

BIOSSORÇÃO DO ÍON CÁDMIO PELA CASCA DE SOJA

A. COLOMBO¹, C. A. GERALDI¹, S.P.D. OLIVEIRA¹, P. MARIN¹, A.N. MÓDENES¹ e F.B. SCHEUFELE¹

¹ Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: andreiaengquimica@hotmail.com

RESUMO – O objetivo deste trabalho é avaliar o potencial da casca de soja no processo de bioissorção da espécie metálica cádmio (II) em batelada. Primeiramente, foram realizados testes preliminares para verificar o efeito do pH da solução, temperatura de sorção, granulometria do bioisorvente e velocidade de agitação, na remoção do íon. As melhores condições obtidas nos testes preliminares foram utilizadas nos testes cinético e de equilíbrio. Todos os testes foram realizados em duplicata. Os resultados dos testes preliminares mostraram que as melhores condições para bioissorção do íon cádmio foi pH 4, temperatura de adsorção de 30 °C, mistura granulométrica do bioisorvente e velocidade de agitação 100 rpm. No teste cinético o tempo de equilíbrio foi de 120 min, com taxa de remoção de 55%. Aos dados de equilíbrio, o modelo que melhor se ajustou foi o de Langmuir cujos parâmetros foram: $0,48450 \pm 0,00582$ mequiv.g⁻¹ e $1,27972 \pm 0,04253$ L.mequiv⁻¹. Assim, pelos resultados obtidos pode-se afirmar que a casca de soja possui grande potencial para o tratamento de efluentes contendo cádmio.

1. INTRODUÇÃO

A água é essencial para a conservação da vida e do meio ambiente. Com o crescimento da população mundial e aceleração do desenvolvimento industrial tem-se observado um aumento dos níveis de poluição hídrica, principalmente, devido a poluentes de origem orgânica e inorgânica, que podem alterar as características físicas, químicas e/ou biológicas da água.

Entre os vários contaminantes do meio ambiente, os metais pesados recebem especial atenção, já que não são degradáveis (SARI e TUZEN, 2009) e, apesar de serem essenciais para inúmeros processos metabólicos aos organismos, quando em excesso, podem se tornar, potencialmente, citotóxicos, carcinogênicos e mutagênicos (MÓDENES *et al.*, 2013). Indústrias de mineração, metalurgia, eletro galvanoplastia, couro, curtume, de energia, pigmentos e de baterias, são consideradas as principais fontes (MACHADO, 2010).

Com o intuito de controlar as alterações na qualidade da água devido ao descarte de resíduos contendo estes íons e a fim de atender as legislações ambientais vigentes, várias técnicas de tratamento de águas residuárias têm sido avaliadas pela indústria. Precipitação química, filtração, oxidação e redução química, tratamento eletroquímico, osmose reversa, troca iônica, evaporação e adsorção são alguns dos métodos convencionais (FU e WANG, 2011; PINO, 2005). No entanto,

quando a maioria destes métodos são aplicados em baixas concentrações de metais, podem ter custos elevados, baixa eficiência de remoção, baixa seletividade, podem requerer alta energia ou gerarem lodo (MÓDENES *et al.*, 2013).

As desvantagens dos métodos convencionais, juntamente com a necessidade de métodos mais econômicos e eficazes para a recuperação de metais a partir de águas residuais resultou no desenvolvimento de tecnologias de separação alternativas, como a biossorção.

A biossorção é a utilização de materiais sólidos de origem natural (biomassa) para realização da remoção de metais ou outras moléculas de um ambiente aquoso (FREITAS, 2007). Materiais disponíveis localmente em grande quantidade, tais como materiais naturais, resíduos agrícolas ou subprodutos industriais podem ser utilizados como biossorvente com um reduzido processamento.

Neste sentido, este trabalho tem como objetivo avaliar o potencial da casca de soja, subproduto da indústria de óleo de soja, no processo de biossorção em sistema fechado batelada da espécie metálica cádmio (II).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Preparo do Biossorvente

A casca de soja in natura, oriunda de uma indústria de extração de óleo de soja na região Oeste do Paraná (Toledo-PR), foi moída com o auxílio de moinho de facas tipo Willye modelo TE 648, e a quantidade obtida foi dividida em 2 (duas) partes.

Uma das partes foi, diretamente, armazenada em embalagem plástica. Com a segunda parte, foi realizada a distribuição granulométrica e selecionadas as frações com diâmetro médio de partícula de 0,600, 0,354 e 0,178 mm, as quais apresentaram maior massa.

