

ADSORÇÃO DE COBALTO UTILIZANDO CASCA DE ARROZ E INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO SUPERCRÍTICO

G. F. DÖRTZBACHER¹, J. M. da CUNHA¹, D. A. BERTUOL², E. H. TANABE² e G. L. DOTTO²

¹Universidade Federal de Santa Maria, Curso de Engenharia Química

²Universidade Federal de Santa Maria, Departamento de Engenharia Química

E-mail para contato: jeaninecunha@gmail.com; guilherme_dotto@yahoo.com.br

RESUMO – O presente trabalho teve como objetivo investigar a adsorção de cobalto em casca de arroz in natura e modificada via CO₂ supercrítico. No estudo cinético, utilizaram-se os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, sendo este último o mais adequado para a representação do comportamento cinético. Para o equilíbrio, utilizaram-se os modelos de Freundlich e BET, sendo o segundo o que melhor ajustou-se aos dados experimentais. A capacidade de adsorção estimada na faixa de trabalho aumentou de 13,0 mg g⁻¹ para a casca in natura para 28,8 mg g⁻¹ para a modificada via CO₂ supercrítico, correspondendo a um aumento favorável ao uso do tratamento.

1. INTRODUÇÃO

Muitos efluentes contêm o cobalto na forma de íons dissolvidos. Este se configura como um poluente tóxico e bioacumulável (Safa e Bhatti, 2011). A adsorção destaca-se por ser uma operação de baixo custo e acessível para a remoção de elementos em baixas concentrações. O carvão ativado é o mais utilizado, porém apresenta problemas de alto custo e dificuldade de reutilização (Sulaymonet *al.*, 2009). Adsorventes alternativos têm sido estudados, como resíduos agrícolas. Com o objetivo de reduzir a geração de resíduos em processos industriais e agrícolas, investe-se em meios de transformá-los em subprodutos de interesse comercial (Orlando *et al.*, 2012). A casca do arroz é o principal subproduto do processamento de arroz. O seu uso como material adsorvente tem sido discutido devido à sua alta disponibilidade, baixo custo, biodegradabilidade e possibilidade de reuso. Seu potencial uso como adsorvente é consequência de sua constituição química (Vieira *et al.*, 2012). No entanto, sua área superficial é baixa. Uma alternativa para melhorar as propriedades da casca de arroz é o tratamento supercrítico. Neste método, a baixa viscosidade e ausência de tensão superficial contribuem para penetração do fluido na matriz sólida, aumentando os sítios de adsorção e a porosidade do material (Santos, 2011). Assim, o objetivo deste trabalho foi investigar a adsorção de cobalto em casca de arroz in natura e modificada via CO₂ supercrítico.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Preparo e obtenção do adsorbato/adsorvente

As soluções do adsorbato foram preparadas com sulfato de cobalto hepta-hidratado (99%, Vetec, LTDA) e água deionizada. A casca de arroz foi obtida de uma indústria local. O material foi lavado com água deionizada, seco em estufa a 60 °C por 24 horas, moído em moinho de sapatas e caracterizado por peneiramento, onde partículas menores que 125 µm foram utilizadas. Parte deste (5,00 g) recebeu o tratamento via CO₂ supercrítico a 35 °C e 200 bar durante 1 hora. O tratamento supercrítico foi realizado em sistema montado no laboratório, contendo um reator de alta pressão, um cilindro de CO₂ e uma bomba de alta pressão (500D, Teledyne). Amostras de casca de arroz tratada e in natura foram caracterizadas em relação à área superficial (Quantachrome, New Win2) e microscopia eletrônica de varredura (Jeol, JSM-6610LV).

