

REMOÇÃO DE FERRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS POR ADSORÇÃO EM BAGAÇO DE CANA TRATADO COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

M. N. Carvalho¹; C. A. M. Abreu¹; M. G. Ghislandi³; D. C. S. Sales²; M. Benachour¹; M. A. da Motta¹

1- Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal de Pernambuco.
Av. Prof. Moraes Rego, 1235 – CEP: 50670-901 – Recife – PE – Brasil.
Telefone PABX: (81) 2126-8247 – Email: marildacarv@gmail.com
2- Associação Caruaruense de Ensino Superior e Técnico
Av. Portugal, 584 – CEP: 55016-400 – Caruaru – PE – Brasil.
3- Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste - CETENE
Av. Prof. Luiz Freire, 01 – CEP: 50740-540 – Recife – PE – Brasil.

RESUMO: A presença de metais pesados em altos níveis em águas superficiais ou subterrâneas representa um risco à saúde humana e ao meio ambiente. Visando a redução dos teores desses metais, indica-se a adsorção por rejeitos de biomassas, tais como o bagaço de cana. No presente trabalho, o bagaço de cana tratado foi usado para remoção de ferro de amostras de água. Foram conduzidas avaliações em batelada para remoção de ferro, onde foram investigadas a cinética e o equilíbrio de adsorção. Os resultados indicaram remoção máxima de ferro de 80% na concentração de 5,0 mg/L com 1,0 g de adsorvente, com capacidade máxima de adsorção do bagaço de 0,45 mg/g. Os ajustes dos modelos aos dados de equilíbrio (modelo de Langmuir) e cinético (taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem) foram satisfatórios, com coeficientes de correlação superiores a 0,97.

PALAVRAS-CHAVE: adsorção; ferro; bagaço de cana.

ABSTRACT: The presence of heavy metals at high levels in surface water or groundwater poses a risk to human health and the environment. In order to reduce the levels of these metals indicates the adsorption by biomass wastes such as sugarcane bagasse. In the present work, the treated bagasse was used to remove iron from water samples. Evaluations were performed in batch to removal of iron which were investigated the kinetic and equilibrium adsorption. The results indicated maximum iron removal of 80% at the concentration 5.0 mg/L and 1.0 g of adsorbent with maximum adsorption capacity of 0.45 mg/g. The fit of models to the equilibrium data (Langmuir model) and kinetic data (pseudo-first order adsorption rate) were satisfactory with correlations coefficients greater than 0.97.

KEYWORDS: adsorption; iron; sugarcane bagasse.

1. INTRODUÇÃO

Os metais pesados ocorrem nas águas naturalmente ou podem ser introduzidos através de inúmeras atividades industriais (WANG; CHEN, 2009). A presença desses metais em níveis acima dos estabelecidos pela resolução 357/2005 do CONAMA (ARMAS et al., 2007), em águas superficiais ou subterrâneas, representa um dos

maiores riscos à saúde humana e ao meio ambiente (MORAES; JORDÃO, 2002). Dentre os processos indicados para remoção de metais pesados, destacam-se aqueles que recorrem à adsorção (ALBARELLI et al., 2011; LO et al., 2012; TREVIÑO-CORDERO et al., 2013). Nos processos adsorptivos, materiais adsorventes com características específicas de superfície servem à remoção de compostos em etapas de purificação



(PEREIRA et al., 2008). Como adsorventes, diversas matérias-primas são largamente usadas, tais como minerais, microrganismos, algas, biomassas diversas e diferentes subprodutos e resíduos de processos industriais (COSTA; SCHNEIDER; RUBIO, 2000).

O uso de biomassas como materiais adsorventes vem ganhando destaque devido às diversas vantagens de uso, dentre as quais se podem destacar sua grande área superficial (decorrente da alta porosidade interconectada) (ROCHA et al., 2006). Essas características implicam em elevadas taxas de adsorção (LESMANA et al., 2009), com destaque e para a afinidade entre a biomassa e uma vasta quantidade de poluentes na remoção, como os íons metálicos (WANG; LIN; JUANG, 2003). Essa biomassa usada como adsorvente geralmente se caracteriza por ser um resíduo agrícola ou um rejeito industrial, representando baixo custo de utilização em relação aos adsorventes sintéticos (DA SILVA; AMARAL, 2005; MELO NETO et al., 2013).