2.2. Soluções de Íons Metálicos e Medições de AAS

Para a realização dos experimentos em sistema fechado e batelada foram preparadas soluções de cádmio (dissolução em água milli-Q Plus®, Milipore, 18,2 MΩ.cm a 25°C) a partir do sal de cloreto de cádmio (CdCl₂. H₂O). O reagente apresentava grau analítico. O ajuste do pH foi feito utilizando soluções de NaOH (1 M) e HCl (1 M).

Na medida de concentração de metal na fase líquida, foi utilizado um espectrofotômetro de absorção atômica (AAS), modelo Perkinelmer® AAnalyst 700. Previamente à análise das amostras, foram feitas curvas de calibração do AAS, utilizando-se solução-padrão do metal (100 mg L⁻¹, Merck), diluídas em água milli-Q, perfazendo sete concentrações diferentes entre 0,1 e 5,0 mg L⁻¹. As medidas de absorbância, no AAS, foram feitas, usando-se lâmpadas de Cd operando no comprimento de onda de 228,8 nm.

2.3. Testes Preliminares

Com o intuito de se obterem as melhores condições do processo de sorção, foram realizados os seguintes testes: verificação do efeito do pH da solução (pH 1, 2, 3, 4), temperatura de sorção (30, 40 e 50°C), granulometria do bioissorvente (0,600 mm, 0,354 mm, 0,178 mm e mistura granulométrica) e velocidade de agitação orbital (50, 100 ou 150 rpm).

Todos os testes foram realizados em duplicata, nos quais, para cada teste, um volume de 50 mL de solução, com concentração inicial de, aproximadamente, 4,0 mequiv. L⁻¹, foi adicionado a uma quantidade de 30 mg de biomassa. A mistura foi mantida sob agitação constante e com temperatura controlada. A solução residual foi separada do bioissorvente com membrana de 0,45 µm, usando-se um sistema de filtração a vácuo, e sua concentração determinada por AAS.

2.4. Teste Cinético

Utilizando as melhores condições de adsorção, obtidas nos testes preliminares, um volume de 50 mL de solução, com concentração inicial de, aproximadamente, 4,0 mequiv. L⁻¹, foi adicionado a uma quantidade de 30 mg de casca de soja. A mistura foi mantida sob agitação constante de 100 rpm, pH 4 e temperatura de 30°C. Em intervalos pré-definidos foram retiradas amostras, as quais foram filtradas com membrana de 0,45 µm, e a concentração de cada íon metálico foi determinada por AAS.

2.5. Teste de Equilíbrio

Nesse teste, 50 mL de solução do íon metálico (aprox. 4,0 mequiv. L⁻¹) foram adicionados de 50 a 1000 mg de biomassa. Os testes foram realizados em pH 4, sob agitação constante de 100 rpm por 2 h e temperatura controlada de 30°C. Ao final de cada ensaio, a fase líquida foi separada do bioissorvente por meio de filtração em membrana de 0,45 µm. As concentrações iniciais e de equilíbrio do íon, na amostra, foi determinadas por AAS.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Testes Preliminares

Efeito do pH: O pH da solução tem uma influência pronunciada na adsorção de íons metálicos, especialmente de bioissorventes oriundos de resíduos industriais (AHMARUZZAMAN, 2011). Este fato se dá, em parte, devido o íon hidrogênio ser um adsorbato capaz de competir com o metal (LEE *et al.*, 1998 citado por PAIVA DE ALENCAR MOURA, 2001). O pH afeta também a dissociação de grupos funcionais na superfície do adsorbente, que conduz a uma mudança na cinética da reação e nas características de equilíbrio do processo de adsorção (SRIVASTAVA *et al.*, 2005).

A Tabela 1 apresenta a porcentagem de remoção do íon cádmio pela biomassa casca de soja in natura em função do pH inicial da solução.

Tabela 1 – Porcentagem de remoção do íon cádmio pela casca de soja em função do pH

pH	% Remoção
1	11,18 ± 0,55
2	12,09 ± 0,60
3	48,70 ± 2,43
4	52,99 ± 2,64

Verifica-se, por meio da Tabela 1, que o aumento do pH resultou no acréscimo na taxa de remoção do íon cádmio pela casca de soja in natura, obtendo-se maior porcentagem de remoção, em pH 4 (53 %). Resultados semelhantes foram obtidos por Sarı e Tuzen (2009), os quais estudaram o efeito do pH na bio sorção de Pb (II) e Cd (II) pela *A. rubescens*. Os pesquisadores verificaram um aumento da bio sorção de 40 a 80% para o íon Pb (II) e de 35 a 70% para o íon Cd (II), quando o pH foi aumentado de 2 a 4.

