMAL et al., 2000; ABDOLALI et al., 2014; ÖZCAN et al., 2005). Neste ínterim, o Brasil destaca-se como um grande produtor mundial de cana de açúcar, com processamento de 633 milhões de toneladas na safra 2017/2018, mas responsável pela produção de grandes quantidades de resíduos (CORDEIRO, 2020). No ano de 2017, a produtividade média de cana-de-açúcar no Brasil foi de $73,72 \text{ mg ha}^{-1}$, considerando que para cada tonelada de cana de açúcar processada foram gerados cerca de 280 kg de palha e aproximadamente 20.641 kg de palhada por hectare (DE OLIVEIRA et al., 2020).

As biomassas possuem capacidade em reter íons metálicos por meio do mecanismo da adsorção, propriedades estas que podem aumentar significativamente quando sofrem modificações químicas em sua estrutura. Neste sentido, foi avaliado um aumento significativo na capacidade em reter estes íons submetendo casca de soja a um tratamento alcalino (NaOH), seguido de uma modificação com ácido cítrico em temperaturas elevadas (RODRIGUES et al., 2006). Da mesma forma, um tratamento diferenciado foi proposto por Souza *et al.* (2012) por meio da remoção de Cromo (II) a partir da casca de laranja natural e modificada quimicamente. A pesquisa foi conduzida duas modificações: a primeira consistia

apenas com solução de NaOH e, na segunda modificação proposta, empregando uma mistura de NaOH e ácido cítrico. Os resultados obtidos evidenciaram melhoria considerável nas propriedades adsorventes dos materiais estudados, utilizando a casca, o bagaço e a casca com bagaço de laranja para adsorver o íon cromo (III) (ASSAD, 2017).

O termo utilizado para descrever a propriedade das biomassas em reter íons metálicos ficou conhecida como biossorção, que resulta de interação eletrostática, como também na formação de complexos entre íons metálicos e grupos funcionais presentes nas biomassas, quando estes grupos possuem afinidade química pelo metal. Neste aspecto, a determinação dos mecanismos responsáveis pela ligação entre os íons metálicos e a estrutura destes materiais conduz à identificação destes grupos funcionais. A literatura reporta diversos estudos referentes à utilização de biomassas adotando tratamentos químicos para modificar estes grupos funcionais, sendo estes caracterizados por espectrofotometria. Não obstante, são considerados responsáveis pelo processo de biossorção alguns grupos funcionais tais como carboxilato, fosfato e amino (RODRIGUES et al., 2006).

A caracterização destes processos de adsorção geralmente é deduzida mediante modelos cinéticos, curvas de equilíbrios e isotermas, constituindo assim em ferramenta essencial para a compreensão do mecanismo de adsorção para uma avaliação teórica e de interpretação dos parâmetros termodinâmicos (ÖZCAN et al., 2005).

O presente estudo teve como objetivo investigar o possível uso do bagaço de cana-de-açúcar como biomassa alternativa para a remoção de chumbo(II) de soluções aquosas após modificações químicas em sua estrutura. Os modelos propostos por Langmuir e Freundlich foram utilizados ajustar as curvas de isotermas e a capacidade de adsorção foi avaliada conforme vários modelos de cinética reportados na literatura. A respeito do comportamento dinâmico foi investigado em relação a efeitos de pH e

temperatura, bem como os parâmetros termodinâmicos das medidas de adsorção.

MATERIAIS E MÉTODOS

O presente estudo foi desenvolvido em duas etapas: A primeira etapa consistiu no preparo do material adsorvente com modificação química na estrutura do bagaço da cana-de-açúcar e na segunda etapa foi realizada a determinação dos parâmetros relevantes as isotermas de adsorção dos íons Pb(II).

Modificação do bagaço de cana-de-açúcar

Os experimentos foram realizados utilizando bagaços de cana-de-açúcar produzidos pela usina Santa Terezinha, localizada na cidade de Ivaté – PR. O material de biomassa foi triturado em moinho de facas, peneirado (Bertel, 100 mesh) objetivando a obtenção de material com granulometria homogênea para a etapa posterior de modificação química.

A primeira modificação foi realizada com KH_2PO_4 (B-K), sendo que para cada grama de bagaço da cana-de-açúcar *in natura* seco foi adicionada a uma solução de fosfato monobásico de potássio KH_2PO_4 0,1 mol L⁻¹ (Merck, 99%, CAS 7778-77-0, 136,09 g mol⁻¹), a mistura foi mantida sob agitação por 2 horas. Após o período de agitação, procedeu-se o descarte do líquido e a limpeza do bagaço por meio de água de osmose reversa e, secagem em estufa (Nova ética 400/3 ND) a temperatura de 70 °C pelo período de 4 horas (DE SOUSA et al., 2012).