2.2. Ensaio de adsorção

Os experimentos de adsorção foram efetuados em batelada, utilizando-se 50 mL de solução com aproximadamente 100 mgL⁻¹ de cobalto, em banho com agitação constante de 120 rpm (Marconi LTDA). Variou-se o pH (2-6), o tempo (0-5 h) e a massa de adsorvente (0,05-0,5 g), de acordo com o efeito a ser estudado. Para correção do pH, utilizaram-se soluções 0,1 mol L⁻¹ de NaOH e HNO₃. A concentração remanescente de cobalto na fase líquida foi determinada por absorção atômica em chama (Agilent). As capacidades de adsorção no tempo t (q_t) e no equilíbrio (q_e) foram obtidas pelas Equações 1 e 2, onde C_0 , C_t e C_e (mg L⁻¹) são as concentrações de cobalto na fase líquida inicial, no tempo t e no equilíbrio, respectivamente; m (g) é a massa de adsorvente; e V (L) é o volume de solução.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2)$$

2.3. Cinética de adsorção

Os dados cinéticos foram ajustados aos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem (Equações 3 e 4), sendo q_1 e q_2 (mg g⁻¹) as capacidades teóricas de adsorção; k_1 (min⁻¹) e k_2 (g mg⁻¹min⁻¹) as constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, respectivamente.

$$q_t = q_1(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (3)$$

$$q_t = \frac{t}{(1/k_2 q_2^2) + (t/q_2)} \quad (4)$$

2.4. Equilíbrio de adsorção

Os dados experimentais obtidos no estudo do equilíbrio foram ajustados nos modelos de isotermas de Freundlich (Equação 5) e BET (Equação 6). Onde k_F e n_F são as constantes de Freundlich; K_L , K_2 e q_{BET} são as constantes do modelo BET.

$$q_e = k_F C_e^{1/n_F} \quad (5)$$

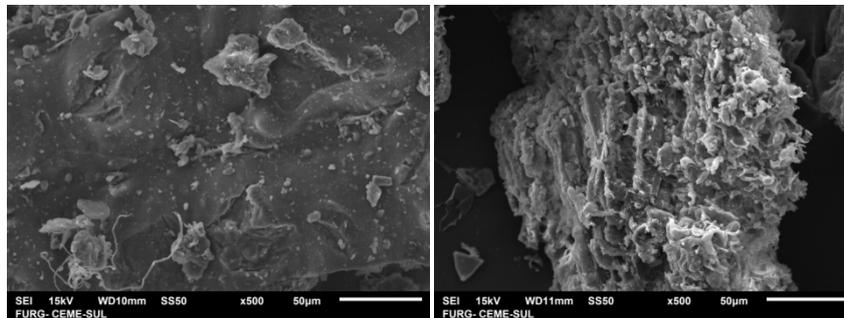
$$q_e = \frac{K_1 q_{BET} C_e}{(1 - K_2 C_e)(1 - K_2 C_e + K_1 C_e)} \quad (6)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização dos adsorventes

A Figura 1 apresenta as imagens de MEV da casca de arroz in natura e tratada com fluido supercrítico.

Figura 1 – MEV da casca de arroz in natura (a) e tratada com fluido supercrítico (b).



(a)

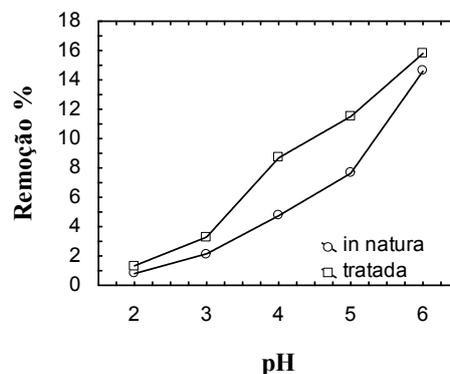
(b)

Após o tratamento, a superfície tornou-se mais rugosa, com cavidades e protuberâncias. A área superficial aumentou de $3,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para $15,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

3.2. Efeito do pH

A Figura 2 apresenta o efeito do pH na adsorção de cobalto em casca de arroz in natura e tratada via CO_2 supercrítico.

Figura 2– Curva percentual de remoção em função do pH da solução.



