

24. Águas

Estudo avaliativo dos parâmetros de adsorção de íons metálicos por nanocompósitos de bagaço-de-cana e magnetita para bioremediação de águas

Carvalho, Juliana T. T.; Labuto, Geórgia C. (CO); Carrilho, Elma N. V. M. (O)
jucarvalho01@outlook.com; geolabuto@gmail.com; elma.carrilho@gmail.com.

Centro de Ciências Agrárias
Universidade Federal de São Carlos - UFSCar

Resumo

A biossorção é uma técnica amplamente empregada em processos de remediação de efluentes. Associado à nanotecnologia, este trabalho propõe o uso de nanocompósito de bagaço-de-cana e nanopartículas ferromagnéticas (Fe_3O_4) na remoção de íons metálicos presentes em águas contaminadas, sendo este um material relevante por tratar-se de resíduo agrícola, abundante e de fácil acesso. Os nanocompósitos foram sintetizados com biomassa de bagaço-de-cana através do método de coprecipitação, em meio ácido, método simples e eficiente para obtenção de nanopartículas. Após a síntese, foram obtidos dois nanocompósitos a partir do bagaço-de-cana *in natura* (SB-NP) e lixiviado (MSB-NP). Foi realizado o teste de Ponto de Carga Zero (PCZ) conduzido na faixa de pH 2 a 12, obtendo valores de pH 5,59 (SB-NP) e 5,95 (MSB-NP). No estudo cinético com solução multielementar de Cu(II), Mn(II) e Zn(II), a sorção foi atingida nos 5 min iniciais, atingindo equilíbrio em 120 min. A superfície dos adsorventes foi caracterizada em relação à sua afinidade com analitos catiônicos e aniônicos, e os nanocompósitos obtiveram maior afinidade com os analitos catiônicos, indicando a predominância de cargas negativas em sua superfície. A capacidade de sorção experimental (Q_{exp}) destes materiais para Cu(II) foi de $7,46 \text{ mg g}^{-1}$ (SB-NP) e $11,39 \text{ mg g}^{-1}$ (MSB-NP). Os modelos isotérmicos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich foram ajustados aos dados obtidos, onde SB-NP obteve melhor ajuste para Freundlich ($r^2 = 0,9530$) e Dubinin-Radushkevich ($r^2 = 0,8624$), enquanto MSB-NP foi melhor descrito por Langmuir ($r^2 = 0,9478$) e Freundlich ($r^2 = 0,9613$).

Palavras chave: nanotecnologia, bioremediação, resíduo agrícola, descontaminação de águas

Introdução

Atualmente, um dos principais problemas que afeta a qualidade dos efluentes é a contaminação por componentes que não são removidos nos procesos de tratamento de água e esgoto convencionais. Esses contaminantes são em sua maioria metais pesados, corantes e fármacos, provenientes principalmente do descarte de resíduos do setor industrial e agrícola, e que podem se apresentar tóxicos, ocasionando contaminação de efluentes, solos, animais e seres humanos, devido a seus efeitos bioacumulativos no sistema (Beltrame, Lhamby & Beltrame, 2016).

Recentemente, as questões ambientais têm atraído preocupação pelo zelo com o meio ambiente e os recursos naturais, e com isso surgem a todo momento novas tecnologias e inovações a fim de tentar minimizar os impactos negativos causados pelas ações humanas. Como a remediação de efluentes por filtração e decantação não é satisfatória para remover íons metálicos e substâncias orgânicas, adsorventes vêm ganhando destaque por suas altas capacidades de adsorção destes analitos, tornando-se uma alternativa economicamente viável e ambientalmente correta para a remediação de águas e efluentes (Anwar, Shafique, Salman, Dar, & Anwar 2010).

Um potencial adsorvente, abundante e de fácil acesso, no Brasil, é o bagaço de cana-de-açúcar. Este material é um subproduto da indústria sucroalcooleira, setor de grande destaque no país que gera grande quantidade deste resíduo, (bagaço-de-cana), o qual é, muitas vezes, descartado sem nenhuma finalidade (Paula, Tinoco, Rodrigues, Da Silva, & Souza, 2009). O bagaço-de-cana apresenta grande potencialidade para ser aplicado na remediação ambiental, por biossorção, processo que auxilia na remediação de águas contaminadas (Labuto & Carrilho, 2016). Na literatura, existem diversos trabalhos empregando o bagaço-de-cana como um biossorvente, para os mais diversos contaminantes. Essa biomassa apresenta um potencial de adsorção satisfatório para íons metálicos como Cd^{2+} e Pb^{2+} (Karnitz et al., 2017), hidrocarbonetos derivados de petróleo (Brandão, Souza, Ferreira, Hori, & Romanielo, 2010) e corantes orgânicos (Amin, 2008). O bagaço-de-cana modificado também apresenta grande potencial adsorvente. Segundo os trabalhos de Milani et al. (2018a e 2018b), a biomassa de bagaço-de-cana apresenta um potencial de sorção superior quando submetida a um tratamento ácido, em comparação com a biomassa *in natura*.

