



UTILIZAÇÃO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR COMO MATERIAL ADSORVENTE DO METAL NÍQUEL

G. O. Graebin¹, M. T. Veit¹, G. M. C. Silva², G. C. Gonçalves² e M. R. F. Klen¹

¹Centro de Engenharias e Ciências Exatas – Universidade Estadual do Oeste do Paraná
Rua da Faculdade, 645, Jd. Sta. Maria – CEP: 85903-000 – Toledo- PR – Brasil
Telefone: (45) 3379-7000– Email: grasiog@hotmail.com

²Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Curso de Tecnologia em Processos Químicos
Rua Cristo Rei, 19, Vila Becker – CEP: 85902-490 - Toledo –PR - Brasil
Telefone: (45) 3379-6800 -Email: cunha@utfpr.edu.br

RESUMO: O crescimento do setor sucroalcooleiro tem potencializado a geração de grandes quantidades de resíduos como o bagaço de cana-de-açúcar, fato que tem incentivado a pesquisa de novas alternativas para sua aplicação. Este trabalho teve como objetivo a utilização do bagaço de cana-de-açúcar como material adsorvente do metal níquel. O tempo de equilíbrio do sistema foi estabelecido em 120 minutos, sendo os dados experimentais adequadamente representados pelos modelos cinéticos. Um Planejamento Experimental Completo 2³ foi utilizado e as variáveis otimizadas foram pH de 5,0, temperatura de 25°C e velocidade de agitação de 75 rpm. O bagaço de cana-de-açúcar por ser um subproduto agroindustrial de baixo custo, renovável e biodegradável, demonstra ser um adsorvente potencial para a remoção do metal níquel.

PALAVRAS-CHAVE: adsorção, níquel, bagaço de cana-de-açúcar.

ABSTRACT: The growth of the sugarcane sector has enhanced the generation of large amounts of waste such as bagasse from sugarcane, a fact that has encouraged the search for new alternatives of its use. This study aimed the use of sugarcane bagasse as adsorbent material of nickel metal. The equilibrium time of the system was set at 120 minutes, and the experimental data adequately represented by the kinetic models. Experimental Design Full 2³ was used, and the variables were optimal at pH 5.0, temperature 25 °C and agitation speed of 75 rpm. The sugarcane bagasse being a low cost, renewable and biodegradable agroindustrial by product proves to be a potential adsorbent for the removal of nickel metal.

KEYWORDS: adsorption, nickel, sugarcane bagasse.

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, o Brasil é o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo. Segundo a Companhia Nacional de Abastecimento - CONAB (2012), a previsão do total de cana moída para a safra 2012/2013 é estimada em 596,63 milhões de toneladas, das quais 50,42% (300,82 milhões de toneladas) serão destinadas a produção de açúcar, o restante 49,58% (295,81 milhões de toneladas), serão destinadas a produção de Etanol.

O crescimento do setor sucroalcooleiro tem potencializado a geração de grandes quantidades

de resíduos como o bagaço de cana-de-açúcar que é considerado o maior resíduo da agricultura brasileira (MOREIRA & GOLDEMBERG, 1999; CORTEZ *et al.*, 1992). Assim, com base na produção da safra 2012/2013 tem-se um quantitativo estimado na ordem de aproximadamente 180 milhões de toneladas de bagaço de cana, o qual tem como principal finalidade a cogeração de energia. No entanto, ainda sobram toneladas de bagaço de cana-de-açúcar que são descartadas inadequadamente, fato que tem incentivado a pesquisa de novas



alternativas para sua aplicação (CONAB, 2012; CORTEZ *et al.*, 1992).

Sendo assim, este trabalho teve por objetivo realizar experimentos para avaliar a influência da temperatura, velocidade de agitação, dosagem e cinética em sistema batelada, para determinar a capacidade de adsorção do metal níquel em soluções aquosas utilizando como material adsorvente o bagaço de cana-de-açúcar.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Preparo do Adsorvente

O material adsorvente utilizado nos experimentos foi o bagaço de cana-de-açúcar, cedido por uma empresa situada na região noroeste do Paraná/PR.

O bagaço de cana foi submetido à secagem em secador convectivo a uma temperatura de 80 °C e velocidade de fluxo gasoso de 2,0 m s⁻¹ por um período de 85 minutos. Depois de seco o bagaço foi armazenado em embalagens plásticas a temperatura ambiente.

