



## Adsorção de íons Zn<sup>2+</sup> pelo bagaço da uva Isabel em meio aquoso

**Lucas Gelain<sup>1</sup>, Márjore Antunes<sup>2</sup>, Marcelo Giovanel<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Universidade de Caxias do Sul (UCS) (lgelain@ucs.br)

<sup>2</sup> UCS (marjore86@gmail.com)

<sup>3</sup> UCS (mgiovan1@ucs.br)

### Resumo

O presente trabalho teve por objetivo otimizar as condições experimentais (pH, massa de adsorvente e velocidade de agitação do sistema) do processo de adsorção de íons Zn<sup>2+</sup> pelo bagaço da uva Isabel (*V. labrusca* x *V. vinifera*), em regime descontínuo e em meio aquoso. Além disso, esse trabalho também avaliou o equilíbrio e a cinética do processo de adsorção, a fim de verificar a potencialidade do uso do bagaço de uva como adsorvente. Os resultados sugerem que a capacidade de adsorção não depende do pH inicial da solução, mas mostrou ser dependente da concentração inicial de adsorbato, da massa de adsorvente, do tempo de contato e da velocidade de agitação do sistema. Os modelos de Freundlich e pseudosegunda ordem proporcionaram os melhores ajustes dos dados experimentais para o equilíbrio e para a cinética do processo de adsorção, respectivamente.

Palavras-chave: Adsorção. Bagaço de Uva. Zinco.

Área Temática: Tecnologias Limpas.

### Abstract

*This study aimed to optimize the experimental conditions (pH, adsorbent mass and stirring speed of the system) for the adsorption of Zn<sup>2+</sup> ions by Isabel grape bagasse (*V. labrusca* x *V. vinifera*), under discontinuous regime and in aqueous medium. Furthermore, the equilibrium and kinetics of the adsorption process were also evaluated in order to verify the potentiality of the use of grape bagasse as an adsorbent. The results suggest that the adsorption capacity does not depend on the initial pH of the solution, but proved to be dependent on the initial concentration of adsorbate, the mass of adsorbent, contact time and stirring speed of the system. The models of Freundlich and pseudo-second order provided the better fits of the experimental data for equilibrium and kinetics of the adsorption process, respectively.*

Keywords: Adsorption. Grape bagasse. Zinc.

Theme Area: Clean Technologies.



## 1 Introdução

O constante aumento da industrialização causa um forte impacto no uso das fontes disponíveis de água. O controle da descarga de metais e a sua remoção do meio aquoso vêm se tornando um grande desafio para o século XXI (SRIVASTAVA *et al.*, 2010). As atuais tecnologias aplicadas na remoção desses contaminantes de efluentes industriais parecem ser inadequadas, pois acabam gerando uma série de problemas secundários em especial à saúde humana. A utilização de coagulantes sintéticos, por exemplo, ocasiona diversos problemas ao sistema nervoso central dos seres humanos; os processos como osmose reversa, por outro lado, e que incluem muitas moléculas orgânicas pequenas, são precursoras de trialometas. Além disso, a exposição crônica a todos esses compostos pode causar câncer (SRIVASTAVA *et al.*, 2010). Por esses motivos, processos alternativos para o tratamento de efluentes industriais estão sendo cada vez mais estudados, visando minimizar esses problemas.

Um dos métodos utilizados no tratamento de águas residuárias é a adsorção. Esse método explora a habilidade de certos sólidos em concentrar substâncias específicas presentes em fluidos na superfície desses materiais. Desta maneira, substâncias podem ser removidas de soluções líquidas ou gasosas. Em geral, o material adsorvente mais utilizado é o carvão ativado. Porém, devido ao seu alto custo, torna-se necessário o estudo de adsorventes alternativos, tais como os resíduos agroindustriais. Esses resíduos apresentam algumas das principais características dos adsorventes comumente utilizados para essa finalidade, como porosidade, considerável capacidade de adsorção, e propriedades cinéticas favoráveis. Os grupos funcionais presentes nesses materiais geralmente são os principais responsáveis pela interação com o adsorvato (BULUT e TEZ, 2007; FARINELLA *et al.*, 2007).