A segunda modificação foi realizada com H_3PO_4 (B-H), (Biotec, 85%, CAS 7664-38-2, 98,00 g mol⁻¹) e, de procedimento semelhante a primeira modificação, mas neste caso o bagaço *in natura* foi adicionado em solução de 0,1 mol L⁻¹ de ácido ortofosfórico (H_3PO_4).

Em relação à terceira modificação realizada com HCl (B-Cl) (F. Maia, 37%, CAS 7647-01-0, 36,46 g mol⁻¹), a mesma também foi realizada de maneira semelhante as modificações anteriores, diferenciando apenas a solução de contato

contato ($\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$) (ASSAD, 2017).

Análise por Infravermelho

Os espectros de FTIR foram obtidos por meio do aparelho (Bomen, modelo MB-102). As amostras de bagaço foram maceradas juntas com os cristais de brometo de potássio (KBr) em uma proporção de (1 mg amostra/100 mg KBr), e inseridas em um pastilhador (Pike, 13mm de diâmetro), para análise na faixa espectral de 4000 e 400 cm^{-1} .

Cada pastilha foi produzida macerando-se 1,5 mg da amostra (filmes poliméricos) com 130 mg de KBr em almofariz de porcelana.

Adsorção de íons Pb(II)

As soluções de chumbo foram preparadas utilizando nitrato de chumbo(II) ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, CAS 10099-74-8, Vetec, 99%). A adsorção deste metal foi realizada nos bagaços modificados (B-K, B-H e B-Cl), bem como no bagaço natural (B-N), com o intuito de analisar suas propriedades adsorventes, sem qualquer tipo modificação. Para este propósito, foram utilizados 50 mL da solução de Pb em concentrações iniciais de 1000 mg L^{-1} , onde estas foram agitadas com 0,5 g de bagaço em agitador orbital e o pH mantido constante em 5 com adição de NaOH ou Hcl.

Foram retiradas dez alíquotas de 500 μL em um intervalo de tempo de 15 a 1440 minutos, o volume foi aferido com água ultra pura até 50 mL. Após as coletas, as soluções foram analisadas em espectrofotômetro de absorção atômica por chama para se determinar suas concentrações. Ao final com os dados obtidos foi calculada a quantidade do metal adsorvido por grama de bagaço (q_{eq}) em função do tempo. Para obter o valor de q_{eq} , utilizou-se a **Equação 1**:

$$q_{eq} = \frac{(C_0 - C_{eq}) * V}{M} \quad (1)$$

Onde, C_0 e C_{eq} as concentrações iniciais e em equilíbrio do metal em solução (mg L^{-1}), respectivamente, V é o volume da solução e M a massa

do bagaço (RODRIGUES et al., 2006).

A partir dos valores obtidos nos experimentos por meio da verificação da influência no tempo de contato foi possível caracterizá-lo empregando modelos cinéticos. Inicialmente, utilizou-se a cinética pseudo-primeira ordem, que segue o modelo de Lagergren conforme **Equação 2** (DE OLIVEIRA et al., 2020; DE SOUZA et al., 2012; FENG, GUO e LIANG, 2009).

$$\log(q_{eq} - q_t) = \log q_{eq} - \frac{K_1 x t}{2.303} \quad (2)$$

Onde q_t é a quantidade sorvida de íons metálicos (mg g^{-1}) no tempo t (min) e K_1 é a constante de pseudo-primeira ordem (min^{-1}). Através do coeficiente linear e angular do gráfico de $\log(q_{eq} - q_t)$ em função do tempo, podem ser calculados o q_{eq} e K_1 , respectivamente.

Nesta perspectiva, aplicou-se o modelo de pseudo-segunda ordem (**Equação 3**) para a cinética de adsorção do metal nos diferentes bagaços de cana-de-açúcar (DE OLIVEIRA et al., 2020; DE SOUZA et al., 2012; FENG, GUO e LIANG, 2009).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_{eq}^2} + \frac{t}{q_{eq}} \quad (3)$$

Onde: k_2 é a constante de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$) determinada pela inclinação da reta do gráfico de t/q_t em função de t , q_{eq} pode ser calculado por meio do coeficiente linear.

Para a elaboração das isotermas de adsorção, foram preparadas soluções de Pb(II) em diferentes concentrações, que variaram entre 100 e 1000 mg L^{-1} . Foi realizada a adsorção destes íons metálicos nos bagaços modificados (B-K, B-H e B-Cl), bem como no bagaço natural (B-N), também com o objetivo de analisar suas propriedades adsorventes, sem qualquer tipo modificação. Para isto, foram utilizados 50 mL das soluções de Pb, individualmente, onde estas foram agitadas com 0,5 g de bagaço em agitador orbital durante 24 h e o pH foi mantido constante em

5 com a adição de NaOH ou HCl. Após o tempo de agitação as misturas foram filtradas e as soluções analisadas em espectrofotômetro de absorção atômica por chama para se determinar as concentrações iniciais e finais. Ao final com os dados obtidos foi calculada a quantidade do metal adsorvido por grama de bagaço, construindo um gráfico de q_{eq} em função de C_{eq} .