2.2. Solução de Níquel

As soluções de níquel utilizadas no experimento cinético e de equilíbrio foram preparadas a partir da dissolução em água deionizada do sal cloreto de níquel (NiCl₂.6H₂O) produzido pela Vetec. A concentração requerida foi preparada a partir de uma solução estoque de 1000 mg L⁻¹.

2.3. Influência da Dosagem do Adsorvente

A influência da dosagem do adsorvente foi investigada variando a massa de 0,1 g a 1,0 g (base seca) nas seguintes condições experimentais: 50 mL da solução de metal; concentração inicial de 8,2±0,05 meq L⁻¹; pH de 4,0; temperatura de 25 °C; rotação de 75 rpm e tempo de contato de 180 minutos. Após este período, amostras foram retiradas e filtradas em membrana de celulose 0,45 µm. O experimento foi realizado em duplicata. A

quantidade de metal adsorvido pelo bagaço de cana foi calculada utilizando a Equação (01).

$$q_e = \frac{V(c_0 - c_e)}{m} \quad (01)$$

Em que, q_e é a quantidade de metal adsorvido pelo bagaço no equilíbrio (meq g⁻¹); C_0 é a concentração inicial da solução de metal (meq L⁻¹); C_e é a concentração da solução de metal no equilíbrio (meq L⁻¹); V é o volume da solução de metal (L) e m a massa do adsorvente em base seca (g).

2.4. Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção do níquel foi realizada na concentração inicial de 9,2±0,05 meq L⁻¹, pH de 4,0 mantida em contato com 0,1 g de adsorvente e 50 mL de solução de metal na temperatura e velocidade controlada de 25 °C e 75 rpm, respectivamente. Em intervalos de tempo pré-estabelecidos, amostras foram retiradas e filtradas em membrana de celulose 0,45 µm. A quantificação da concentração de níquel foi medida em reflexão de raios-X espectroscopia de fluorescência (TXRF). A quantidade de níquel adsorvida pelo adsorvente em cada intervalo de tempo foi obtida pela Equação (02). Os experimentos foram realizados em duplicata.

$$q_t = \frac{V(c_0 - c_t)}{m} \quad (02)$$

Em que, q_t é a quantidade de metal adsorvido pelo bagaço no tempo t (meq g⁻¹); C_0 é a concentração inicial da solução de metal (meq L⁻¹); C_t é a concentração da solução de metal no tempo t (meq L⁻¹); V é o volume da solução de metal (L) e m é a massa do adsorvente em base seca (g).

Para representar os dados experimentais cinéticos de adsorção do níquel pelo bagaço de cana, empregou-se os modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem disponíveis na literatura. Os parâmetros (k_1 , k_2 , q_e) foram determinados utilizando-se o software Statistica para Windows® - versão 8.0, o método de estimativa não linear Simplex e a função objetivo, soma do quadrado do erro (Observado - Predito)².



2.4.1. Modelo de Pseudo-Primeira Ordem

A representação da equação de pseudo-primeira ordem é dada por Royer *et al.* (2008):

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (03)$$

Em que, q_t é a quantidade de metal adsorvido em um determinado tempo (meq g^{-1}); q_e é a quantidade de metal adsorvida no equilíbrio (meq g^{-1}); k_1 é a constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1}) e t é o tempo (min).

2.4.2. Modelo de Pseudo-Segunda Ordem

A representação da equação de pseudo-segunda ordem é dada por Royer *et al.* (2008):

$$q_t = q_e \frac{q_e k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (04)$$

Em que, k_2 é a constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{min g}^{-1}\text{meq}^{-1}$).

2.5. Influência das Variáveis pH, Temperatura e Velocidade de Agitação

Para analisar a influência das variáveis pH, temperatura e velocidade de agitação na quantidade de níquel adsorvido pelo bagaço de cana foi empregado um Planejamento Experimental Completo 2^3 . Fixaram-se os valores dos parâmetros: tempo de contato (180 minutos), dosagem do adsorvente (2 g L^{-1}), concentração inicial de níquel ($8,2 \pm 0,05 \text{ meq L}^{-1}$) e volume de solução de níquel (50 mL). Os parâmetros adotados foram pH de 4,0 e 5,0, temperatura de 25 e $35 \text{ }^\circ\text{C}$ e velocidade de agitação de 75 e 150 rpm. Os experimentos foram realizados em duplicata.