Os biossorventes podem ser modificados de diversas formas, visando-

se o aumento de sua potencialidade. Um dos processos empregados está associado à nanotecnologia (Michalak, Chojnacka, & Witek-Krowiak, 2013). A modificação dos materiais sorventes com propriedades únicas de nanopartículas, pode promover resultados mais favoráveis quando comparados ao uso do biosorvente *in natura* (Esteves, Barros-Timmons, & Trindade, 2004). Pelo apresentado, esta pesquisa propõe o uso de um nanocompósito a partir de bagaço de cana-de-açúcar e nanopartículas ferromagnéticas (Fe_3O_4), para ser estudado e avaliado quanto à sua eficiência no processo de bioremediação de metais pesados e outros dejetos industriais, afim de ser empregado em larga escala no tratamento de águas contaminadas.

Objetivos

O principal objetivo deste trabalho é sintetizar um nanocompósito eficiente e de baixo custo, a partir de bagaço-de-cana e nanopartículas ferromagnéticas, que terão como principal função conferir propriedades paramagnéticas ao material, facilitando assim a sua retirada do meio contaminado. A pesquisa propõe também o estudo avaliativo dos parâmetros de adsorção, para que o método seja otimizado e a aplicação em larga escala possa vir a ser o mais eficiente possível.

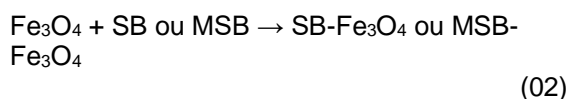
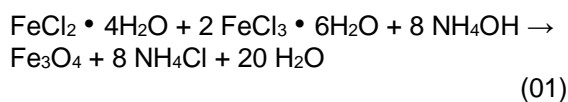
Materiais e Métodos

Preparação da Biomassa

O bagaço de cana-de-açúcar *in natura* (SB) foi lavado e higienizado com água corrente para a remoção de partículas sólidas, e em seguida, lavado com água destilada e desionizada em sistema Milli-Q[®] (Millipore, EUA). O material livre de impurezas foi seco em estufa (Te-394/1, Tecnal, Piracicaba-SP) a 50 °C durante 6 h e posteriormente moído em moinho analítico, peneirados em malha de 12 mm. Além da biomassa *in natura*, foi preparado também um material modificado com ácido nítrico (MSB) a partir do bagaço-de-cana para ser testado paralelamente com o composto *in natura*. Assim, quatro alíquotas de 40 mL de solução de HNO_3 1 mol L⁻¹ juntamente com 1,5 g de biomassa foram utilizadas no processo de modificação química. Após a adição do ácido, a mistura foi agitada e centrifugada a 10.000 rpm (centrífuga 5810R, Eppendorf, Alemanha) durante 5 min a 25 °C para separação do sobrenadante. A biomassa obtida pelo tratamento ácido, foi condicionada com 40 mL de solução tampão $\text{KCH}_3\text{COO}/\text{CH}_3\text{COOH}$ a 0,005 mol L⁻¹ a pH 5,5 (Milani, Debs, Labuto & Carrilho, 2018). Em seguida, o material foi seco em estufa a 50 °C por 6 h e armazenado.

Preparação de nanopartículas de magnetita (NP) e nanocompósito magnético de bagaço de cana-de-açúcar (SB-NP e MSB-NP)

Para a síntese dos nanocompósitos SB-NP e MSB-NP, o método de coprecipitação foi utilizado. Este método de síntese de nanopartículas permite que o material obtido apresente uma cobertura superficial satisfatória pelas nanopartículas, o que contribui para a eficiência do processo de impregnação e de sorção (Yu et al., 2015). Por conta disso, a coprecipitação se trata de um dos métodos mais rápidos e eficientes para obtenção de nanopartículas, e consiste em uma titulação utilizando 200 mL de NH_4OH $0,7 \text{ mol L}^{-1}$ gerando uma precipitação completa de Fe_3O_4 em meio alcalino. Para este processo, os sais $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foram utilizados na proporção 2:1, previamente dissolvidos em HCL $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. As sínteses das nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) (NP) e dos nanocompósitos de bagaço-de-cana (SB-NP) e (MSB-NP) são descritas nas reações 01 e 02 (Panneerselvam, Morad, & Tan, 2011):



Onde SB e MSB são biossorventes de bagaço de cana, *in natura* e modificado, respectivamente.

O processo de síntese dos nanocompósitos ocorre em 1 h, e é

dividido em duas etapas, onde na primeira ocorre a síntese das nanopartículas (Fe_3O_4) pela precipitação completa dos sais de Fe^{2+} e Fe^{3+} proveniente da titulação em meio ácido. Na segunda etapa, a biomassa é adicionada em excesso à solução, elevando-se a temperatura à $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Todo o processo ocorre sob agitação constante para que haja uma impregnação satisfatória das nanopartículas na superfície da biomassa de bagaço-de-cana. Com o auxílio da temperatura elevada, a incorporação das nanopartículas ocorre na superfície da biomassa, gerando o nanocompósito. Ao final desse procedimento, os materiais obtidos são lavados sucessivamente com álcool etílico, e secos em estufa a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ durante o tempo de 6 h. O método de coprecipitação foi aplicado para o bagaço-de-cana *in natura* e modificado com tratamento ácido, gerando dois nanocompósitos, SB-NP e MSB-NP, respectivamente.

Estudo da composição elementar de carbono, nitrogênio, hidrogênio e enxofre.