Para a determinação dos parâmetros relevantes as isotermas de adsorção dos íons Pb(II) ajustadas e analisadas segundo os modelos de Langmuir e de Freundlich, **Equações 4 e 5**, respectivamente.

$$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_{eq}}{q_m} \quad (4)$$

Onde: b é uma constante que indica a intensidade da adsorção; q_m é a medida da a intensidade máxima de adsorção.

$$\log q_{eq} = \log K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_{eq} \quad (5)$$

Onde, K_f pode indicar a adsorção íons na biomassa e n indica, quantitativamente, a reatividade dos sítios energéticos da biomassa (ÖZACAR e ŞENGİL, 2003; CHEN, ZHAO e WANG, 2007; SODRÉ, LENZI e COSTA, 2001).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização do adsorvente

Com o objetivo de se comprovar as modificações químicas realizadas no bagaço, obtiveram-se os espectros de infravermelho, os quais estão apresentados na Figura 1. Neste sentido, pode-se constatar que no bagaço modificado com H_3PO_4 , picos na região de 1054,9 e 1039,5 cm^{-1} e para o bagaço modificado com KH_2PO_4 um pico em 1053,1 cm^{-1} . Contudo, os picos apontam mesmo de forma pouco acentuada, diferença em relação ao bagaço

sem as modificações realizadas com reagentes que possuíam o grupamento fosfato. As bandas entre 1030 a 1150 cm^{-1} caracterizam o estiramento de ligações P-O (PÉREZ-MARÍN et al., 2007). Para a modificação realizada com HCl, não foi observada alteração na forma estrutural, mas sim carregando a estrutura do bagaço natural com cargas negativas do íon Cl^- , que tem como finalidade aumentar a atração com os metais devido a diferença de cargas, gerando uma interação dipolo.

Portanto, os grupos citados dependendo do pH tornam-se sítios negativos, os quais facilitam a interação com cátions em solução. Portanto, segundo Rodrigues et al (2006) e Feng et al (2009) o pH adequado para que estes sítios se tornem mais reativos é 5. Portanto, foi adotado como padrão de referência este valor de pH para os experimentos de adsorção.

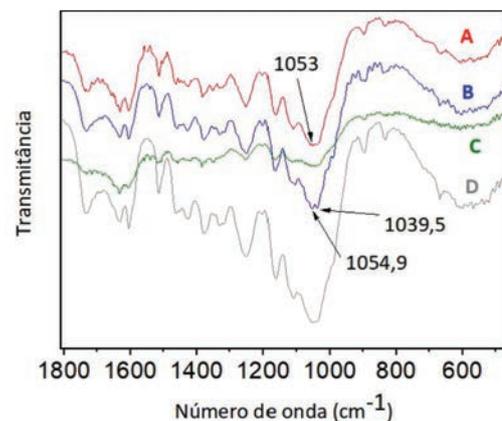


Figura 1 Espectro de infravermelho para o B-K (A), B-H (B), B-Cl (C) e B-N (D).

Influência do tempo na adsorção

Na figura 2 estão representadas as cinéticas de adsorção do chumbo nos bagaços B-K, B-H, B-Cl e B-N, respectivamente. Observou-se que para todos os experimentos o sistema tende a atingir o equilíbrio a partir de 400 minutos, entretanto notou-se que ocorreu um aumento da quantidade sorvida, levando a um máximo de adsorção em 1440 minutos (24h).

Do mesmo modo, deve-se ressaltar a diferença na quantidade sorvida neste estudo cinético, com incremento na adsorção do chumbo empregando o tratamento com o bagaço B-K e B-H. Estas observações permitem preliminarmente inferir que as

modificações químicas melhoraram as propriedades adsorptivas do bagaço, principalmente pela presença de grupamentos fosfatos e atração física com os metais.

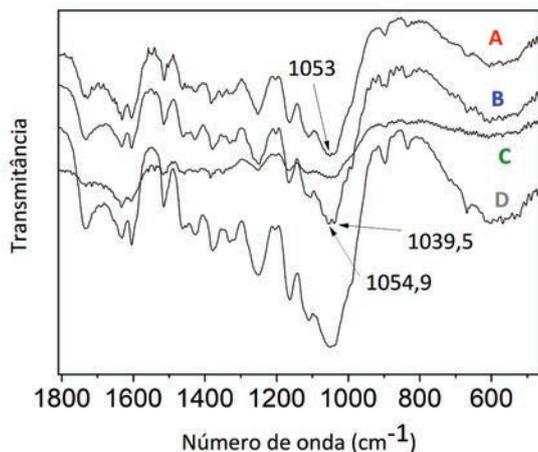


Figura 2 Cinética de adsorção do chumbo em B-K (a), B-H(b), B-Cl (c) e B-N (d).