Para estimar a capacidade de adsorção, é necessário obter informações sobre a adsorção no equilíbrio. Quando um adsorvente está em contato com um fluido que o circunda em certa composição, a adsorção ocorre e após um tempo suficiente o processo alcança o equilíbrio. A relação entre a quantidade adsorvida e a concentração remanescente no fluido, a uma determinada temperatura, é conhecida como isoterma de adsorção (SUZUKI, 1990). Os modelos de Langmuir e Freundlich são os modelos matemáticos mais utilizados para descrever esse processo, devido à simplicidade e à facilidade de interpretação dos dados experimentais.

Os estudos de cinética descrevem a taxa de adsorção e são ferramentas extremamente importantes para a compreensão e a definição da eficiência do processo. Em processos de adsorção envolvendo a interação entre compostos iônicos, a taxa limitante pode estar associada à quimissorção, que envolve forças de valência devido ao compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato. Os modelos que descrevem esse tipo de processo são os de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem (CHOJNACKA, 2008).

Dentro desse contexto, o presente trabalho teve por objetivo otimizar as condições experimentais (pH, massa de adsorvente, e velocidade de agitação do sistema) do processo de adsorção de íons Zn<sup>2+</sup> pelo bagaço da uva Isabel (*V. labrusca* x *V. vinifera*), em regime descontínuo e em meio aquoso. Além disso, esse trabalho também avaliou o equilíbrio e a cinética do processo de adsorção, a fim de verificar a potencialidade do uso do bagaço de uva como adsorvente.



## 2 Parte Experimental

### 2.1 Coleta e processamento do bagaço de uva

O bagaço da uva Isabel, originado na produção de vinhos de mesa, foi coletado na Vinícola Waldemar Milani Ltda, localizada no município de Caxias do Sul (RS). Em seguida, o material foi liofilizado, a - 45 °C, desagregado em moinho de facas, e fracionado em peneira com uma abertura de 150 µm, sendo posteriormente mantido em frascos de vidro, à temperatura ambiente e em dessecador, até o momento das análises.

### 2.2 Ensaios de adsorção

O procedimento experimental consistiu em tratar um volume conhecido da solução contendo o adsorvato de interesse com uma massa conhecida do adsorvente. Como resultado da adsorção preferencial do soluto, a sua concentração vai diminuindo desde a concentração inicial ( $C_0$ ) até a concentração no equilíbrio ( $C^*$ ). A adsorção aparente do soluto, desprezando qualquer mudança no volume da solução, pode ser então definida como sendo (THOMAS e CRITTENDEN, 1998):

$$q = \frac{V}{m} (C_0 - C^*) \quad (1)$$

onde  $q$  corresponde à capacidade de adsorção (mg g<sup>-1</sup>),  $V$  é o volume da solução a ser remediada (L), e  $m$  é a massa de adsorvente (g).

Os estudos de adsorção foram realizados sob agitação mecânica, em regime descontínuo, utilizando 50 mL de soluções aquosas contendo íons Zn<sup>2+</sup>. O efeito da variação do pH inicial (3,0; 4,0 e 5,0), da velocidade de agitação (150, 200, 250 rpm), e da massa de bagaço de uva (10, 20, 30 mg) foram igualmente analisados. Após a otimização das condições iniciais do processo, foi avaliado o efeito da concentração inicial do metal zinco (20, 50, 80, 100, 125 mg L<sup>-1</sup>). As soluções aquosas foram preparadas a partir de uma solução padrão de 1000 mg L<sup>-1</sup>. Os experimentos foram acompanhados por coletas periódicas de alíquotas da solução, que foram filtradas e diluídas para poderem ser analisadas por espectrometria de absorção atômica com chama em um espectrômetro VARIAN PLUS 250 no Laboratório de Pesquisas Ambientais (LAPAM) da Universidade de Caxias do Sul (UCS).

#### 2.2.1 Equilíbrio do processo de adsorção

O equilíbrio do processo de adsorção dos íons Zn<sup>2+</sup> pelo bagaço de uva foi avaliado segundo os modelos de Langmuir e Freundlich, a 22°C. A isoterma de Langmuir descreve um sistema de adsorção-dessorção em que a extensão da cobertura de adsorvato é limitada pela formação de uma única camada na superfície do adsorvente (THOMAS e CRITTENDEN, 1998). A forma linearizada da equação de Langmuir está apresentada a seguir (FEBRIANTO *et al.*, 2009):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K} + \frac{C_e}{q_m} \quad (2)$$

onde  $C_e$  é a concentração de metal no equilíbrio (mg L<sup>-1</sup>);  $q_e$  é a capacidade de adsorção no equilíbrio,  $q_m$  é a capacidade de adsorção máxima correspondente à cobertura total da



### 3º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 25 a 27 de Abril de 2012

superfície do material adsorvente pelo adsorvato (ambas em  $\text{mg g}^{-1}$ ); e  $K$  é a constante de Langmuir ( $\text{L mg}^{-1}$ ).