O bagaço-de-cana é um resíduo da indústria sucroalcooleira, resultante da moagem da cana-de-açúcar. O bagaço-de-cana trata-se de um composto orgânico, e é composto majoritariamente de celulose, hemicelulose e lignina, polissacarídeos formados por longas cadeias orgânicas, e que são

responsáveis pelo aspecto bastante fibroso deste material. A análise elemental dos materiais nos permite conhecer melhor as características estruturais do material investigado, e como a mesma pode influenciar no processo de sorção. Para a análise, a amostra é submetida a uma combustão completa, de forma destrutiva, onde o carbono contido na amostra é convertido a CO_2 e todo o hidrogênio a H_2O (Flash EA 1112 Series (Thermo Scientific[®], Estados Unidos).

Determinação do pH no Ponto de Carga Zero (PCZ)

O ponto de carga zero (pH_{PCZ}) é um parâmetro fundamental para os processos de adsorção, pois através dele é possível saber o valor exato de pH no qual as cargas na superfície do compósito irão passar de aniônicas para catiônicas. A relevância desse parâmetro para o andamento da investigação é crucial, pois dependendo da composição química do analito é possível prever em quais condições de valores de pH se deve trabalhar, bem como os impactos que isso causa para uma posterior aplicação em larga escala. O teste de ponto de carga zero foi conduzido para ambos os compósitos SB-NP e MSB-NP paralelamente. A escala de pH utilizada foi de $\text{pH}=2$ à $\text{pH}=12$, com soluções preparadas a partir de uma solução NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ onde essas soluções foram previamente ajustados com soluções de

NaOH e HCL $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. O teste foi conduzido utilizando cerca de 50 mg dos materiais mantidos em contato com as soluções de pH 2 à 12 sob agitação constante, a temperatura ambiente ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) por 24 h. Os valores de pH iniciais e finais foram medidos em pHmetro (Denver Instruments UB-10, United States) e a curva de pH do ponto de carga zero foi obtida (Deolin, Fagnani, Arroyo & Barros, 2013).

Determinação da Carga Superficial dos nanocompósitos empregando Corantes azul de metileno e vermelho amaranço

Além do pH_{PCZ} , os nanocompósitos foram analisados quanto à sua afinidade com analitos catiônicos e aniônicos, através do teste empregando corantes azul de metileno e vermelho amarantho. O principal objetivo desse estudo é a verificação da carga superficial predominante na biomassa, que podem se apresentar negativas ou positivas. Entretanto, os corantes são atualmente um dos principais contaminantes provenientes do descarte industrial. O estudo da sorção dessas substâncias pelos nanocompósitos também será investigada. O corante azul de metileno é catiônico, por conta disso apresenta uma maior afinidade com materiais de carga superficial negativa, enquanto o corante vermelho de amarantho é aniônico, apresentando maior interação com superfícies carregadas positivamente

(Salleh, Mahmoud, Karim, & Idris, (2011). Para o teste, utilizou-se amostras de 10 mg de SB-NP e MSB-NP, juntamente com 10 mL de soluções de 50, 100, 150, 200 ou 250 mg L⁻¹ dos dois corantes separadamente. As soluções obtidas foram agitadas a 185 rpm, á temperatura ambiente 25 °C, por cerca de 2 h até que houvesse a total interação do analito com os nanocompósitos. Para esse procedimento, o tempo é um fator importante, pois estes corantes são substâncias fotodegradáveis, e quando expostos à luz por muito tempo podem prejudicar a análise, devido à isso, o tempo de contato de 1 à 2 horas foi considerado o ideal. Após o término do processo, os sobrenadantes foram recolhidos para análise por espectrometria UV-VIS (espectrofotômetro Thermo Fisher Scientific, Genesys, 10S) para a quantificação da concentração remanescente dos corantes no sobrenadante (Silva & Oliveira, 2012).

Estudo cinético da adsorção multielementar pelos nanocompósitos SB-NP e MSB-NP

O estudo cinético do processo de adsorção fornece informações necessárias para que a aplicação do biossorbente no meio seja de maneira efetiva e que demande o menor tempo possível. Através desse teste é possível obter informações de como ocorre o processo de equilíbrio entre o analito e a

biomassa. A cinética de adsorção foi conduzida com solução multielementar de Cu(II), Mn(II) e Zn(II), metais pesados comumente presentes em ambientes aquosos contaminados. Para o procedimento utilizou-se cerca de 1 g de nanocompósito, mantidos em suspensão em 500 mL da solução multielementar 10 mg L⁻¹ preparada a partir de uma solução tampão KCH₃COO/CH₃COOH 0,005 mol L⁻¹. A solução foi mantida sob agitação constante, á temperatura ambiente 25 °C. Alíquotas de 10 mL foram coletadas nos tempos de contato pré estabelecidos de 5, 10, 30, 60, 90, e 120 min e diluídas para posterior análise por FAAS (FAAS, AAnalyst 400, PerkinElmer, United States) para a determinação remanescente de íons presentes (Milani et al, 2018).