Neste sentido, pode-se observar o efeito positivo que teve a funcionalização com fosfato de potássio monobásico (B-K) nas propriedades adsorptivas do adsorvente B-N, aumentando em quase 450% sua capacidade de adsorção, possivelmente relacionado com a mudança na estrutura textural do adsorvente. Em relação à funcionalização com ácido fosfórico (B-H) e ácido clorídrico (B-Cl) foi observado também um efeito positivo com incremento de 250% e 75% respectivamente em relação a sua capacidade de adsorção. O bagaço de cana-de-açúcar foi modificado com sucesso tanto com o grupo fosfato quanto com o grupo cloreto, possibilitando a inserção de funções ácidas na superfície do bagaço, responsáveis pelo grande incremento da capacidade de adsorção observado os cátions metálicos Pb^{+2} .

Os valores obtidos pela cinética adsorção apresentados na Figura 2 foram ajustados aos modelos pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem. Os parâmetros calculados estão apresentados na Tabela 1, ao comparar os valores de q_{eq} obtido experimentalmente com o q_{eq} calculado para ambos os modelos podemos notar que os valores obtidos de q_{eq} para a cinética pseudo-segunda ordem se aproximam dos valores obtidos experimentalmente, sugerindo a adsorção segue este modelo. E analisando os valores

de coeficiente regressão (r^2) estão próximos de 1, indicando boa linearidade para este modelo, diferentemente do observado para o modelo pseudo-primeira ordem, confirmando que a adsorção segue o modelo pseudo-segunda ordem. Portanto, o modelo sugere um mecanismo controlado pela etapa de adsorção química (*Chemisorption*), corroborando com dados apresentados na literatura (ROMERO-GONZALEZ et al., 2005).

Tabela 1

Parâmetros para cinética nos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para adsorção de Pb.

Material	q_{eq} (exp.) ($mg\ g^{-1}$)	Cinética pseudo-primeira ordem		Cinética pseudo-segunda ordem	
		K_1	q_{eq} (cal.)($mg\ g^{-1}$)	K_2	q_{eq} (cal.)($mg\ g^{-1}$)
B-N	11,23	$1,29 \times 10^{-3}$	6,20	$2,44 \times 10^{-3}$	9,15
B-K	61,18	$1,98 \times 10^{-3}$	28,97	$2,44 \times 10^{-4}$	61,50
B-H	42,79	$1,93 \times 10^{-3}$	31,31	$2,47 \times 10^{-4}$	38,96
B-Cl	25,22	$1,62 \times 10^{-3}$	19,41	$3,36 \times 10^{-4}$	24,51

Isotermas de adsorção

Após a definição dos tempos necessários para que o sistema permaneça em equilíbrio, optou-se em deixar por 1440 minutos em contato a solução do metal com os bagaços, para que se possível obter as isotermas de adsorção. Na figura 3, estão demonstradas a adsorção do chumbo nos bagaços B-K, B-H, B-Cl e B-N, em função C_{eq} pela quantidade de chumbo adsorvido q_{eq} . Constatou-se o bagaço B-K foi o que obteve melhor resultado, seguido do B-H.

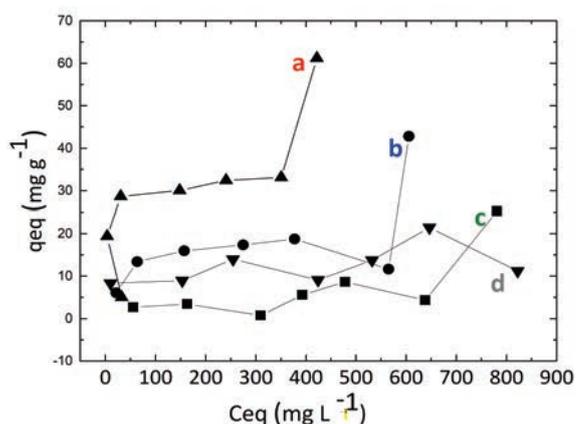


Figura 3 Isotermas de adsorção de chumbo no B-K (a), B-H (b), B-Cl (c) e B-N (d).

Aos dados obtidos pela isoterma apresentada na figura 3 foram ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich, os parâmetros determinados estão apresentados na Tabela 2, sendo possível verificar que o melhor ajuste dos dados ocorreu para o modelo de Langmuir, constatando que este será utilizado para analisar os parâmetros envolvidos nesta adsorção.