A adsorção via biomassas tem sido empregada para a remoção de metais pesados de soluções aquosas com relativo sucesso (CALFA; TOREM, 2007). Biomassas, tais como os subprodutos agrícolas, bagaço de cana, lignina modificada, material celulósico modificado, dentre outras, foram empregadas com adsorvente de metais pesados e podem ser encontrados nos trabalhos de Ghosh e Saha (2012); Komy, Abdelraheem e Ismail (2013); Lin et al. (2012) e Peng et al. (2012). No geral, os resultados vêm mostrando que a remoção de metais pesados por adsorção através de biomassas é eficaz.

A presença elevada de ferro em águas é indesejável devido ao mesmo conferir cor avermelhada a mesma quando exposta ao ar pela oxidação do Fe^{2+} a Fe^{3+} , deixar gosto metálico e amargo, provocar incrustações nas tubulações e reservatórios e favorecer o crescimento de bactérias de ferro, tais como a *Spyrophyllum ferrugineum* e a *Gallionella ferruginea* (CARVALHO, 2005).

No presente trabalho foi investigada a adsorção do íon ferro abundante nas águas subterrâneas da região nordeste de Pernambuco – PE usando bagaço de cana. A biomassa foi preparada através de oxidação com peróxido de hidrogênio para remoção da matéria orgânica (a presença dificulta a adsorção de metais pesados; a remoção promove o aumento superficial e disponibilidade de grupos funcionais como sítios

para adsorção). Avaliações de equilíbrio e cinética de adsorção do ferro foram conduzidas em batelada e a eficiência de remoção, parâmetros cinéticos e de equilíbrio foram quantificados.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Preparação do Adsorvente

As amostras do bagaço de cana-de-açúcar precursoras dos adsorventes foram coletadas na cidade de Araçoiaba localizada na região nordeste do Brasil. Inicialmente, o bagaço *in natura* foi cortado em pedaços, lavado com água destilada e seco em estufa mantida a 60 °C por 24 h. Na sequência, o material foi triturado em moinho de facas e classificado em peneiras ABNT n° 100 (# 0,150 mm). Para garantir a oxidação da matéria orgânica necessária para uso do bagaço como adsorvente, foi realizado o tratamento via adição de peróxido de hidrogênio (100 v/v; 250 mL/100 g de bagaço) segundo o método proposto por Gupta e Ali (2000).

2.2. Caracterização

2.2.1. Quantificação do teor inicial de ferro no precursor: Devido à possibilidade do precursor utilizado já apresentar teores significativos de ferro em sua composição, foi determinado inicialmente sua quantidade nesse material. Essa quantificação serviu à correção dos valores determinados para remoção de ferro pelos adsorventes em contato com as águas subterrâneas. As análises dos teores de ferro foram realizadas por espectrofotometria de absorção atômica (CG AA 7000 BC Atomic Absorption Spectrometer) em triplicata.

2.2.2. Quantificação do teor inicial de ferro na água: Amostras foram retiradas de águas subterrâneas coletadas de poços artesianos da cidade do Recife, localizada na Região nordeste do Brasil. As análises em duplicata para determinação do teor inicial de ferro foram realizadas por espectrofotometria de absorção atômica, segundo a metodologia apresentada por Anaissi et al., (2009). As análises apresentaram resultados de teores de ferro variando na faixa entre 0,68 – 3,40 mg/L. Com base nesses resultados, foram preparadas soluções modelo de ferro partindo do padrão TritisolR – ferro 1000 mg (Merck), em concentrações na faixa entre 5,0 – 40,0 mg/L.

2.2.3. Análise textural: A caracterização textural das amostras de bagaço de cana foram



conduzidas via análise de BET com N₂ a 77 K, usando o microporosímetro ASAP 2010 – Micromeritics.

2.2.4. Análise morfológica: A morfologia das amostras tratadas de bagaço de cana foi verificada através de microscopia ótica, recorrendo-se ao Microscópio Óptico WiTec Alpha 300s com lentes Nikon de 20x/0,4 e Nikon 10x/0,3.