Teste de adsorção monoelementar de Cu(II) pelos nanocompósitos

A capacidade de adsorção dos nanocompósitos SB-NP e MSB-NP foi verificada através de procedimentos em bateladas, a fim de se atingir a capacidade de sorção dos materiais e verificar o ponto de saturação dos mesmos (Dos Santos, De Souza, Tarley, Caetano, & Dragunski. 2011). Para a investigação monoelementar, o elemento Cu(II) foi escolhido, pois é um importante íon metálico, bastante presente em águas e que em altas concentrações pode se apresentar prejudicial à saúde dos seres vivos. Para esse procedimento, cerca de 1

g de cada biosorvente foi adicionado a tubos Falcon juntamente com 40 mL de uma solução monoelementar de Cu(II) 50 mg L⁻¹ preparada a partir de sulfato de cobre (CuSO₄•5H₂O, 99% de pureza). O sistema contendo a biomassa e a solução foi mantido em agitação constante a 185 rpm durante o tempo de 10 min, à temperatura ambiente 25 °C. Após a sorção, o nanocompósito foi separado do sobrenadante através de um ímã de neodímio (7.000 Gauss), que atraiu o material nanomodificado devido às suas propriedades ferromagnéticas. Após o recolhimento do sobrenadante, a biomassa permaneceu fixa no tubo Falcon onde recebeu uma nova alíquota de 40 mL de solução de 50 mg L⁻¹ de Cu(II), e assim foi mantida novamente em agitação pelo tempo de contato préviaente estimado, até que ocorra a retirada do sobrenadante. Este processo de sorção foi repetido em 10 ciclos, onde estimou-se que seria o suficiente para que a biomassa seja saturada quanto aos seu sítios de sorção. Estes testes foram realizados em triplicata (Milani et al., 2018). Posteriormente, as alíquotas coletadas foram levadas para análise e quantificação por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS, AAnalyst 400, PerkinElmer, EUA) para a determinação de Cu(II) remanescente no sobrenadante. Os parâmetros do FAAS foram: fluxo de acetileno (2,5 L min⁻¹), fluxo de nebulização (5,0 L min⁻¹), ar

comprimido (10,0 L min⁻¹) e vazão do nebulizador (2,0 L min⁻¹). O elemento foi determinado empregando lâmpada de catodo oco de Cu, a 324,75 nm.

Resultados e Discussão

Preparação de nanopartículas de magnetita (NP) e nanocompósito magnético de bagaço de cana-de-açúcar (SB-NP e MSB-NP)

O principal objetivo do recobrimento do material pelas nanopartículas é permitir que a biomassa, que possui caráter amorfo e orgânico, possa adquirir propriedades paramagnéticas. Trata-se de uma propriedade que permite que o material após ser aplicado para remediação em meio aquoso, possa ser retirado através da aplicação de um campo magnético, como um ímã. A magnetita possui propriedades intrínsecas únicas, sua forma estrutural é cúbica, e os cristais de magnetita apresentam uma alta polaridade invertida, permitindo que essa seja considerada uma das nanopartículas com os mais altos valores magnéticos. Os nanocompósitos sintetizados apresentaram magnetismo ao serem aproximados a um ímã, porém, a confirmação da impregnação efetiva do material pelas nanopartículas de magnetita foi realizada pelas técnicas de caracterização DRX, FTIR e MEV.

Estudo da composição elementar e teores de Carbono, Nitrogênio, Hidrogênio e enxofre.

Os resultados da análise elementar se encontram na Tabela 1, realizada para os materiais bagaço-de-cana *in natura* (SB) e modificado (MSB), antes e após a impregnação com as nanopartículas de magnetita (SB-NP e MSB-NP).

Tabela 1

Análise do teor elementar de carbono, nitrogênio, hidrogênio e enxofre, para as biomassas de bagaço-de-cana in natura e modificada, antes e após a impregnação ferromagnética.

Elemento (%)	SB	MSB	SB-NP	MSB-NP
N	0,00	0,56	0,32	0,45
C	44,42	42,72	38,11	37,22
H	6,01	5,77	5,77	5,63
S	0,00	0,00	1,53	1,36

Nota. Massas utilizadas na análise: 2,676 mg (SB), 2,772 mg (MSB), 2,125 mg (SB-NP), 2,496 mg (MSB-NP).

A análise elementar demonstra que os teores de carbono em ambas as biomassas são altos, o que era esperado devido aos polissacarídeos presentes em sua estrutura. Nota-se também que houve o aparecimento de uma pequena porcentagem de enxofre nas biomassas nanomodificadas. Isso se deve à presença de enxofre na composição dos sais de Fe^{2+} e Fe^{3+} utilizados na síntese da

nanopartícula. Observa-se também que as biomassas antes e após a impregnação apresentam valores aproximados de porcentagem de carbono e hidrogênio, sendo que nas biomassas modificadas com tratamento ácido, os valores são menores.

Obtenção do Ponto de Carga Zero (PCZ)

O conhecimento do pH_{PCZ} do material adsorvente permite que o processo de aplicação no meio contaminado seja otimizado, visto que, através do valor obtido, sabe-se com quais analitos o sorvente terá maior afinidade.

Quando o material se encontra imerso em um meio aquoso de pH abaixo do seu pH_{PCZ} , suas cargas superficiais serão catiônicas, indicando que a sorção de analitos aniônicos ocorrerá, enquanto que, caso o meio apresente um pH superior ao pH_{PCZ} do material, o mesmo adquire uma superfície carregada negativamente, o que indica uma boa interação com analitos catiônicos (Nascimento, Lima, Vidal, Melo, & Raulino, 2014).

A Figura 1 apresenta os gráficos de valores de pH inicial e final obtidos para as biomassas SB-NP e MSB-NP.