O modelo de Langmuir considera que as forças que atuam na adsorção são similares as de natureza das reações químicas, além de considerar que não há interação entre as moléculas adsorvidas e a adsorção das moléculas sobre a superfície sólida do adsorvente é resumida em uma única camada (monocamadas) (DE OLIVEIRA et al., 2020; DE SOUZA et al., 2012; FENG, GUO e LIANG, 2009; ÖZACAR e ŞENGİL, 2003; CHEN, ZHAO e WANG, 2007; SODRÉ, LENZI e COSTA, 2001; PÉREZ-MARÍN et al., 2007; ROMERO-GONZALEZ et al., 2005; ANTUNES, FOLGUERAS-DOMINGUEZ e MOURA, 1993). Da mesma forma, o modelo de Langmuir tem sido frequentemente aplicado para descrever isotermas para aplicação em tratamento de águas e efluentes (REDDAD et al., 2002). O modelo de Langmuir tem sido muito utilizado para determinar a capacidade de adsorção de vários elementos e espécies químicas, sua principal vantagem sobre as demais isotermas reside no fato de quantificar a capacidade de adsorção de espécies químicas (q_m) e avaliar a constante relacionada à energia de ligação (b) (ÖZACAR e ŞENGİL, 2003).

O modelo de Freundlich foi uma das primeiras equações propostas para relacionar quantidade de íons adsorvidos com a concentração de material em solução e corresponde à distribuição exponencial de valores da adsorção. De uma maneira teórica e utilizando a equação 5 a quantidade adsorvida poderia ser infinita, além de ser amplamente aplicada em sistemas heterogêneos. Este modelo também propõe uma adsorção em multicamadas, com uma distribuição heterogênea de energia entre os sítios ativos na superfície do adsorvente, acompanhado por interações entre as moléculas adsorvidas (KARTHIKEYAN, RAJGOPAL e MIRANDA, 2005;

CHEN, ZHAO e WANG, 2007; SODRÉ, LENZI e COSTA, 2001; TARLEY e ARRUDA, 2003).

Após as modificações na estrutura do bagaço foi evidenciado acréscimo considerável na capacidade máxima de adsorção nos materiais B-K e B-H em relação ao bagaço de cana-de-açúcar natural B-N. A Tabela 2 sumariza os valores obtidos em relação aos materiais utilizados quanto as isotermas de Langmuir e de Freundlich no que tange a intensidade de adsorção. Os dados apontam substancial afinidade química do metal pelo bagaço tratado quimicamente, em especial ao tratamento químico adsorvente B-K. Da mesma forma, os valores de r (correlação linear) para a isoterma de Langmuir apresentou considerável aumento.

Tabela 2
Comparação dos parâmetros do modelo de Langmuir e de Freundlich

Material	Constantes de Langmuir			Constantes de Freundlich		
	q_m (mg g ⁻¹)	b (L mg ⁻¹)	r^2	K_f (mg g ⁻¹)	n	r^2
B-N	11,63	0,087	0,9316	0,518	6,99	0,3249
B-K	333,33	0,148	0,9980	0,897	0,34	0,8973
B-H	207,47	2,28x10 ⁻⁴	0,9964	1,543	2,38	0,8806
B-Cl	48,83	0,028	0,9250	1,834	1,59	0,8263

Comparando a q_m de Pb obtida para este trabalho com outros estudos já realizados, como casca de pinus (3,33 mg g⁻¹), argila Bentonite (6,00 mg g⁻¹), resíduos de maçã (8,00 mg g⁻¹), esponjas natural *Luffa cylindrica* (9,20 mg g⁻¹), Turkish kaolinite (Bandırma region) (31,75 mg g⁻¹) e modified peanut husk (29,14 mg g⁻¹) ambas apresentam q_{max} inferior ao obtido neste estudo utilizando o B-K (333,33 mg g⁻¹), indicando que este material poderá ser um promissor adsorvente deste metal (ANTUNES, FOLGUERAS-DOMINGUEZ e MOURA, 1993; MARIANO e COUCEIRO, 2015).

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (6)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (7)$$

Onde, K_d corresponde à razão entre q_{eq} e C_{eq} , R é a constante dos gases e assume o valor de 8,314 JK⁻¹mol⁻¹, T é a temperatura do experimento expressa

em Kelvin (K). A entalpia e os demais parâmetros (Tabela 3) foram obtidos a partir da construção do gráfico de $\ln K_d$ versus $1/T$, partindo-se da equação de Van't Hoff (SODRÉ, LENZI e COSTA, 2001).

Com relação à energia livre de Gibbs (ΔG), está ao apresentar um valor negativo indicará uma interação favorável, ou seja, quanto mais negativo for à energia, mais espontâneo será o sistema (TARLEY e ARRUDA, 2003; MARIANO e COUCEIRO, 2015).