A isoterma de Freundlich assume que a superfície do adsorvente é heterogênea em termos de distribuição da energia de adsorção, entendida como a energia de interação entre o adsorvente e o adsorvato. Além disso, sítios que possuem a mesma energia de adsorção são agrupados entre si, formando sítios de adsorção que são independentes uns dos outros, não havendo interação entre eles. O modelo de Freundlich assume adsorção em multicamadas e supõe que esse processo seja ilimitado, ou seja, não prevê a saturação do adsorvente (CASTELLAN, 1986; DO, 1998; MONTANHER, 2009). A forma linearizada da isoterma de Freundlich está descrita abaixo:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3)$$

onde  $K_F$  e  $n$  (adimensional) são constantes que dependem da temperatura e estão relacionadas à capacidade de adsorção e à intensidade de adsorção (MONTANHER, 2009). O valor de  $\log K_F$  é equivalente ao  $\log q_e$  quando  $C_e$  é igual a um. No entanto, em outros casos em que o valor de  $n$  seja diferente de um, a unidade de  $K_F$  depende das unidades nas quais os parâmetros  $q_e$  e  $C_e$  estão sendo expressos (FEBRIANTO *et al.*, 2009).

#### 2.2.2 Cinética do processo de adsorção

Nesse trabalho, a cinética do processo de adsorção foi analisada utilizando-se os modelos matemáticos de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem. A forma linearizada do modelo de pseudoprimeira ordem está apresentada a seguir (CHOJNACKA, 2008):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - K_1 t \quad (4)$$

onde  $q_e$  e  $q_t$  são a quantidade do soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ ) no equilíbrio e em qualquer tempo  $t$  (min), respectivamente, e  $k_1$  é a constante de velocidade de pseudoprimeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ ). Esse modelo assume que cada íon se liga em apenas um sítio de adsorção na superfície do adsorvente (CHOJNACKA, 2008).

A forma linearizada do modelo de pseudosegunda ordem está apresentada a seguir (CHOJNACKA, 2008):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e} + \frac{t}{q_e} \quad (5)$$

onde  $k_2$  corresponde à constante de velocidade de pseudosegunda ordem. Para esse modelo a taxa de ocupação dos sítios de adsorção é proporcional ao quadrado do número de sítios não ocupados. Cada íon está ligado a dois sítios de adsorção (CHOJNACKA, 2008).

## 3 Resultados e Discussão

### 3.1 Otimização do processo de adsorção

Os resultados referentes ao efeito da massa de bagaço de uva e da velocidade de agitação do sistema estão representados nas Figuras 1 e 2, respectivamente.



### 3º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 25 a 27 de Abril de 2012

Figura 1 – Efeito da massa de adsorvente<sup>a</sup>.

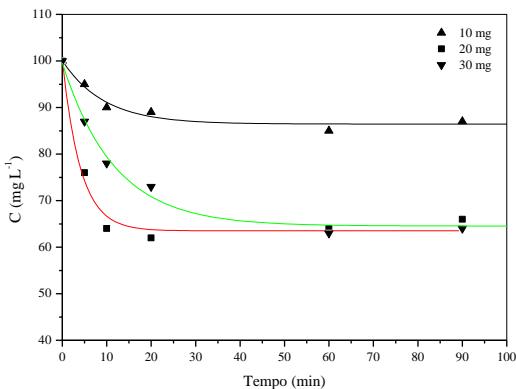
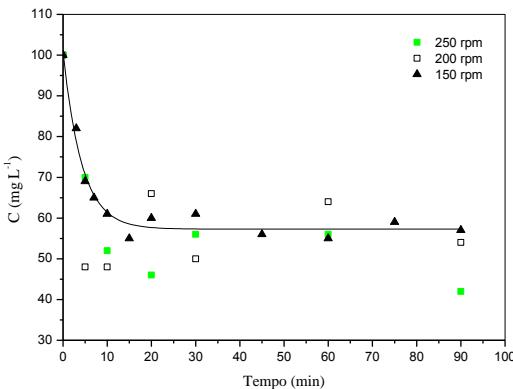


Figura 2 – Efeito da velocidade de agitação<sup>b</sup>.