2.3. Equilíbrio de adsorção

Em erlenmeyers selados de 250 mL foram adicionados volumes de 25,0 mL das soluções de ferro preparadas: 5,0; 10,0; 15,0; 20,0; 30,0; 35,0; 40,0 mg/L e 1,0 g de adsorvente. As misturas foram colocadas sob agitação (300 RPM) à temperatura ambiente por 120 min. Na sequência, as amostras foram filtradas e analisadas por espectrofotometria de absorção atômica.

A Equação (1) permite de quantificar a massa de adsorvato adsorvido por massa unidade de massa de adsorvente no estado de equilíbrio

$$q = (C_0 - C) \times (V_L / m) \quad (01)$$

na qual C_0 é a concentração inicial do metal, C é concentração de ferro na solução, V_L é volume da fase líquida e m é a massa do adsorvente.

2.4. Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção foi avaliada em batelada nas seguintes condições: 25,0 mL de solução; 10,0 mg/L de concentração de ferro; temperatura ambiente (27 °C); 300 RPM; 1,0 g de adsorvente. Amostras foram tomadas em intervalos de 10 min durante 100 min, sendo filtradas e analisadas por espectrofotometria de absorção atômica. Cada amostra foi retirada de um erlenmeyer individual, totalizando 10 recipientes.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Efeito do tratamento do bagaço por peróxido de hidrogênio

O efeito do tratamento do bagaço de cana por peróxido foi avaliado em comparação ao precursor sem tratamento na remoção de ferro. Ensaio de avaliação da adsorção foram conduzidos nas condições: 20,0 mg/L; 27 °C; 300 RPM; pH 6; 1,0 g de adsorvente. Quantificaram-se capacidades de adsorção de

0,06 mg/g e 0,32 mg/g para adsorventes tratados e sem tratamento, respectivamente. Esses resultados indicaram que a presença de matéria orgânica, principalmente a lignina, diminui a disponibilidade de sítios ativos para adsorção de outros componentes. Em comparação pós-tratamento com o material *in natura*, observou-se um crescimento de cinco vezes na capacidade de adsorção do material.

3.2. Teor de ferro nos precursores

Com base nas análises via absorção atômica os resultados indicaram que as concentrações de ferro iniciais nas amostras de bagaço usadas não foram significativas em relação àquelas adotadas para avaliação da adsorção, apresentando valor médio de 0,01 mg/L. Esse resultado garantiu que todo o ferro residual quantificado na solução restou do que foi adsorvido pelo bagaço sem interferência prévia de ferro já contido no adsorvente.

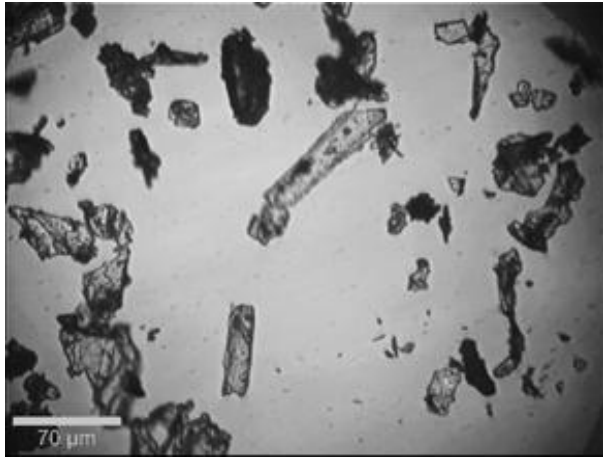
3.3. Análise textural

As áreas superficiais obtidas para o bagaço de cana *in natura* e tratado foram de 1,09 m²/g e 1,75 m²/g, respectivamente. Esses resultados indicaram que o tratamento com peróxido de hidrogênio implicou em um aumento de 58% na área superficial do bagaço, promovendo a adsorção. O valor obtido pós-tratamento se mostrou superior aos obtidos por Gusmão et al. (2013), que usando material e método de análise semelhantes observou uma área de superfície de 1,458 m²/g para o tratamento com EDTA. Zhang et al. (2013) obtiveram um aumento de até 1,8 m²/g na área superficial de um bagaço de cana moído semelhante, para uso na adsorção de corantes catiônicos.