Tabela 3

Parâmetros termodinâmicos obtidos a partir dos resultados de adsorção dos bagaços.

Material	K_d	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
B-N	$3,16 \times 10^{-2}$	-8,342	-17,370	-31,884
B-K	$4,34 \times 10^{-2}$	-8,878	-11,415	-8,960
B-H	$3,88 \times 10^{-2}$	-8,613	-29,798	-74,819
B-Cl	$4,17 \times 10^{-2}$	-8,781	-24,068	-53,989

Após as modificações realizadas na estrutura do bagaço foi possível observar uma redução no valor de ΔG , tornando este mais negativo, em comparação com o bagaço natural sem a modificação, indicando que as modificações favoreceram energeticamente o processo de adsorção dos íons metálicos, com destaque para a adsorção realizado com o B-K.

Os valores negativos obtidos para a entalpia indicam que esta adsorção apresenta natureza exotérmica, já os valores negativos para a entropia apontam certa ordenação destes íons metálicos na superfície do adsorvente. Os resultados obtidos sugerem que adsorção é governada por fatores devido à entalpia.

Os estudos de calorimetria revelaram que a variação da entalpia padrão de adsorção para os bagaços foi $\Delta H(B-N) = -17,37 \pm 0,30$ kJ/mol, $\Delta H(B-K) = -11,415 \pm 0,10$ kJ/mol, $\Delta H(B-H) = -29,798 \pm 0,15$ kJ/mol e $\Delta H(B-Cl) = -24,068 \pm 0,10$ kJ/mol o que indicou que a adsorção dos bagaços é um processo exotérmico e que ocorre fisiossorção (adsorção física) entre o bagaço e os grupos funcionais fosfato e cloreto

conforme reportado na literatura (Liu, 2009). Na fisiossorção, a ligação do adsorvato à superfície do adsorvente ocorre por meio das forças de van der Waals, ou seja, envolve uma interação relativamente fraca em comparação a uma ligação química covalente. Neste caso, a adsorção física ocorre em toda a superfície adsorvente mantendo inalterada a natureza química do adsorvato.

Efeito do pH

Para o processo de adsorção dos íons metálicos pela biomassa também foi avaliado a influência do pH da solução contendo íons de chumbo. Não obstante, o efeito promovido pelo pH na adsorção foi mensurada por meio dos modelos de Langmuir por meio da equação 4. Os valores obtidos encontram-se sumarizados na tabela 4. Comparando os dados obtidos com o modelo de Langmuir aplicado aos processos de adsorção nos diferentes pH, é possível observar que os q_m , quantidade máxima de adsorção para os bagaços que sofreram modificações, são inferiores para o meio mais ácido. Nesta análise, a linearidade do sistema também é interferida devido ao pH do meio, isto pode ser observado com os valores obtidos para o r^2 em que se percebe que quanto mais ácido o meio menor o valor da linearidade obtida. Portanto, ressalta-se a importância do pH no que tange a remoção de cátions em soluções aquosas, cuja dependência da adsorção do metal em pH está relacionada ao tipo de metal presente na solução bem como ao estado de ionização do grupo funcional do adsorvente o que afeta a disponibilidade dos sítios de ligação (GONÇALVES, OLIVEIRA e GUERREIRO, 2008).

Tabela 4

Comparação da quantidade máxima de adsorção nos diferentes pH do meio.

Material	pH: 3,05		pH: 5,00	
	q_m (mg g ⁻¹)	r^2	q_m (mg g ⁻¹)	r^2
B-N	111,11	0,7147	11,63	0,9316
B-K	15,97	0,9484	333,33	0,9980
B-H	78,125	0,9857	207,47	0,9964
B-Cl	4,518	0,996	48,83	0,9250

Sari et al. (2007) em estudo semelhante empregando argila caulinita para adsorção de íons Pb(II) observaram uma eficiência de adsorção máxima de 97% para um pH ótimo de 5, dosagem de adsorbente de 0,10 g, tempo de contato de 30 min e temperatura de 20 °C.

Dessorção do Chumbo

Realizou-se um estudo de dessorção dos íons de Pb adsorvidos na superfície de cada material, neste processo o bagaço após a etapa de adsorção foi lavado com 150 mL de água Milli-Q e secagem no intervalo de 24 h em estufa a 50 °C. Na etapa seguinte, o bagaço foi adicionado em solução de HCl 0,1 mol L⁻¹ para recuperação do Pb(II). Desta forma, procedeu-se a análise da concentração resultante e verificou-se a porcentagem de Pb(II) dessorvida, cujos valores encontram-se sumarizados na tabela 5.

Tabela 5

Valores de adsorção-dessorção do Pb(II) com concentração inicial de 934 mg L⁻¹.