<sup>a</sup> Condições experimentais: concentração inicial de íons  $Zn^{2+}$  = 100 mg L<sup>-1</sup>; pH = 3,0; velocidade de agitação = 100 rpm.

<sup>b</sup> Condições experimentais: massa de bagaço de uva = 20 mg; concentração inicial de íons  $Zn^{2+}$  = 100 mg L<sup>-1</sup>; pH = 3,0.

Verificou-se que, utilizando-se uma massa de 10 mg de bagaço de uva, houve uma menor adsorção do metal (em torno de 15%). Já para os ensaios contendo 20 e 30 mg de bagaço de uva, foi possível observar que ambos adsorveram em torno de 38% da concentração inicial de adsorvato. Embora a mesma quantidade de adsorvato tenha sido removida em ambas as condições (20 e 30 mg), o ensaio contendo 20 mg proporcionou um menor tempo para que o sistema atingisse o equilíbrio, e por esse motivo essa massa de adsorvente foi escolhida para os demais ensaios.

Foi possível observar que a velocidade de agitação de 150 rpm foi a que proporcionou um perfil mais adequado para o estudo do processo de adsorção, pois verificou-se que a concentração do metal diminuiu de forma exponencial em função do tempo de contato. A mudança da concentração em função do tempo para as demais condições de velocidade de agitação geraram um perfil de difícil análise e interpretação, devido à intensa agitação do sistema.

Em relação ao efeito do pH na adsorção, verificou-se que o aumento desse parâmetro (de 3,0 a 5,0) não causou um aumento na capacidade de adsorção no equilíbrio. Entretanto, a velocidade de adsorção no início do processo foi diferente. O equilíbrio da adsorção utilizando valores de pH de 3,0; 4,0, e 5,0 foi alcançado, respectivamente, após 20, 10 e 3 min de processo. O pH = 3,0 foi o mais adequado para o estudo do processo, pois proporcionou um perfil de adsorção em que foi possível verificar a variação da concentração do metal na solução antes que o sistema alcançasse o equilíbrio. Em contrapartida, o pH = 5,0 é uma opção interessante em processos de maior escala, devido à rapidez com que o sistema alcança o equilíbrio.

### 3.2 Equilíbrio do processo de adsorção

As isotermas de Langmuir e de Freundlich para a adsorção de íons  $Zn^{2+}$  pelo bagaço de uva, a 22 °C, estão ilustradas nas Figuras 3 e 4, respectivamente. Verificou-se que o modelo de Freundlich foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais ( $r^2 = 0,9090$ ). O modelo de Langmuir apresentou um coeficiente de determinação ( $r^2$ ) igual a 0,8750.



### 3º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 25 a 27 de Abril de 2012

Figura 3 – Isoterma de Langmuir.

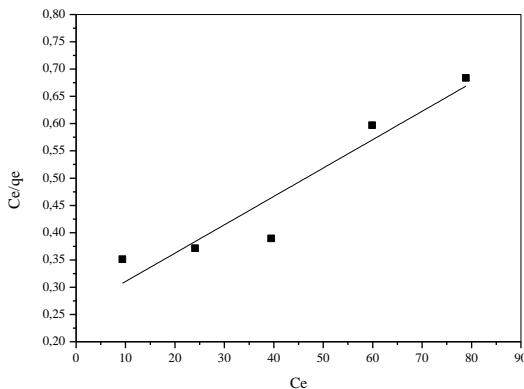
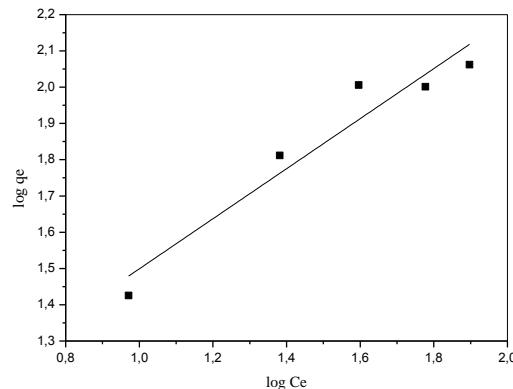


Figura 4 – Isoterma de Freundlich



Os valores das constantes  $n$  e  $K_F$  foram de  $1,45$  e  $6,43\text{ mg g}^{-1}$ , respectivamente. De modo geral, uma adsorção favorável tende a ter um valor para a constante  $n$ , da isoterma de Freundlich, entre 1 e 10 (FEBRIANTO *et al.*, 2009). O resultado da constante  $n > 1$  sugere que o processo de adsorção de  $Zn^{2+}$  pelo bagaço de uva Isabel é favorável.