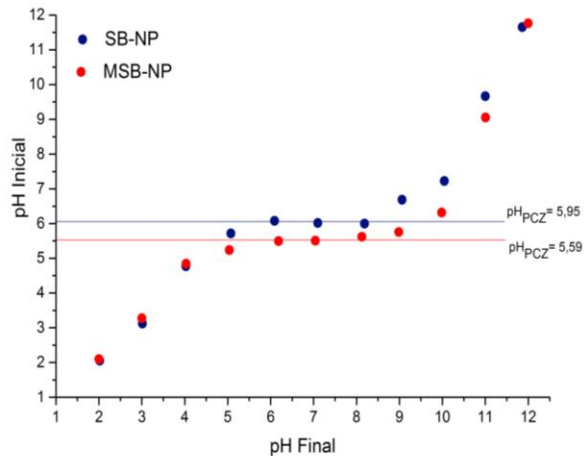


Figura 1: Ponto de carga zero dos nanocompósito de bagaço-de-cana *in natura* (SB-NP) e modificado (MSB-NP).

O pH_{PCZ} é calculado a partir da média aritmética dos valores que se apresentam constantes. Os valores de pH_{PCZ} obtidos foram 5,95 e 5,59 para SB-NP e MSB-NP, respectivamente.

Determinação da carga superficial dos nanocompósitos empregando corantes azul de metileno e vermelho amaranço

Os corantes são utilizados em diversos setores industriais, e são um dos principais poluentes de efluentes, quando descartados. O corante azul de metileno possui caráter catiônico, enquanto o vermelho amaranço é aniônico.

O estudo da afinidade dos nanocompósitos pelos analitos é exposto na Figura 2.

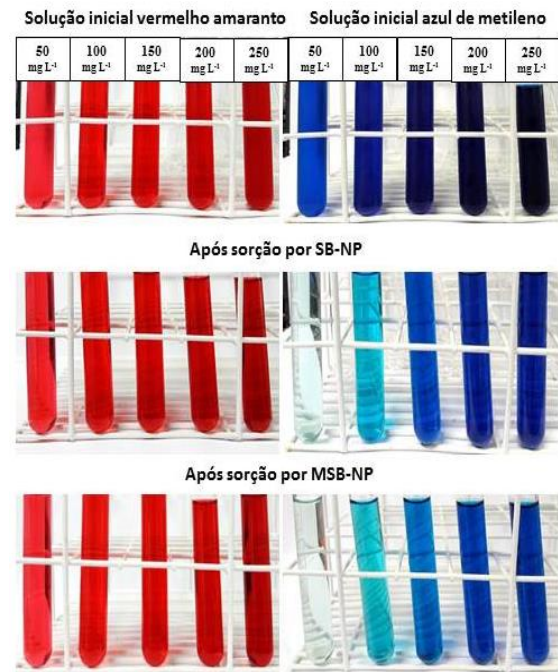


Figura 2: Soluções de corantes vermelho amaranço e azul de metileno de 50, 100, 150, 200 e 250 $mg L^{-1}$ e após sorção por SB-NP e MSB-NP.

Visivelmente é possível observar que não houve uma perda significativa de cor da solução padrão de vermelho amaranço após a sorção pelos materiais SB-NP e MSB-NP, indicando que os compósitos possuem baixa afinidade por este analito. Entretanto, para o corante azul de metileno, foi observada uma descoloração considerável após a sorção por ambos os nanocompósitos, indicando uma forte afinidade entre o biossorvente e o analito aniônico. A Figura 3 apresenta a porcentagem de corante adsorvido pelos nanocompósitos SB-NP e MSB-NP.

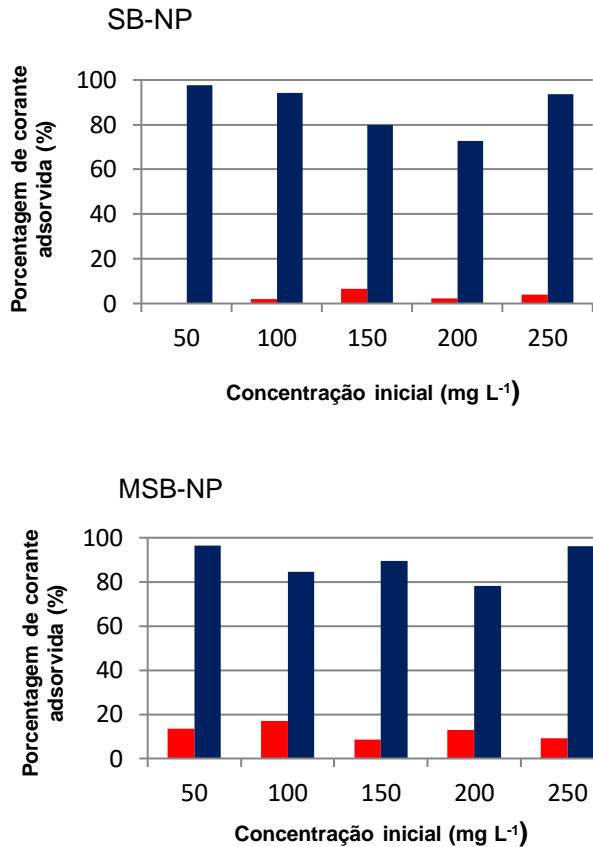


Figura 3: Porcentaje de corante azul de metileno y rojo adsorbido por los nanocompuestos SB-NP y MSB-NP, en concentraciones de 50, 100, 150, 200 y 250 mg L⁻¹.