A quantidade de metal adsorvido pelo bagaço de cana no equilíbrio foi calculada utilizando a Equação (01).

3. RESULTADOS

3.2. Influência da Dosagem do Adsorvente

Na Figura 1 são apresentados os resultados dos experimentos que determinaram a dosagem biomassa/metal para a adsorção do íon níquel.

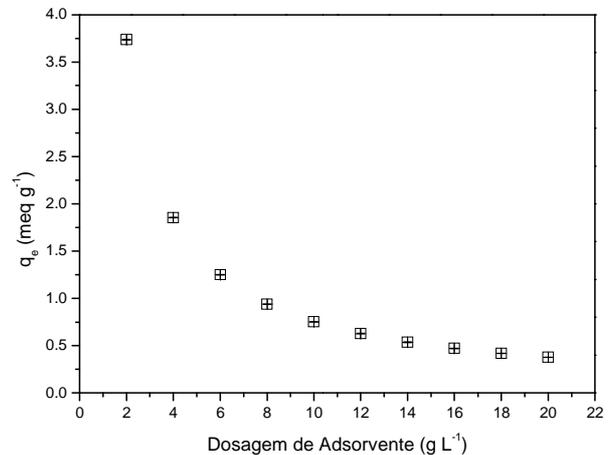


Figura 1. Efeito da dosagem do adsorvente bagaço de cana-de-açúcar na adsorção do metal níquel ($C_0 = 8,2 \pm 0,05 \text{ meq L}^{-1}$; 75 rpm, $25 \text{ }^\circ\text{C}$, pH 4,0, 180 minutos).

Observa-se uma redução na quantidade do metal adsorvida no equilíbrio com o aumento das dosagens adsorvente/metal analisadas, indicando como a melhor dosagem 2 g L^{-1} a partir da qual a porcentagem de remoção do metal níquel se mantém constante em torno de 91%. Assim, a dosagem de 2 g L^{-1} foi empregada nos experimentos posteriores.

Gaubeur *et al.* (2012) também estudaram a influência da dosagem na adsorção do íon níquel pelo bagaço de cana-de-açúcar *in natura* na granulometria de 2 mm, sendo as dosagens avaliadas de 1,0, 4,0 e $8,0 \text{ g L}^{-1}$ em pH 5,0 e tempo de contato de 60 minutos. Os autores verificaram que a melhor remoção ocorreu na dosagem de $4,0 \text{ g L}^{-1}$ com uma porcentagem de adsorção de 40% de níquel.

Resultados obtidos por Gupta *et al.* (2010) indicaram uma dose de 10 g L^{-1} de adsorvente bagaço de cana-de-açúcar para a remoção de $1,18 \text{ mg g}^{-1}$ para o cádmio e $0,96 \text{ mg g}^{-1}$ para o níquel, na temperatura de $30 \text{ }^\circ\text{C}$ e pH ótimo de 6,0 e 6,5, respectivamente.

3.3. Cinética de adsorção

Os resultados da quantidade de metal níquel removido por 0,1 gramas do adsorvente bagaço de cana obtidos experimentalmente e as constantes



cinéticas dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Constantes cinéticas de adsorção do níquel pelo bagaço de cana-de-açúcar, q_e estimado, e coeficiente de determinação para os modelos.

Modelo Pseudo-Primeira Ordem	
k_1 (min^{-1})	2,851
q_e (calc) (meq g^{-1})	1,321
q_e (exp) (meq g^{-1})	1,432
R^2	0,991
Modelo Pseudo-Segunda Ordem	
k_2 ($\text{g min}^{-1} \text{meq}^{-1}$)	5,032
q_e (calc) (meq g^{-1})	1,351
q_e (exp) (meq g^{-1})	1,432
R^2	0,994

Analisando-se os valores da Tabela 1, pode-se verificar que tanto o modelo de pseudo-primeira ordem quanto o modelo de pseudo-segunda ordem apresentaram bom desempenho na representação dos dados experimentais. Este fato pode ser comprovado pelo coeficiente de determinação ($R^2 > 0,99$) e pela proximidade dos valores de q_e experimental com os teóricos, indicando a aplicabilidade das equações cinéticas no processo de adsorção do níquel usando o adsorvente bagaço de cana-de-açúcar.