Efeito da temperatura de sorção: Para avaliar o efeito da temperatura de bio sorção na taxa de remoção do cádmio foram realizados experimentos em pH 4 e velocidade de agitação de 100 rpm nas temperaturas de 30, 40 e 50°C. A Tabela 2 apresenta os valores de remoção em função da temperatura durante o processo de bio sorção.

Tabela 2 – Porcentagem de remoção do íon cádmio pela casca de soja in natura em função da temperatura de bio sorção

Temperatura	% de Remoção
30	56,86 ± 2,84
40	56,04 ± 2,80
50	54,62 ± 2,73

Por meio da Tabela 2, verifica-se que não é observada diferença significativa na remoção entre as três temperaturas avaliadas, valor este em torno de 56%. Para testes subsequentes optou-se por temperatura de 30°C, a fim de reduzir gastos energéticos para aquecimento da solução dos íons metálicos contida nos reatores batelada.

Efeito da granulometria do bio sorvente: Para avaliar o efeito da granulometria do bio sorvente na taxa de remoção foram realizados experimentos em pH 4, velocidade de agitação de 100 rpm e temperatura de 30°C. A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos no teste.

Tabela 3 – Influência do tamanho das partículas do bio sorvente na remoção de cádmio

Abertura da peneira (mm)	% Remoção
0,600	58,72 ± 2,93
0,354	55,80 ± 2,79
0,178	55,73 ± 2,78
Mistura	57,22 ± 2,86

A capacidade de adsorção de resíduos depende da área de superfície do adsorvente acessível ao soluto. Desta forma, com a diminuição do tamanho da partícula há aumento da área e espera-se que a capacidade também aumente (AHMARUZZAMAN, 2011). Além disso, a redução do tamanho de partícula resulta na redução do comprimento do caminho de difusão interna, reduzindo assim a resistência à transferência de massa Intrapartícula.

Entretanto, pela Tabela 3, verifica-se que não houve diferenças significativas na porcentagem de remoção em função do tamanho de partícula utilizado, porcentagem esta que se manteve em torno de 56,5%. Portanto, pela facilidade, eficiência e viabilidade numa futura aplicação industrial, os experimentos foram realizados utilizando a biomassa sem ser peneirada (mistura).

Efeito da velocidade de rotação durante a biossorção: Para avaliar o efeito da velocidade de rotação durante a sorção foram realizados experimentos em pH 4, temperatura da solução de 30°C e velocidade de rotação de 50, 100 e 150 rpm. A Tabela 4 apresenta os resultados do teste.

Tabela 4 – Teste da velocidade de rotação para adsorção do íon cádmio

Velocidade de rotação (rpm)	% Remoção
50	44,36 ± 2,21
100	56,65 ± 2,83
150	56,18 ± 2,81

Verifica-se, por meio da Tabela 4, que o aumento da velocidade de rotação de 50 a 100 rpm resultou em uma elevação na porcentagem de remoção, possivelmente devido a eliminação do gradiente de concentração no seio da solução. Por conseguinte, o aumento da velocidade de 100 a 150 rpm não trouxe mudanças significativas na remoção, que manteve-se em torno de 56%.

3.2. Teste Cinético

Com a finalidade de avaliar a cinética de adsorção do íon cádmio pela casca de soja in natura, amostras foram obtidas em temperatura de 30°C, agitação orbital de 100 rpm e pH 4, as quais foram filtradas em intervalos de tempo pré-determinados (1 a 240 min). A Tabela 5 apresenta os dados cinéticos.

Verifica-se, pela Tabela 5, que há uma remoção do íon cádmio de aproximadamente 46% nos primeiros 15 minutos, diminuindo a concentração até que o equilíbrio seja alcançado em 120 minutos, com taxa de remoção de aproximadamente 55%.

A biossorção do metal, portanto, aumentou acentuadamente em um curto tempo de contato e tornou-se gradualmente lenta até que o equilíbrio foi atingido. Segundo Módenes *et al.* (2011), este tipo de comportamento não caracteriza reação de troca de energia, e sim que a remoção do metal é governada por interação puramente físico-química entre o biossorvente e o metal.