Los resultados demuestran que los materiales obtuvieron una sorción significativamente mayor para el corante azul de metileno en relación al rojo, que fue sorbido en bajas porcentajes en los dos materiales probados, cerca del 20%, mientras que el corante azul presentó tasas superiores al 80%.

La alta tasa de adsorción del corante azul de metileno (catiónico) por los biosorbentes indica que las cargas presentes en la superficie de los

nanocompuestos es negativa. Sin embargo, se observa también que para el corante rojo, la biomasa modificada con tratamiento ácido presentó resultados superiores en comparación con la biomasa *in natura*, a pesar de la baja porcentaje de adsorción. Esto indica la eficacia del lixiviado promovido por el tratamiento ácido, contribuyendo a la disponibilidad de los sitios de sorción.

Estudio cinético de la adsorción multielemental por los nanocompuestos SB-NP y MSB-NP

El estudio cinético se basa en la tasa de eliminación del adsorbato contenido en la solución, por el biosorbente, en relación al tiempo de contacto entre los mismos. La velocidad de la tasa de eliminación de los analitos puede ser influenciada por diversos factores como la temperatura, el pH, el tamaño de las partículas, y la concentración del adsorbato.

La Figura 4 relaciona el tiempo de contacto y el porcentaje eliminado de los iones metálicos en solución por los nanocompuestos SB-NP y MSB-NP, respectivamente.

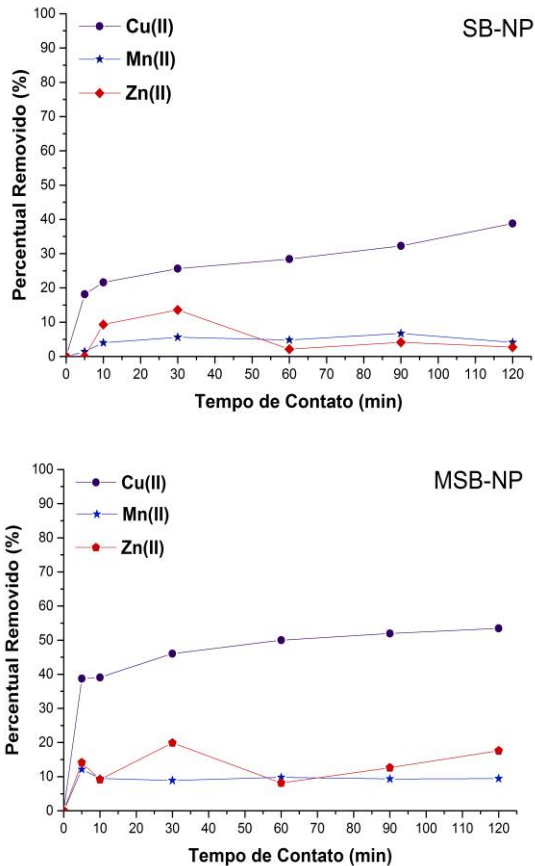


Figura 4: Cinéticas de sorção de íons Cu(II), Mn(II) e Zn(II) pelos nanocompósitos de magnetita e bagaço-de-cana *in natura* (SB-NP) e modificado (MSB-NP).

O estudo cinético foi realizado com os solução multielementar de Cu(II), Mn(II) e Zn(II), com concentração inicial de 10 mg L⁻¹, e pH 6,0. O pH da solução de trabalho foi estabelecido de acordo com o valor do pH_{PCZ} obtido. Portanto, como os analitos possuem valência 2+, certificou-se de que a solução de trabalho apresentasse um valor de pH superior ao pH_{PCZ} das biomassas, para que a afinidade entre o adsorvato e os nanocompósitos pudesse ser a mais efetiva possível. A taxa de remoção para o analito Cu(II) se destaca em relação aos demais íons,

apresentando uma porcentagem de remoção máxima de 39% e 54% para SB-NP e MSB-NP, respectivamente. Entretanto, os íons Mn(II) e Zn(II) apresentaram uma porcentagem menor, sendo que para o material SB-NP, a remoção máxima obtida foi de 5% para Mn(II) e 3% para Zn(II), enquanto para a biomassa MSB-NP foram obtidos os valores de 10% para Mn(II) e 18% para Zn(II).

Através dos gráficos, é possível notar que a modificação química do bagaço-de-cana contribuiu significativamente, para a melhora da capacidade de sorção do material. Ao ser lixiviado, os grupos funcionais presentes na superfície da amostra se tornam disponíveis para as interações com os analitos, contribuindo para uma maior eficiência no processo de adsorção. O bagaço-de-cana é capaz de adsorver logo nos primeiros 5 min iniciais, o que indica que a afinidade entre o adsorvato e o adsorvente é rápida. O equilíbrio de sorção foi atingido em torno de 60 min.

Para o melhor entendimento do perfil da sorção realizada pelos nanocompósitos, foram aplicados aos dados obtidos os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, e pseudo-segunda ordem (Ho, Wase, & Forster, 1996). Os parâmetros obtidos através dos modelos cinéticos são apresentados na Tabela 3, onde observou-se um melhor ajuste aos dados pelo modelo de pseudo-segunda ordem.

Tabela 3

Parâmetros obtidos dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para adsorção de Cu(II), Mn(II) e Zn(II) pelos nanocompósitos SB-NP e MSB-NP.