Todos ensaios foram realizados em triplicata. Experimentos preliminares indicaram que não há precipitação do adsorbato na faixa de pH estudada. Tanto na adsorção com casca de arroz sem tratamento quanto a tratada com CO₂ supercrítico, a remoção de cobalto aumentou conforme o aumento do pH da solução. A influência do pH na adsorção pode ser explicada com base na densidade de carga superficial. Com o aumento do pH, e conseqüente redução da quantidade de íons H⁺ na superfície do adsorvente, a repulsão eletrostática entre os íons de cobalto carregados positivamente (Co⁺²) e a superfície da casca de arroz diminui, o que aumenta a capacidade de adsorção. Assim, quanto maior o pH, melhor a adsorção, desde que não ocorra a precipitação do adsorbato.

3.2. Estudo cinético

A Figura 3 representa os dados experimentais obtidos no estudo cinético.

Figura 3 – Curva cinética de adsorção.

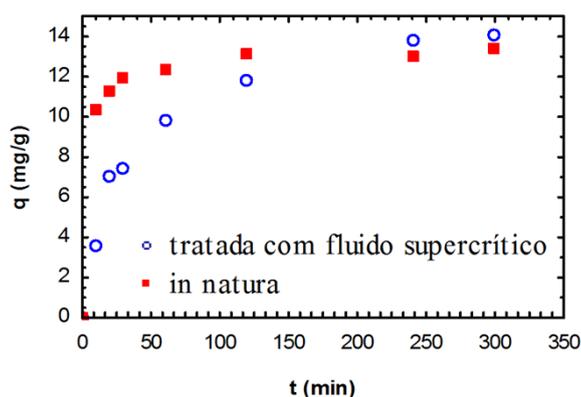
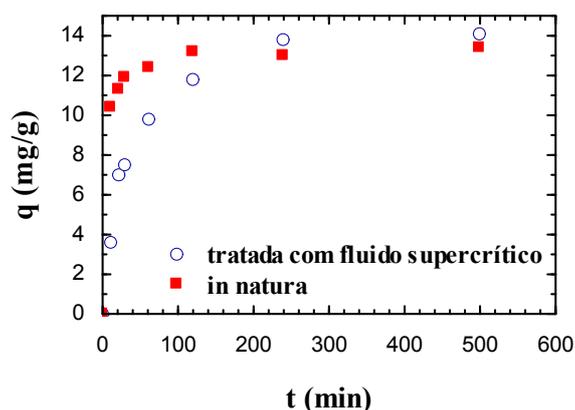


Tabela 1 – Modelos cinéticos.

Pseudo-primeira ordem		
	in natura	Tratada
q_1 (mg g ⁻¹)	12,90	13,33

k_1 (min ⁻¹)	0,1450	0,0286
R ²	0,8662	0,9716
EMR (%)	14,84	8,18
Pseudo-segunda ordem		
	in natura	Tratada
q_2 (mg g ⁻¹)	13,29	15,25
k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,0054	0,0022
R ²	0,9801	0,9929
EMR (%)	1,63	6,65

A capacidade de adsorção da casca de arroz *in natura* atingiu o equilíbrio em cerca de 120 minutos, enquanto o material tratado levou cerca de 240 minutos. A diferença nos intervalos de tempo deve-se à área superficial do material. A casca de arroz tratada possui maior porosidade e área superficial, levando a um tempo de saturação maior. Os parâmetros obtidos no ajuste estão representados na Tabela 1. A Verificou-se que, tanto para a casca *in natura*, quanto para a casca tratada, o modelo de pseudo-segunda ordem foi o mais adequado para representar a cinética de adsorção, apresentando R² mais próximos da unidade e menores valores de erro médio relativo (EMR). Os valores de q_2 foram maiores para a casca tratada, confirmando que a casca de arroz tratada atingiu uma maior capacidade de adsorção no equilíbrio.

3.3. Estudo do equilíbrio

Os dados experimentais de equilíbrio estão representados na Figura 4, onde se visualiza que a capacidade máxima de adsorção experimental passou de 18 mgg⁻¹ para 22 mg g⁻¹ com o tratamento via CO₂ supercrítico.