Tabela 5 – Dados cinéticos da biossorção do íon cádmio pela casca de soja in natura

Tempo (min)	Concentração (C_t) (mequiv.L ⁻¹)	Remoção (%)	Capacidade de sorção (q_t) (mequiv.g ⁻¹)
0	4,069 ± 0,203	0	0
1	2,997 ± 0,150	26,34 ± 1,317	0,178 ± 0,009
2	2,925 ± 0,146	28,11 ± 1,406	0,190 ± 0,010
4	2,628 ± 0,131	35,41 ± 1,771	0,240 ± 0,012
5	2,615 ± 0,131	35,72 ± 1,786	0,242 ± 0,012
10	2,277 ± 0,114	44,03 ± 2,202	0,298 ± 0,015
15	2,167 ± 0,108	46,74 ± 2,337	0,317 ± 0,016
30	1,946 ± 0,097	52,16 ± 2,608	0,353 ± 0,018
45	1,924 ± 0,096	52,70 ± 2,635	0,357 ± 0,018
60	1,830 ± 0,092	55,01 ± 2,751	0,373 ± 0,019
120	1,821 ± 0,091	55,23 ± 2,762	0,374 ± 0,019
180	1,811 ± 0,091	55,48 ± 2,774	0,376 ± 0,019
240	1,791 ± 0,090	55,98 ± 2,799	0,379 ± 0,019

3.3. Teste de Equilíbrio

A fim de otimizar o projeto de sistemas de tratamento de efluentes baseados em biossorção de íons metálicos, é importante estabelecer as correlações mais adequadas para as curvas de equilíbrio (Módenes *et al.*, 2011). Neste contexto, dados de equilíbrio foram obtidos em pH 4 e 30 °C. Aos dados de equilíbrio foram ajustadas as isotermas de Langmuir, Freundlich, Temkin e BET, conforme a Figura 1, sendo que a estimativa dos parâmetros foi feita por meio do método Levenberg-Marquadt, utilizando o *software* OriginLab Origin 8.0®.

Verifica-se que, dentre as isotermas ajustadas, o modelo de Langmuir foi o que melhor se ajustou aos dados de equilíbrio, de acordo com R^2 , sugerindo que a adsorção do íon cádmio na casca de soja ocorre em monocamada. Os parâmetros deste modelo estão expostos na Tabela 6.

Tabela 6 – Parâmetros da isoterma de Langmuir ajustada aos dados de equilíbrio

Equação da isoterma	Parâmetros	Valor dos Parâmetros
$q_{eq} = \frac{q_{max} \cdot b \cdot C_{eq}}{1 + b \cdot C_{eq}}$	q_{max} (mequiv.g ⁻¹):	0,48450 ± 0,00582
	b (L.mequiv ⁻¹):	1,27972 ± 0,04253
	R^2 :	0,99826

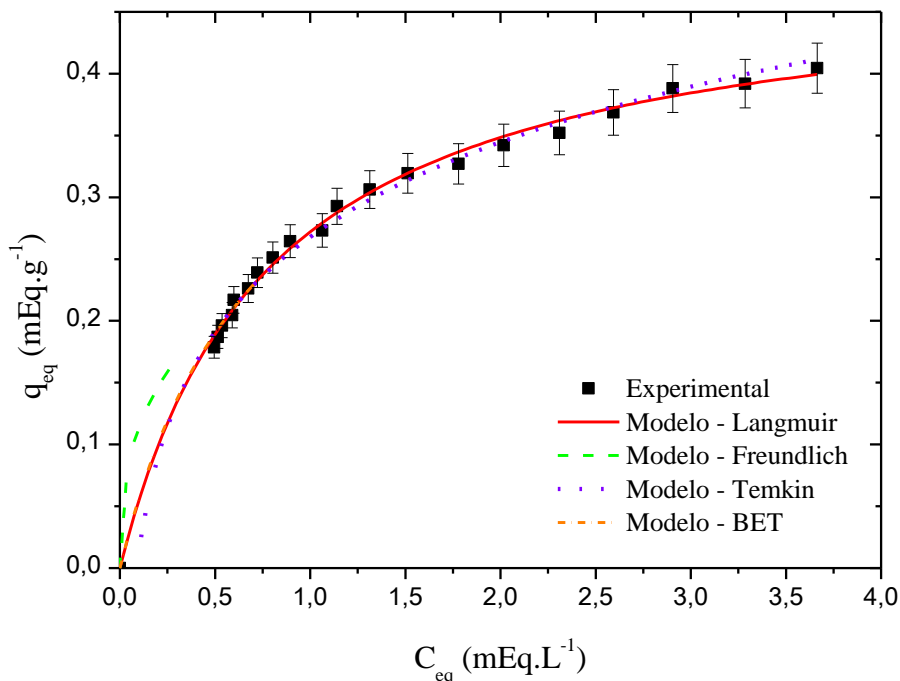


Figura 1 – Dados de equilíbrio da biossorção do cádmio pela casca de soja in natura.