Modelo Cinético	Parâmetros	SB-NP			MSB-NP		
		Cu(II)	Zn(II)	Mn(II)	Cu(II)	Zn(II)	Mn(II)
Pseudo-primeira ordem	K_1 (min^{-1})	0,013	-0,017	0,010	0,022	0,001	-0,016
	r^2	0,908	0,350	0,198	0,995	0,003	0,237
	RMSD	0,068	1,230	1,103	0,079	1,198	1,552
Pseudo-segunda ordem	K_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	0,018	-0,119	-0,412	0,041	0,054	-8,186
	r^2	0,963	0,974	0,831	0,998	0,689	0,998
	RMSD	2,515	7,984	70,705	0,307	24,037	2,473

Nota. Experimento realizado com solução multielementar, pH 6,0, a temperatura ambiente (25°C).

Teste de adsorção monoelementar de Cu(II) pelos nanocompósitos

Os sobrenadantes recolhidos após os testes de sorção por bateladas, foram analisados por FAAS para determinação de Cu(II) remanescente. Os dados obtidos foram ajustados aos modelos isotérmicos não-lineares de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich. De acordo com o modelo de Langmuir, o processo de sorção ocorre em monocamada, onde cada sítio de sorção contém apenas uma molécula adsorvida. Já o modelo de Freundlich sugere a sorção em camadas heterogêneas (Yamamura & Yamaura, 2005). A Tabela 4 relaciona a quantidade adsorvida experimentalmente de íons Cu(II) (Q_{exp}) pelos nanocompósitos e os parâmetros obtidos através dos modelos isotérmicos aplicados, e a Figura 5, as isotermas de adsorção.

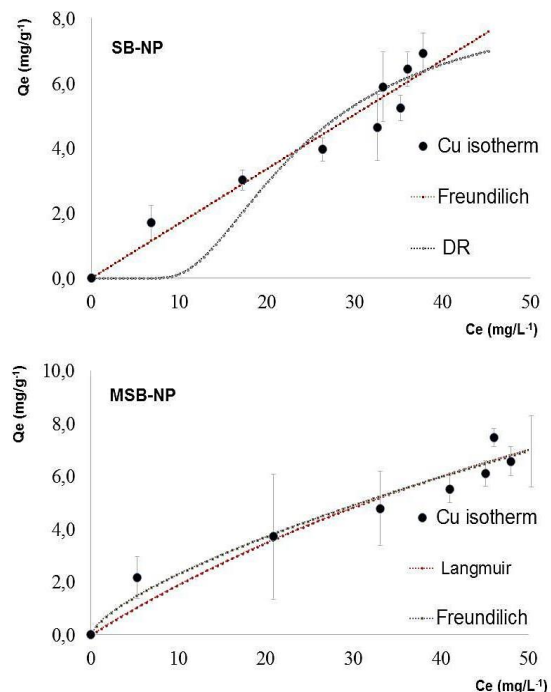


Figura 5: Isotermas de adsorção de Langmuir, Freundlich e D-R para Cu(II) pelos nanocompósitos SB-NP e MSB-NP, ($n = 3$).

Tabela 4:

Parâmetros das isotermas de adsorção de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich para absorção de Cu (II)

pelos nanocompósitos de cana-de-açúcar in natura (SB-NP) e modificado (MSB-NP).

Parâmetros	SB-NP	MSB-NP
	Cu(II)	Cu(II)
Q_{exp} (mg g ⁻¹)	7,46	11,39
Langmuir		
Q_{max} (mg g ⁻¹)	1845	21,605
b (L mg ⁻¹)	9,1403	0,00962
r^2	0,9530	0,9478
χ^2	0,2742	0,3265
Freundlich		
K_F (mg g ⁻¹)	0,1692	0,3388
N	1,0036	1,4559
r^2	0,9530	0,9613
χ^2	0,2738	0,2421
Dubinin Radushkevich (D-R)		
q_{DR} (mg g ⁻¹)	8,7094	-
B_{DR} (mol ² J ⁻²) × 10 ⁶	7,3944	-
E (kJ mol ⁻¹)	2,60	-
r^2	0,8624	-
χ^2	0,8026	-

Nota. n = 3.

Os modelos de Freundlich ($r^2 = 0,9530$) e D-R ($r^2 = 0,8624$) mostraram o melhor ajuste para os dados de sorção de Cu(II) para SB-NP, enquanto MSB-NP se ajustou melhor à Langmuir ($r^2 = 0,9478$) e Freundlich ($r^2 = 0,9613$).

Conclusão

A proposta da utilização do bagaço-de-cana como um nanocompósito, associado à sua impregnação com nanopartículas para a remoção metais pesados é promissora. Ao conferir características paramagnéticas aos materiais, ocorre uma otimização do processo de remediação. Os valores de pH_{PCZ} obtidos foram de 5,59 para SB-NP e 5,95 para MSB-NP, indicando que a adsorção de analitos catiônicos será favorecida. Os

nanocompósitos apresentaram uma capacidade de sorção experimental de Cu(II) de 7,46 e 11,39 mg g⁻¹ para SB-NP e MSB-NP, respectivamente. A modificação acídica da biomassa melhorou a capacidade de sorção, ativando os locais de sorção. Os modelos de isotermas de Freundlich e Dubinin-Radushkevich mostraram o melhor ajuste à SB-NP, enquanto Langmuir e Freundlich ajustaram-se bem para MSB-NP. O teste com corantes demonstrou que o nanocompósito possui uma predominância de sítios aniônicos em sua superfície.