Os dados experimentais cinéticos e a modelagem cinética da adsorção do níquel pelo adsorvente são apresentados na Figura 2.

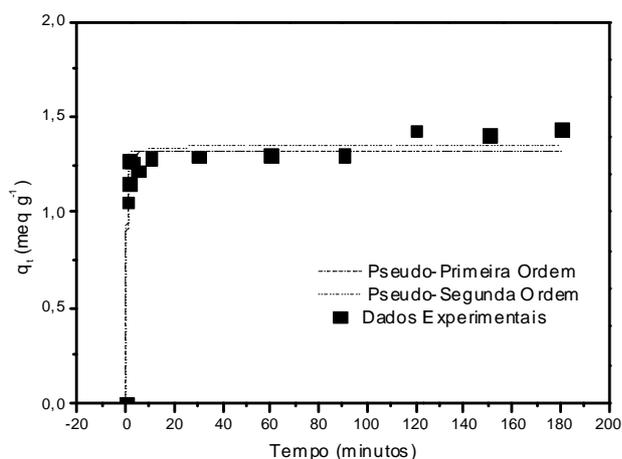


Figura 2. Dados experimentais e modelagem cinética da adsorção do metal níquel pelo bagaço de cana-de-açúcar ($C_0 = 9,2 \pm 0,05 \text{ meq L}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 4,0$, 75 rpm , $\text{dosagem} = 2 \text{ g L}^{-1}$).

Analisando-se a Figura 2 observa-se que a maior quantidade adsorvida de metal níquel ocorreu em torno de 120 minutos, o que corresponde a uma remoção de $1,43 \pm 0,024 \text{ meq}$ do metal/g de adsorvente. Após este período, o metal removido manteve-se praticamente constante no sistema.

Gupta *et al.* (2010) estudaram o uso do bagaço de cana-de-açúcar na remoção de íons metálicos cádmio e níquel, obtendo um equilíbrio de adsorção em torno de 60 minutos e 80 minutos, respectivamente.

3.1. Influência das Variáveis pH, Temperatura e Velocidade de Agitação

O planejamento experimental fatorial completo teve como objetivo avaliar a influência das variáveis pH, temperatura e velocidade de agitação na adsorção de níquel pelo adsorvente bagaço de cana-de-açúcar.

A matriz do planejamento experimental fatorial completo com os valores codificados (-1, +1) e reais das variáveis pH, temperatura e velocidade e a variável resposta quantidade de metal removida por grama de bagaço de cana é apresentada na Tabela 2.

Tabela 2. Matriz do planejamento experimental fatorial completo, seus valores codificados e reais para a adsorção do níquel pelo bagaço de cana-de-açúcar.

	Valores codificados			Valores reais			Quantidade de metal removida (meq g ⁻¹)
	pH (X ₁)	Temperatura (X ₂)	Velocidade de agitação (X ₃)	pH	Temperatura (X ₂)	Velocidade de agitação (X ₃)	
1	-1	-1	-1	4,0	25	75	2,425±0,008
2	+1	-1	-1	5,0	25	75	2,564±0,019
3	-1	+1	-1	4,0	35	75	0,523±0,031
4	+1	+1	-1	5,0	35	75	0,445±0,049
5	-1	-1	+1	4,0	25	150	0,630±0,033
6	+1	-1	+1	5,0	25	150	0,624±0,058
7	-1	+1	+1	4,0	35	150	0,332±0,038
8	+1	+1	+1	5,0	35	150	0,357±0,072