Material	Concentração Adsorvida	Concentração Dessorvida	% dessorção
B-N	112,3	70,6	62,87
B-K	512,5	308	60,10
B-H	328,6	152,3	46,35
B-Cl	152,9	24,1	15,76

A análise de resultados referente a porcentagem observada para a dessorção indica que o material B-K e B-N alcançaram destaque, visto que as diferenças observadas para as porcentagens de dessorção podem ser atribuídas à extensão de um mecanismo de complexação/quelação complementar da troca iônica do processo de adsorção (ROMERO-GONZALEZ et al., 2005; KURNIAWAN et al., 2006). A porcentagem dessorvida para o B-N- e B-K pode ser

apontado como satisfatória, vislumbrando assim uma reutilização destes materiais para novas etapas de adsorção.

CONCLUSÃO

Neste trabalho realizou-se modificações química no bagaço de cana-de-açúcar com a finalidade de introduzir grupamentos fosfato e cargas negativas, para o tratamento com HCl, com o objetivo de melhorar a adsorção do metal chumbo. Estas modificações foram comprovadas utilizando espectroscopia na região do infravermelho, em que o aparecimento da banda próxima a 1053 cm⁻¹ para a modificação com KH₂PO₄ e 1039,5 e 1054,9 cm⁻¹ para a modificação com H₃PO₄, indicou a presença do grupamento estudado. Através dos experimentos e cálculos realizados, foi possível verificar que o bagaço da cana-de-açúcar após tratamento químico teve um melhoramento em suas propriedades adsorventes, sendo que o bagaço modificado com KH₂PO₄ (B-K) obteve maior destaque. O processo de adsorção segue o modelo de adsorção de isoterma de Langmuir e a adsorção dos íons de chumbo segue a cinética de pseudo-segunda ordem. A modificação química realizada no bagaço de cana-de-açúcar além de aumentar as propriedades adsorventes, também tornou o sistema mais favorável energeticamente, que podem ser verificados nos valores encontrados para a energia livre de Gibbs, o processo foi considerado exotérmico e diminuição da desordem. Este estudo também avaliou a adsorção em diferentes pH do meio, caracterizando que pH muito ácido diminui a adsorção. Através do estudo do processo de dessorção constatou que os materiais B-N e B-K apresentam boas porcentagens de remoção indicando que este material pode ser reaproveitado.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e a UNIPAR pelo apoio fornecido por meio da bolsa PIBIC.

REFERÊNCIAS

- ABDOLALI, A. et al. Typical lignocellulosic wastes and by-products for biosorption process in water and wastewater treatment: a critical review. **Bioresource technology**, v. 160, p. 57-66, 2014.
- AJMAL, Mohammad et al. Adsorption studies on Citrus reticulata (fruit peel of orange): removal and recovery of Ni (II) from electroplating wastewater. **Journal of hazardous materials**, v. 79, n. 1-2, p. 117-131, 2000.
- ALBERTINI, Silvana; CARMO, Leandro Francisco do; PRADO FILHO, Luiz Gonzaga do. Use of sawdust and pulp from cane as adsorbents of cadmium. **Food Science and Technology**, v. 27, n. 1, p. 113-118, 2007.
- ANTUNES, A. C.; FOLGUERAS-DOMINGUEZ, S.; MOURA DE, L. F. Síntese do oxifosfato de nióbio (V) hidratado $NbOPO_4 \cdot nH_2O$ a partir do hexaniobato de potássio $K_8Nb_6O_{19-16}H_2O$. **Química Nova**, v. 16, p. 521-528, 1993.
- ASSAD, Leonor. Aproveitamento de resíduos do setor sucroalcooleiro desafia empresas e pesquisadores. *Ciência e Cultura*, v. 69, n. 4, p. 13 16, 2017.
- CORDEIRO, Noéle Khristinne et al. Gestão de resíduos agrícolas como forma de redução dos impactos ambientais. **Revista de Ciências Ambientais**, v. 14, n. 2, p. 23-34, 2020.
- DE SOUZA, João Valdir Tadioto Miranda et al. Adsorção de cromo (III) por resíduos de laranja in natura e quimicamente modificados. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 33, n. 1, p. 3-16, 2012.
- Brasil, C. Resolução. 357, de 17 de março de 2005. Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA, 357, 2005.
- DE OLIVEIRA, Manoel Henrique Reis et al. Gestão dos resíduos pós colheita da cana-de-açúcar no cerrado: uso da palhada versus contribuição econômica/Management of waste after harvesting sugarcane in the cerrado: use of strawing versus economic contribution. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 1, p. 3406-3421, 2020.
- DOS SANTOS, Vanessa Cristina Gonçalves; GOMES, Caio Augusto de Toledo; DRAGUNSKI, Douglas Cardoso; KOSLOWSKI, Luciano André Deitos; LUNELLI, Karina. Remoção de Íons Metálicos em Solução Aquosa Utilizando Bagaço de Cana de Açúcar. **Revista Virtual de Química**, v. 11, n. 4, p. 1289-1301, 2019.
- FENG, Ningchuan; GUO, Xueyi; LIANG, Sha. Adsorption study of copper (II) by chemically modified orange peel. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 2-3, p. 1286-1292, 2009.
- CHEN, Hao; ZHAO, Yaogang; WANG, Aiqin. Removal of Cu (II) from aqueous solution by adsorption onto acid-activated palygorskite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 149, n. 2, p. 346-354, 2007.
- FERREIRA, Joelma Morais et al. Estudo do equilíbrio e cinética da biossorção do Pb^{2+} por *Saccharomyces cerevisiae*. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1188-1193, 2007.
- GONÇALVES, Maraísa; OLIVEIRA, Luiz Carlos Alves; GUERREIRO, Mário César. Nióbia magnética como adsorvente de contaminantes orgânicos em meio aquoso: efeito da temperatura e do pH. **Química Nova**, v. 31, n. 3, p. 518-522, 2008.
- KARTHIKEYAN, T.; RAJGOPAL, S.; MIRANDA, Lima Rose. Chromium (VI) adsorption from aqueous solution by Hevea Brasilinesis sawdust activated carbon. **Journal of hazardous materials**, v. 124, n. 1-3, p. 192-199, 2005.
- KURNIAWAN, Tonni Agustiono et al. Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. **Science of the total environment**, v. 366, n. 2-3, p. 409-426, 2006
- LIU, Yu. Is the free energy change of adsorption correctly calculated. **Journal of Chemical & Engineering**, v. 54, n. 7, p. 1981-1985, 2009.
- MARIANO, Francisco Alexandre F.; COUCEIRO, Paulo Rogério C. Compósitos à base de carvão ativado de borra oleosa e óxidos de ferro para remoção de contaminantes em meio aquoso. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 6, p. 2202-2220, 2015.
- MOREIRA, C. S. **Adsorção competitiva de cádmio,**