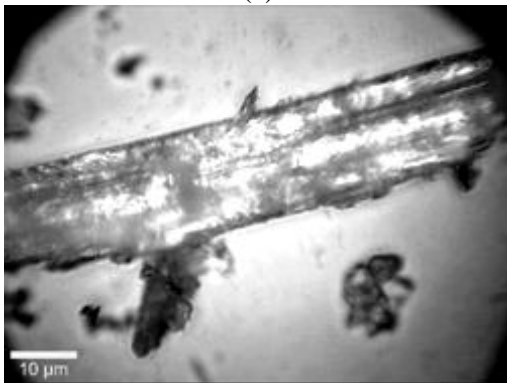
3.4. Análise Morfológica

Os resultados da análise morfológica das amostras tratadas de bagaço de cana estão apresentados na Figura 1. As imagens indicaram que as amostras apresentavam partículas de tamanhos variados, distribuídas na faixa de micro a macropartículas, já visíveis com aumentos de 10x (Figura 1a). O bagaço de cana possuía partículas bastante heterogêneas, com fibras que apresentaram tamanhos superiores a 100 µm (Figura 1b) e partículas menores dispersas (Figura 1c), formadas possivelmente durante o processo de moagem. A superfície das partículas se

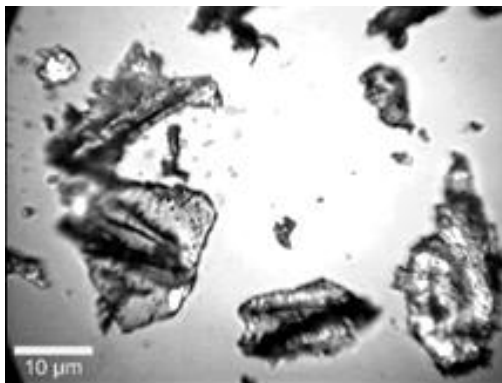
apresentou relativamente rugosa, estruturada sobre fibras alinhadas no sentido longitudinal.



(a)



(b)



(c)

Figura 1. Microscopia ótica do bagaço de cana.

3.5. Cinética e Equilíbrio de Adsorção

Os valores das capacidades adsorptivas obtidos na avaliação do equilíbrio de adsorção ferro-bagaço de cana estão apresentados na Figura 2. O modelo de Langmuir (SRIVASTAVA; MALL; MISHRA, 2006), Equação 02, foi usada na determinação dos parâmetros de equilíbrio.

$$q_e = q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (02)$$

onde q_e é a capacidade adsorptiva no equilíbrio, q_m é a capacidade adsorptiva na saturação, K_L é a constante de equilíbrio de adsorção e C_e é a concentração final de ferro em solução no equilíbrio.

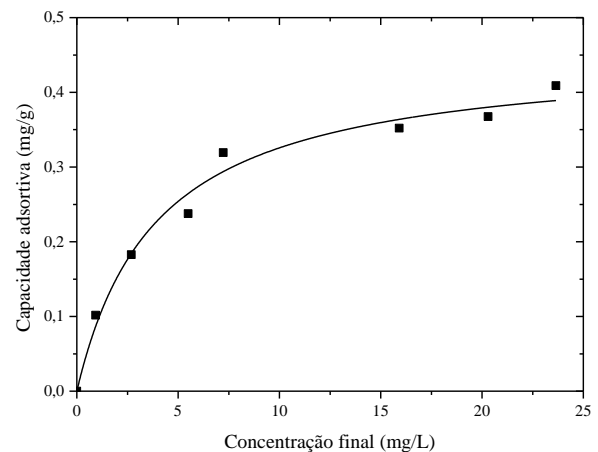


Figura 2. Equilíbrio de adsorção ferro-bagaço de cana.