Referências

- Amin, N. K. (2008). Removal of reactive dye from aqueous solutions by adsorption onto activated carbons prepared from sugarcane bagasse pith. *Desalination*, 223(1-3), 152-161.
- Anwar, J., Shafique, U., Salman, M., Dar, A., & Anwar, S. (2010). Removal of Pb (II) and Cd (II) from water by adsorption on peels of banana. *Bioresource Technology*, 101(6), 1752-1755.
- Beltrame, T. F., Beltrame, A. F., Lhamby, A., & Pires, V. K. (2016). Efluentes, resíduos sólidos e educação ambiental: Uma discussão sobre o tema. *Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental*, 20(1), 283-294.

Brandão, P. C., Souza, T. C., Ferreira, C. A., Hori, C. E., & Romanielo, L. L. (2010). Removal of petroleum hydrocarbons from aqueous solution using sugarcane bagasse as adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 175(1-3), 1106-1112.

Debs, K. B. (2017) Síntese, caracterização e aplicação de biosorvente híbrido nanomodificado (BNM) a partir de resíduo de levedura da indústria sucroalcooleira impregnado com nanopartículas ferromagnéticas (Fe_3O_4). (Dissertação de mestrado). Universidade Federal de São Paulo Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e Farmacêuticas Campus Diadema.

Deolin, M. H. D. S., Fagnani, H., Arroyo, P., & Barros, M. (2013). Obtenção do ponto de carga zero de materiais adsorventes. *Maringá: Centro Universitário Cesumar*, 2-5.

Dos Santos, V. C., De Souza, J. V., Tarley, C. R., Caetano, J., & Dragunski, D. C. (2011). Copper ions adsorption from aqueous medium using the biosorbent sugarcane bagasse *in natura* and chemically modified. *Water, Air, & Soil Pollution*, 216(1-4), 351-359.

Esteves, A. C. C., Barros-Timmons, A., & Trindade, T. (2004). Polymer based nanocomposites: Synthetic strategies for hybrid materials. *Química Nova*, 27(5), 798-806.

Ho, Y. S., Wase, D. J., & Forster, C. F. (1996). Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum mosspeat. *Environmental Technology*, 17(1), 71-77.

Karnitz Jr, O., Gurgel, L. V. A., De Melo, J. C. P., Botaro, V. R., Melo, T. M. S., de Freitas Gil, R. P., & Gil, L. F. (2007). Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse. *Bioresource Technology*, 98(6), 1291-1297.

Labuto, G., & Carrilho, E. N. V. M. (2016) *Bioremediation in Brazil: scope and challenges to boost up the bioeconomy*. In: Prasad MNV (ed) *Bioremediation and Bioeconomy*, Elsevier, Amsterdam, pp 569–586

Michalak, I., Chojnacka, K., & Witek-Krowiak, A. (2013). State of the art for the biosorption process—a review. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 170(6), 1389-1416.

Milani, P. A., Debs, K. B., Labuto, G., & Carrilho, E. N. V. M. (2018a). Agricultural solid waste for sorption of metal ions: part I – characterization and use of lettuce roots and sugarcane bagasse for Cu (II), Fe (II), Zn (II), and Mn (II) sorption from aqueous medium. *Environmental Science and Pollution Research*, 26, 1-11.

Milani, P. A., Consonni, J. L., Labuto, G., & Carrilho, E. N. V. M. (2018b). Agricultural solid waste for sorption of metal ions, part II: competitive assessment in multielemental solution and lake water. *Environmental Science and Pollution Research*, 1-9.

do Nascimento, R. F., de Lima, A. C. A., Vidal, C. B., de Quadros Melo, D., & Raulino, G. S. C. (2014). Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. *Biblioteca de Ciências e Tecnologia*.

Panneerselvam, P., Morad, N., & Tan, K. A. (2011). Magnetic nanoparticle (Fe₃O₄) impregnated onto tea waste for the removal of nickel (II) from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 186(1), 160-168.

Paula, M. O., Tinôco, I. D. F., Rodrigues, C. D. S., Silva, E. N., & Souza, C. D. F. (2009). Potencial da cinza do bagaço da cana-de-açúcar como material de substituição parcial de cimento Portland. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*.

Salleh, M. A. M., Mahmoud, D. K., Karim, W. A. W. A., & Idris, A. (2011). Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. *Desalination*, 280(1-3), 1-13.

da Silva, W. L. L., & de Oliveira, S. P. (2012). Modificação das características de adsorção do bagaço de cana para remoção de azul de metileno de soluções aquosas. *Scientia Plena*, 8(9).

Yamamura, A. P., & Yamaura, M. (2005). Estudo da cinética e das isotermas de adsorção de U pelo bagaço de cana-de-açúcar. In *International Nuclear Atlantic Conference*.

Yu, L., Hao, G., Gu, J., Zhou, S., Zhang, N., & Jiang, W. (2015). Fe₃O₄/PS magnetic nanoparticles: Synthesis, characterization and their application as sorbents of oil from waste water. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 394, 14-21.

Agradecimientos

As autoras agradecemos aos técnicos laboratoriais MSc. João Luiz Consonni, MSc. Leonardo J. Hayasida, e MSc. Yves Aikawa pela ajuda na aquisição de dados instrumentais deste trabalho.

Financiamento

As autoras agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP (Proc. 2016/06271-4) pelo apoio financeiro, e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq (Proc. 2018/128105/2017-8) pela bolsa de Iniciação Científica concedida.