De acordo com Montanher (2009), o parâmetro  $K_F$  pode ser usado para comparar a adsorção de diferentes adsorvatos em um mesmo adsorvente, ou a adsorção de um mesmo adsorvato em diferentes adsorventes, de modo a estabelecer qual é o sistema com maior eficiência de adsorção. O valor de  $K_F$  pode ser definido como coeficiente de adsorção que descreve a quantidade de soluto adsorvido pelo adsorvente por unidade de concentração no equilíbrio; quanto maior o seu valor, maior é a capacidade de adsorção (WANG *et al.*, 2006). O valor de  $K_F$  para adsorção de  $Zn^{2+}$  utilizando bagaço de uva como adsorvente foi maior em comparação com outros adsorventes, como pode ser observado na Tabela 1. Isso evidencia o grande potencial desse resíduo agroindustrial como adsorvente desse íon metálico.

Tabela 1 – Parâmetros da adsorção de íons  $Zn^{2+}$  por diferentes adsorventes.

Adsorvente	Condições experimentais		Parâmetros de Freundlich		Referência
	pH	T (°C)	$K_F (\text{mg g}^{-1})$	$n$	
Bagaço da uva Isabel	3	22	6,43	1,45	Esse estudo
Resíduos de lodos ativados	5,33	25	4,67	2,16	Febrianto <i>et al.</i> , 2009
Folhas de palmeira	5	25	3,01	3,23	
Uvas do mar	3	-	1,21	0,86	

### 3.3 Cinética do processo de adsorção

O equilíbrio do processo de adsorção foi alcançado após 3 min em  $\text{pH} = 5,0$ , e após 20 e 10 minutos para as demais condições de  $\text{pH}$  (3,0 e 4,0, respectivamente). A capacidade de remoção de  $Zn^{2+}$  aumentou com o tempo de contado, removendo em torno de 50% da concentração inicial do metal presente em solução. Os resultados da cinética de adsorção, utilizando a equação de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem, estão representados nas Figuras 5 e 6, respectivamente, e na Tabela 2. Foi possível verificar que o modelo de pseudosegunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, pois apresentou um coeficiente de determinação ( $r^2$ ) próximo da unidade. Além disso, o valor de  $q_e$  obtido pelo modelo foi semelhante ao obtido experimentalmente ( $105\text{ mg g}^{-1}$ ).



### 3º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 25 a 27 de Abril de 2012

Figura 5 – Cinética de adsorção utilizando o modelo de pseudoprimeira ordem<sup>a</sup>.

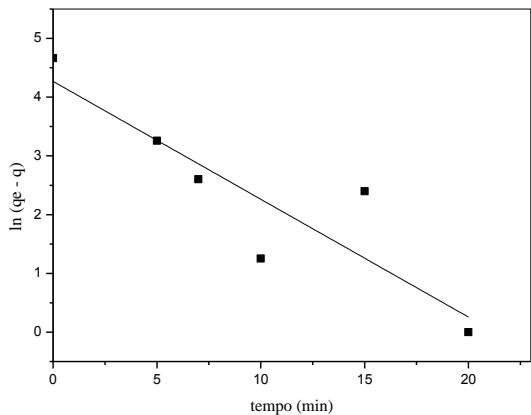
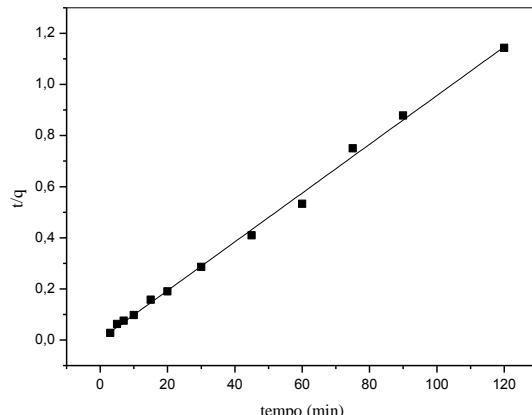


Figura 6 – Cinética de adsorção utilizando o modelo de pseudosegunda ordem<sup>a</sup>.