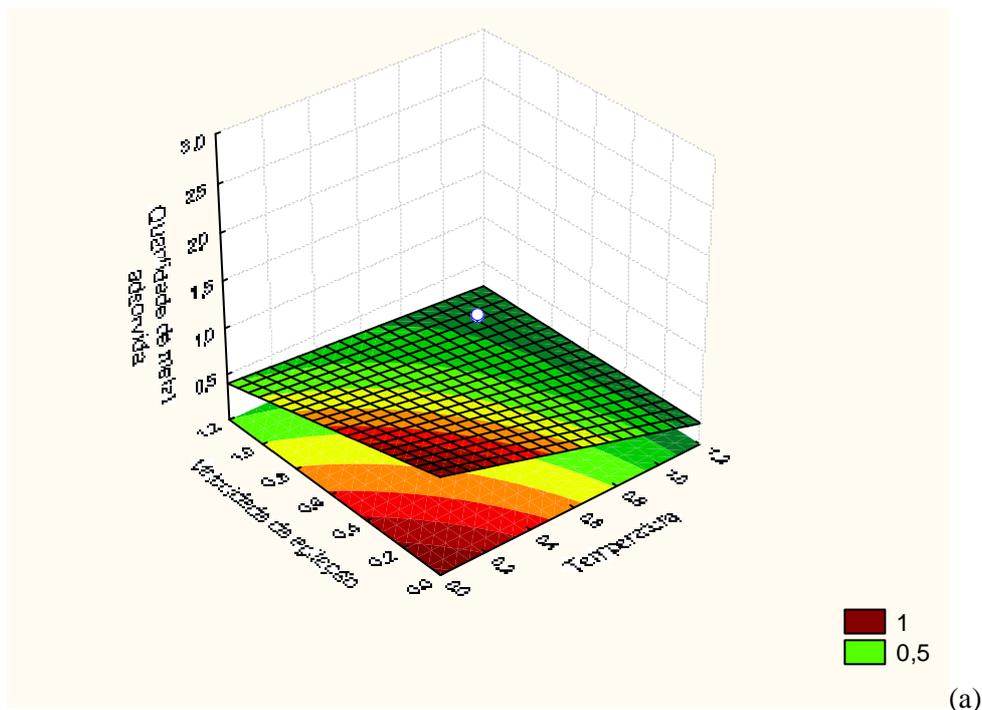
Observa-se na Tabela 2 que o melhor resultado obtido ocorreu no ensaio 2, que corresponde a uma remoção de níquel de 2,564 meq g⁻¹ de adsorvente na condição de pH 5,0, temperatura de 25 °C e velocidade de agitação de 75 rpm.

O planejamento experimental fatorial completo permitiu a geração de um modelo matemático que representa a remoção do metal níquel pelo bagaço em função das variáveis pH, temperatura e velocidade de agitação, com coeficiente de determinação R²= 0,9987 e nível de significância de 5%.

$$R_m = 0,98750 - 1,14650T - 1,00350v + 0,86400T * v \quad (04)$$

Em que, R_m é a quantidade de metal removido (meq g⁻¹); T é a temperatura (°C); v é a velocidade de agitação (rpm).

Na Figura 3-(a) e 3-(b) é apresentada a superfície de resposta com o intuito de otimizar a quantidade de metal removida.



(a)