O ajuste dos dados experimentais ao modelo de Langmuir resultou nos valores 0,45 mg/g e 0,26 L/mg para a capacidade adsorptiva na saturação e constante de equilíbrio de adsorção, respectivamente, com coeficiente de correlação de 0,97. A avaliação cinética recorreu ao balanço material (Equação 03) considerando uma taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem, representada na Equação 04 (GUSMÃO, 2011).

$$-V_L \frac{dC}{dt} = m \frac{dq}{dt} \quad (03)$$

$$\frac{dq}{dt} = k(q_e - q) \quad (04)$$

nas quais t é o tempo e k é a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem. Na Figura 3 estão apresentadas as evoluções e respectivos ajustes aos modelos propostos para a concentração final do ferro em solução e da capacidade adsorptiva. Durante a avaliação cinética de adsorção foi considerada a transferência de massa externa como etapa controladora, portanto, tendo-se adotado o modelo da força motriz linear



(Equação 04) para a representação do comportamento do processo. Os ajustes indicaram boa correlação (coeficiente de $R^2 = 0,98$) entre os dados experimentais e os modelos propostos, com valor de $0,1973 \text{ s}^{-1}$ para o parâmetro de transferência (k). A partir das evoluções foi possível observar que a velocidade de adsorção foi maior até os primeiros 20 min decorridos do início do processo, onde na sequência a adsorção se processou lentamente. Observações semelhantes foram feitas por SRIVASTAVA; MALL; MISHRA (2006) ao estudarem a adsorção de cádmio e níquel por bagaço de cana. Os autores destacaram que a adsorção ocorreu de forma muito rápida durante os primeiros 20 min de contato entre as fases.

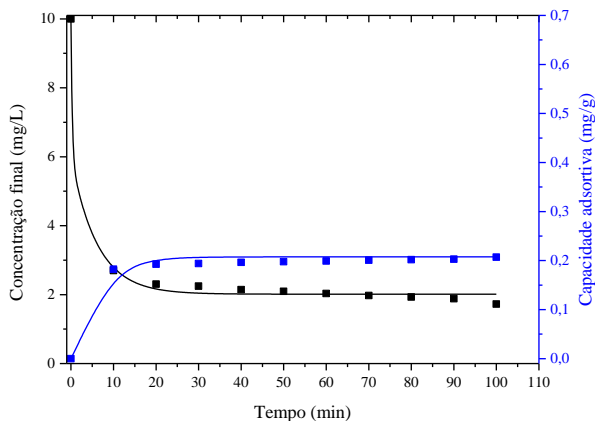


Figura 3. Evolução da concentração final do ferro em solução e da capacidade adsorptiva. Condições: pH 6,0; 27°C.

4. CONCLUSÃO

A remoção de ferro de amostras de água foi realizada por adsorção em bagaço de cana preparado por tratamento térmico. As avaliações cinéticas e de equilíbrio foram conduzidas em batelada, onde foi obtida remoção máxima de 80% operando com 5,0 mg/L de concentração de ferro em solução e 1,0 g de adsorvente. Os dados do equilíbrio foram ajustados ao modelo de Langmuir, resultando nos valores 0,45 mg/g e 0,26 L/mg para a capacidade adsorptiva na saturação e constante de equilíbrio de adsorção, respectivamente, com coeficiente de correlação de 0,97. O acompanhamento cinético do processo indicou maior velocidade de adsorção nos primeiros 20 minutos decorridos do início do processo. O ajuste da cinética de adsorção ao modelo de taxa de

adsorção de pseudo-primeira ordem apresentou boa correlação, com valor de $0,1973 \text{ s}^{-1}$ para a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem.

4. REFERÊNCIAS

ALBARELLI, J. Q. et al. Effects of supercritical carbon dioxide on waste banana peels for heavy metal removal. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 58, n. 3, p. 343–351, 2011.

ANAISSI, F. J. et al. Caracterização e propriedades do material coloidal nanoestruturado β -FeOOH/bentonita. **Quím. Nova**, p. 2006–2010, 2009.

ARMAS, E. D. DE et al. Diagnóstico espaço-temporal da ocorrência de herbicidas nas águas superficiais e sedimentos do rio Corumbataí e principais afluentes. **Química Nova**, v. 30, n. 05, p. 1119–1127, 2007.

CALFA, B. A.; TOREM, M. L. Biorreagentes - aplicações na remoção de metais pesados contidos em efluentes líquidos por biossorção/bioflotação. **REM-Revista Escola de Minas**, v. 60, n. 3, p. 537–542, 2007.

CARVALHO, M. DO N. **Avaliação do processo de remoção de ferro em água de origem subterrânea por adsorção com materiais naturais**. Dissertação de Mestrado—Recife: Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, 2005.