<sup>a</sup> Condições experimentais: massa de bagaço de uva = 20 mg; concentração inicial de íons Zn<sup>2+</sup> = 80 mg L<sup>-1</sup>; pH = 3,0; velocidade de agitação = 150 rpm.

Tabela 2 – Parâmetros cinéticos da adsorção de íons Zn<sup>2+</sup> pelo bagaço de uva.

Modelo	Parâmetros	
<b>Pseudoprimeira ordem</b>	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	0,201
	$r^2$	0,749
	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	71,39
<b>Pseudosegunda ordem</b>	$k_2$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	1,939
	$r^2$	0,997
	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	104,82

O adsorvente utilizado nesse trabalho apresentou maior capacidade de adsorção no equilíbrio e, além disso, proporcionou um maior valor para a constante  $k_2$  indicando uma taxa de adsorção mais rápida se comparado com outros adsorventes, tais como a folha da árvore de palmeira e a alga da espécie *Gelidium*. No caso desses materiais, os valores de  $q_e$  foram iguais a 12,70 e 11,90 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente; já os valores de  $k_2$  foram, respectivamente, de 0,0460 e 0,0400 g mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> (FEBRIANTO *et al.*, 2009).

## 4 Conclusão

Em relação aos ensaios de otimização, pode-se concluir que a capacidade de adsorção não parece depender do pH inicial da solução, mas se mostrou dependente da concentração inicial do adsorvato, da massa de adsorvente, do tempo de contato, e da velocidade de agitação do sistema. Os valores mais adequados para a massa de adsorvente, pH e velocidade de agitação para o estudo da adsorção de Zn<sup>2+</sup> pelo bagaço de uva Isabel foram 20 mg, 3,0 e 150 rpm, respectivamente. A isoterma de Freundlich foi a que melhor descreveu o processo de adsorção, indicando que o processo estudado é favorável. O modelo de pseudosegunda ordem foi o modelo cinético que melhor descreveu o processo em todos os ensaios realizados.

Os resultados apresentados nesse estudo demonstraram que o bagaço da uva Isabel pode ser utilizado para a adsorção de íons Zn<sup>2+</sup>, porém outros estudos precisam ser realizados de modo a promover um maior percentual de remoção do adsorvato. O baixo custo, a disponibilidade do material e a rápida adsorção promovida pelo adsorvente sugerem que esse material apresenta grande potencialidade para ser utilizado na remoção de zinco presente em efluentes.



### 3º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 25 a 27 de Abril de 2012

#### Agradecimentos

Os autores agradecem à Vinícola Waldemar Milani Ltda, por ter cedido o bagaço de uva, e à FAPERGS, pelo apoio financeiro.

#### Referências

- BULUT, Y.; TEZ, Z. Adsorption studies on ground shells of hazelnut and almond. **Journal of Hazardous Materials**, v. 149, 2007, p. 35-41.
- CASTELLAN, G. **Fundamentos de Físico-Química**. Rio de Janeiro: LTC, 1986, p. 460-462.
- CHOJNACKA, K. **Biosorption and bioaccumulation in practice**. New York: Nova Science Pub. Inc., 2008. p. 7.
- DO, D. D. **Adsorption analysis: equilibria and kinetics**. Londres: Imperial College Press, 1998.
- FARINELLA, N. V.; MATOS, G. D.; ARRUDA, M. A. Z. Grape bagasse as a potential biosorbent of metals in effluent treatments. **Bioresource Technology**, v. 98, 2007, p. 1940-1946.
- FEBRIANTO, J.; KOSASIH, A.N.; SUNARSO, J.; JU Y.-H.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, 2009, p. 616-645
- MONTANHER, S. F. **Utilização da biomassa de bagaço de laranja como material sorvente de íons metálicos presentes em soluções aquosas**. 2009. 135 f. Tese de doutorado – Centro de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2009.
- SRIVASTAVA, S.; GOYAL, P.. **Novel Biomaterials: Decontamination of Toxic Metals from Wastewater**. Springer: New York, 2010, p. 21-58.
- SUZUKI, M. **Adsorption engineering**. Tokyo: Kodansha; 1990, p. 35-39.
- THOMAS, W. J.; CRITTENDEN, B. **Adsorption technology and design**. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1998, p. 1-38.
- WANG, W.; CHEN, H.; WANG, A. Adsorption characteristics of Cd(II) from aqueous solution onto activated palygorskite. **Separation and Purification Technology**, v. 55, 2007, p. 157-164.