cobre, níquel e zinco em solos. 2004. 2004. Tese de Doutorado. Dissertação (Mestrado em Agronomia)–Universidade de São Paulo, Piracicaba, Brasil.

OLIVEIRA, AP de S.; PINHEIRO, E. F. M.; DE CAMPOS, D. V. B. Avaliação do tratamento da água residuária da suinocultura utilizando filtro orgânico constituído de bagaço de cana-de-açúcar. **Embrapa Solos-Artigo em periódico indexado (ALICE)**, 2017.

ÖZACAR, Mahmut; ŞENGİL, İ. Ayhan. Adsorption of reactive dyes on calcined alunite from aqueous solutions. *Journal of hazardous materials*, v. 98, n. 1-3, p. 211-224, 2003.

ÖZCAN, Adnan et al. Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of adsorption of copper (II) ions onto seeds of *Capsicum annum*. *Journal of hazardous materials*, v. 124, n. 1-3, p. 200-208, 2005.

PÉREZ-MARÍN, A. B. et al. Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste. *Journal of hazardous materials*, v. 139, n. 1, p. 122-131, 2007.

REDDAD, Zacaria et al. Adsorption of several metal ions onto a low-cost biosorbent: kinetic and equilibrium studies. *Environmental science & technology*, v. 36, n. 9, p. 2067-2073, 2002.

RODRIGUES, Rafael Falco et al. Adsorção de metais pesados em serragem de madeira tratada com ácido cítrico. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 11, n. 1, p. 21-26, 2006.

SARI, Ahmet et al. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb(II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay. *Journal of hazardous materials*, v. 149, n. 2, p. 283-291, 2007.

ROMERO-GONZALEZ, J. et al. Determination of thermodynamic parameters of Cr (VI) adsorption from aqueous solution onto Agave lechuguilla biomass. *The Journal of chemical thermodynamics*, v. 37, n. 4, p. 343-347, 2005.

SODRÉ, Fernando Fabriz; LENZI, Ervim; COSTA, Antonio Carlos Saraiva da. Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. *Química nova*, v. 24, n. 3, p. 324-330, 2001.

SOUSA, Francisco Wagner de. Adsorção de metais tóxicos em efluente aquoso usando pó da casca de coco verde tratado. 2007.

TARLEY, César Ricardo Teixeira; ARRUDA, Marco Aurélio Zezz. Adsorventes naturais: potencialidades e aplicações da esponja natural (*Luffa cylindrica*) na remoção de chumbo em efluentes de laboratório. *Revista Analytica*, v. 4, p. 25-31, 2003.