Resultados semelhantes foram obtidos por Pietrobelli *et al.* (2009), que estudaram o equilíbrio de sorção dos íons Cu, Cd e Zn pela *Egeria densa* nos pHs 4 e 5. Aos dados, ajustaram as isotermas de Langmuir e Freundlich, sendo a isoterma de Langmuir a que melhor se ajustou. Para o íon cádmio, o valor do q_{max} foi de $0,96 \pm 0,05$ e $1,25 \pm 0,05$ mequiv g^{-1} , para os pHs 4 e 5 respectivamente, e o valor do b foi de $0,39 \pm 0,06$ e $0,43 \pm 0,05$ L.mequiv $^{-1}$, para os pHs 4 e 5, respectivamente.

4. CONCLUSÃO

Neste trabalho foi avaliada a capacidade de remoção do cádmio pela casca de soja, em sistema fechado e batelada, pela casca de soja. Em relação aos testes preliminares, verificou-se, que as melhores condições foram: pH 4, temperatura de adsorção de 30°C, mistura granulométrica do biossorvente e velocidade de agitação de 100 rpm. Na cinética de sorção, constata-se uma biossorção rápida com tempo de equilíbrio de 120 min. Os dados de equilíbrio foram bem modelados pela isoterma de Langmuir. Pode-se afirmar, por meio dos resultados obtidos neste estudo, que a casca de soja possui grande potencial para o tratamento de efluentes contendo íons cádmio.

5. REFERÊNCIAS

AHMARUZZAMAN, M. Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals. *Adv. Colloid Interace. Sci.*, 166, p. 36-59, 2011.

- FREITAS, O. M. M. Eliminação de Íons Metálicos em Solução Aquosa por Biossorção em Macroalgas Marinhas. *Tese (Doutorado em Engenharia Química e Biológica)* – Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2007.
- FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy Metal Ions from wastewaters: A Review. *J. Environ. Manage.* 92, p. 407-418, 2011.
- MACHADO, M. M. Removal and Selective Recovery of Heavy Metals from Electroplating Effluents. *Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental)* – Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto: Porto, 2010.
- MÓDENES, A.N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; LAVARDA, F.L.; COLOMBO, A.; BORBA, C.E.; LEICHTWEIS, W.A.; MORA, N.D. Remoção dos metais pesados Cd(II), Cu(II) e Zn(II) pelo processo de biossorção utilizando a macrófita *Eichhornia crassipes*. *Rev. Esc. Minas*, Ouro Preto, 66(3), p. 355-362, 2013.
- MÓDENES, A.N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; TRIGUEROS, D.E.G.; LAVARDA, F.L.; COLOMBO, A.; MORA, N. D. Kinetic and equilibrium adsorption of Cu(II) and Cd(II) ions on *Eichhornia crassipes* in single and binary systems. *Chem. Eng. J.*, 168, p. 44-51, 2011.
- PAIVA DE ALENCAR MOURA, M.C. Utilização de Microemulsões como Agentes Modificadores de Superfícies para Remoção de Íons Metálicos. *Tese (Doutorado em Engenharia Química)* – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2001.
- PIETROBELLI, J.M.T.A.; MÓDENES, A. N.; FAGUNDES-KLEN, M.R.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R. Cadmium, Copper and Zinc Biosorption Study by Non-Living *Egeria densa* Biomass. *Water Air Soil Poll.*, 202, p. 385–392, 2009.
- PINO, G.A.H. Biossorção de Metais Pesados Utilizando Pó da Casca de Coco Verde (Cocos nucifera). *Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica)* – Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia da Puc-Rio, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.
- SARI, A.; TUZEN, M. Kinetic and equilibrium studies of biosorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution by macrofungus (*Amanita rubescens*) biomass. *J. Hazard. Mater.*, 164, p. 1004-1011, 2009.
- SRIVASTAVA, V.C.; SWAMY, M.M.; MALL, I.D.; PRASAD, B.; MISHRA, I.M. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Colloids Surf., A*, 272, p. 89 – 104, 2005.