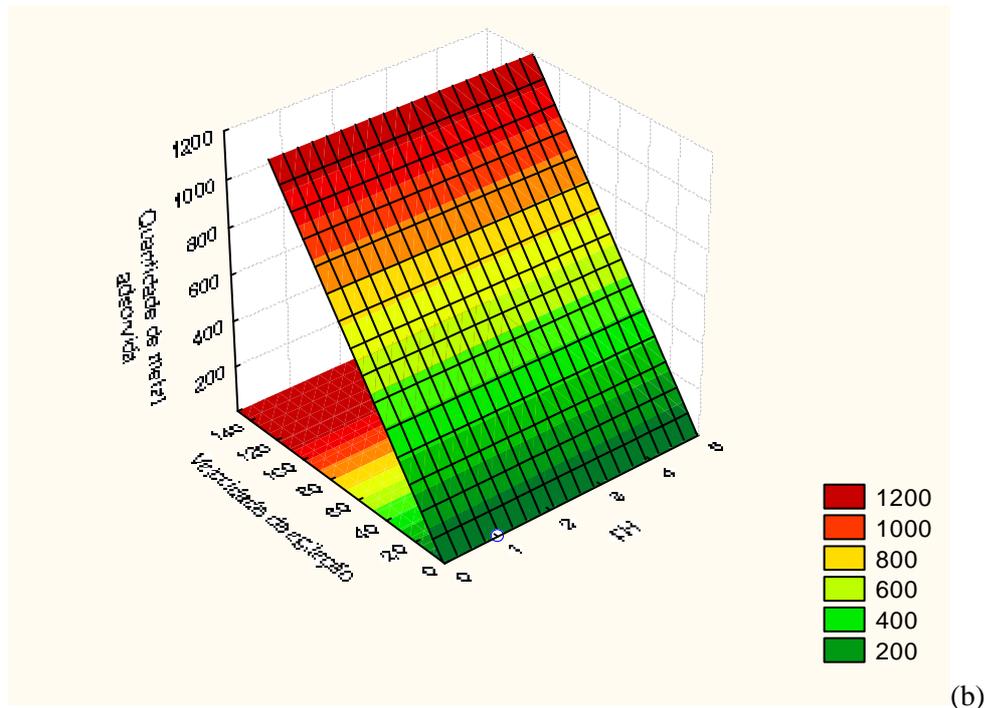


Figura 3. (a); (b) superfícies de resposta geradas para o processo de adsorção.

As superfícies de resposta do modelo indicam que o pH nos níveis avaliados não possuem influência significativa na quantidade de metal removida. Para valores mais baixos de velocidade de agitação e temperatura obtêm-se valores mais elevados para a quantidade de metal níquel removida pelo adsorvente bagaço de cana, conforme se observa na superfície de resposta.

SOUZA (2008) estudou a capacidade do bagaço de cana-de-açúcar na remoção de óleos e graxas em pH 1,0, avaliando os parâmetros concentração de óleo (6, 10, 20, 30 e 36 %), quantidade de biomassa (0,6, 1, 2, 3 e 6 g), temperatura (25, 30, 40, 50 e 55 °C) e rotação (75, 90, 100, 110 e 124 rpm). O autor verificou que a melhor remoção ocorreu na concentração da solução entre 10 e 30%, rotação entre 90 e 110 rpm, quantidade de biomassa entre 1,0 e 3,0 g e temperatura entre 25 e 50 °C.

4. CONCLUSÃO

Neste trabalho foi avaliada a utilização do bagaço de cana-de-açúcar como material adsorvente do metal níquel. As dosagens adsorvente/metal avaliadas indicaram 2 g L⁻¹ como apropriada para o processo de adsorção,

representando 91% de remoção do íon níquel. O tempo necessário para o sistema atingir o equilíbrio foi de 120 minutos com um $q_e = 1,43 \pm 0,024$ meq g⁻¹. Os dados experimentais cinéticos foram ajustados por ambos os modelos cinéticos. O planejamento fatorial completo 2³ forneceu como melhores condições experimentais para a maior remoção de níquel pelo adsorvente bagaço de cana o pH igual a 5,0, temperatura de 25 °C e velocidade de agitação de 75 rpm. A partir destas condições otimizadas pode ser realizado o levantamento de isotermas de adsorção. O bagaço de cana-de-açúcar, um subproduto agroindustrial, demonstrou ser um adsorvente alternativo e atrativo com boa capacidade de remoção do metal níquel.

5. BIBLIOGRAFIA

CONAB: Companhia Nacional de Abastecimento. 2012. Disponível em: <<http://www.conab.gov.br>>. Acesso em: 07 Abr. 2013.

CORTEZ, L.; MAGALHÃES, P.; HAPPI, J. **Principais subprodutos da agroindústria**



canaveira e sua valorização. Revista Brasileira de Energia, v. 2, n. 2, p. 111-146, 1992.

GAUBEUR, I.; VIANA, B. A. **Avaliação e aplicação de coco verde e cana-de-açúcar na retenção de metal níquel e zinco.** Centro de ciências naturais e humanas, Universidade Federal do ABC, Santo André, SP, 2012.

GUPTA, V.K.; JAIN, C. K., ALI, I.; SHARMA, M.; SAINI, V.K. **Removal of cadmium and nickel from wastewater using bagasse fly – a sugar industry waste.** Water Res., v. 37, p. 4038-4044, 2003.

MOREIRA J. R.; GOLDEMBERG J. **The alcohol program.** Energy Policy, v. 27, p. 229-245, 1999.

ROYER, B. **Remoção de corantes têxteis utilizando casca de semente de *Araucária angustifolia* como biossorvente.** Dissertação de mestrado em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS, 2008.

SOUZA, F. P. **Estudo da remoção de óleos e graxas em efluentes de petróleo utilizando bagaço da cana.** UNIFACS, v.11, n.1, p. 11, 2008.