COSTA, C. A.; SCHNEIDER, I. A. H.; RUBIO, J. Plantas aquáticas secas: uma alternativa moderna para remoção de metais pesados de efluentes industriais. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 5, n. 1, p. 19–24, 2000.

DA SILVA, F. R. A.; AMARAL, S. P. Avaliação de processos de adsorção de metais pesados: um estudo experimental com propostas de utilização de subprodutos. **Boletim Técnico Organização & Estratégia**, v. 2, n. 3, p. 378–393, 2005.

GHOSH, A.; SAHA, P. D. Optimization of copper adsorption by chemically modified fly ash using response surface methodology modeling. **Desalination and Water Treatment**, v. 49, n. 1-3, p. 218–226, 2012.



GUPTA, V. K.; ALI, I. Utilisation of bagasse fly ash (a sugar industry waste) for the removal of copper and zinc from wastewater. **Separation and Purification Technology**, v. 18, n. 2, p. 131–140, 2000.

GUSMÃO, K. A. G. **Estudo de adsorção em solução aquosa de dois corantes catiônicos e de uma eteramina usando bagaços de cana modificados quimicamente**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Ambiental—[s.l.] Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, 2011.

KOMY, Z. R.; ABDELRAHEEM, W. H.; ISMAIL, N. M. Biosorption of Cu^{2+} by *Eichhornia crassipes*: Physicochemical characterization, biosorption modeling and mechanism. **Journal of King Saud University - Science**, v. 25, n. 1, p. 47–56, 2013.

LESMANA, S. O. et al. Studies on potential applications of biomass for the separation of heavy metals from water and wastewater. **Invited Review Issue 2009**, v. 44, n. 1, p. 19–41, 2009.

LIN, S. et al. Long-root *Eichhornia crassipes* as a biodegradable adsorbent for aqueous As(III) and As(V). **Chemical Engineering Journal**, v. 183, p. 365–371, 2012.

LO, S.-F. et al. Adsorption capacity and removal efficiency of heavy metal ions by Moso and Ma bamboo activated carbons. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 90, n. 9, p. 1397–1406, 2012.

MELO NETO, R. R. et al. Remoção de nitrato da água utilizando bagaço de caju quimicamente modificado. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, v. 8, n. 4, p. 08–16, 2013.

MORAES, D. S. DE L.; JORDÃO, B. Q. Degradação de recursos hídricos e seus efeitos sobre a saúde humana. **Rev Saúde Pública**, v. 36, n. 3, p. 370–4, 2002.

PENG, X.-W. et al. Highly effective adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by macroporous xylan-rich hemicelluloses-based hydrogel. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 60, n. 15, p. 3909–3916, 2012.

PEREIRA, E. et al. Preparação de carvão ativado em baixas temperaturas de carbonização a partir de rejeitos de café: utilização de FeCl_3 como agente ativante. **Quím. Nova**, p. 1296–1300, 2008.

ROCHA, W. D. DA et al. Adsorção de cobre por carvões ativados de endocarpo de noz macadâmia e de semente de goiaba. **Rem: Rev. Esc. Minas**, p. 409–414, 2006.

SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I. D.; MISHRA, I. M. Equilibrium modelling of single and binary adsorption of cadmium and nickel onto bagasse fly ash. **Chemical Engineering Journal**, v. 117, n. 1, p. 79–91, 2006.

TREVIÑO-CORDERO, H. et al. Synthesis and adsorption properties of activated carbons from biomass of *Prunus domestica* and *Jacaranda mimosifolia* for the removal of heavy metals and dyes from water. **Industrial Crops and Products**, v. 42, p. 315–323, 2013.

WANG, J.; CHEN, C. Biosorbents for heavy metals removal and their future. **Biotechnology Advances**, v. 27, n. 2, p. 195–226, 2009.

WANG, Y.-H.; LIN, S.-H.; JUANG, R.-S. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using various low-cost adsorbents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 102, n. 2–3, p. 291–302, 2003.

ZHANG, Z. et al. Comparative study on adsorption of two cationic dyes by milled sugarcane bagasse. **Industrial Crops and Products**, v. 42, n. 0, p. 41–49, 2013.