Figura 4 – Curva do equilíbrio de adsorção.

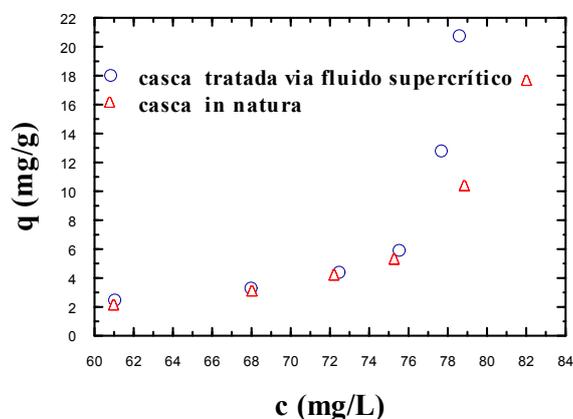


Tabela 2 – Modelos de equilíbrio.

Freundlich

	in natura	tratada
k_F	0,000022	0,000098
$1/n_f$	0,149	0,151
R^2	0,9866	0,8797
EMR (%)	10,47	24,82
BET		
	in natura	tratada
$q_{BET}(\text{mg g}^{-1})$	13,0	28,82
$K_1(\text{L mg}^{-1})$	0,000325	0,00083
$K_2(\text{L mg}^{-1})$	0,0110	0,01165
R^2	0,9828	0,9835
EMR (%)	9,97	9,15

Na Tabela 2 encontram-se os parâmetros obtidos no ajuste das isotermas na temperatura de 55°C. O modelo de BET foi o mais adequado para representar o comportamento dos dados experimentais para os dois materiais (EMR<10%, $R^2 > 0,98$), e a capacidade estimada por ele foi de 13 mg g⁻¹ para a casca de arroz sem tratamento e 28,82 mg g⁻¹ para a mesma tratada com fluido supercrítico, indicando um aumento de 121%, favorável ao uso do tratamento.

Em geral, a capacidade da casca de arroz em recuperar cobalto aumentou com o tratamento supercrítico em todos os estudos realizados. Esse efeito pode ser explicado pelas alterações estruturais no material e aumento da área superficial, os quais foram causados pela alta pressão e interações com o solvente.

4. CONCLUSÃO

Tendo em vista os resultados alcançados neste trabalho, conclui-se que o tratamento utilizando CO₂ supercrítico é benéfico para o material adsorvente utilizado, aumentando a capacidade da casca de arroz de remover cobalto de soluções aquosas. Pode-se observar, através dos parâmetros de regressão encontrados nas Tabelas 1 e 2, que o comportamento cinético adaptou-se melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem, enquanto que o modelo BET mostrou-se o mais adequado para os dados do equilíbrio. A máxima capacidade de adsorção aumentou 121% para o material tratado em relação ao sem tratamento.

5. REFERÊNCIAS

ORLANDO, U. S. et al. *Preparation of agricultural residue anion exchangers and its nitrate maximum adsorption capacity*. Chemosphere, v. 48, 2002.

SAFA, Y., BHATTI, H.N. *Biosorption of Direct Red-31 and Direct Orange-26 dyes by rice husk: Application of factorial design analysis*. Chemical Engineering Research and Design, v. 798, 2011.

SANTOS, J. C. dos. *Extração com fluido supercrítico e suas aplicações na obtenção de produtos naturais*. 2011. 40 f. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Farmácia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

SULAYMON, A. H. et al. *Removal of lead copper chromium and cobalt ions onto granular activated carbon in batch and fixed-bed adsorbers*. Chemical Engineering Journal, v. 155, p. 647, 2009.

VIEIRA, M. G. A. et al. *Characterization and use of in natura and calcined rice husks for biosorption of heavy metals ions from aqueous effluents*. Brazilian Journal of Chemical Engineering, v. 29, p. 619, 2012.