

BIOSSORVENTE PRODUZIDO A PARTIR DE SABUGO DE MILHO PARA REMOÇÃO DE NITRATO EM SOLUÇÕES AQUOSAS

Sara Sales de Araujo (*), Renata Medici Frayne Cuba, Francisco Javier Cuba Teran

* Universidade Federal de Goiás, sara_salles@hotmail.com.

RESUMO

A contaminação dos recursos hídricos a partir dos resíduos líquidos provenientes de aterros sanitários, que possuem quantitativos elevados de compostos inorgânicos como a amônia, nitrito e nitrato, podem gerar graves problemas indiretos e diretos aos seres humanos. O desenvolvimento de tecnologias eficazes para a remoção de nitrogênio tornou-se necessária ao passo que os impactos negativos da contaminação verificaram-se efetivos e as legislações ponderaram parâmetros mais restritivos. O destaque da adsorção com emprego de adsorventes de baixo custo se deve ao reconhecimento por ser um método efetivo e econômico. A adsorção é um fenômeno de superfície onde o poluente é aderido ao material adsorvente, e o termo biossorvente é utilizado para definir um adsorvente que seja oriundo de biomassa inativa (sem atividade metabólica). Diante de uma vasta quantidade de precursores de origem vegetal que podem ser usados no processo de produção de biossorventes, destaca-se os subprodutos agroindustriais, como os do cultivo de milho, onde verifica-se uma eminente geração de resíduos, como os sabugos, os quais correspondem 13% do peso bruto da espiga. Nos ensaios de otimização de adsorção, foram definidos o pH natural da amostra, de aproximadamente 7.5 ± 0.5 e massa de 2g de biossorvente. Nestas condições, a adsorção se adaptou a pseudo-segunda ordem, com tempo de contato definido no ensaio cinético de 90 minutos, removendo aproximadamente 40% de nitrato da solução aquosa. Apesar da remoção intermediária, a isoterma de adsorção demonstrou-se desfavorável pela baixa adsorção em soluções com baixas concentrações de poluente.

PALAVRAS-CHAVE: Resíduos sólidos, adsorção, sabugo de milho, biossorvente, nitrato.

ABSTRACT

Contamination of water resources from selective sources of iron and steel, nitrite and nitrate are statistically richer in organic compounds, capable of generating important and direct human rights results. The development of effective technologies for the removal of nitrogen became necessary while the negative impacts of the contamination were effective and the legislation considered more restrictive parameters. The adsorption of low cost adsorbents is due to its recognition as an effective and economical method. Adsorption is a surface phenomenon where the pollutant is adhered to the adsorbent material, and the term biosorbent is used to define an adsorbent that comes from inactive biomass (without metabolic activity). In view of a large amount of precursors of plant origin that can be used in the process of biosorbent production, agroindustrial residues such as those of maize cultivation, where there is an eminent generation of residues such as sabugo, which correspond to 13% of the gross weight of the pin. In the adsorption optimization tests, the natural pH of the sample was determined, approximately 7.5 ± 0.5 and mass of 2g of biosorbent. Under these conditions, the adsorption was adapted to pseudo-second order, with contact time defined in the 90-minute kinetic assay, removing approximately 40% of nitrate from the aqueous solution. Despite the intermediate removal, the adsorption isotherm was unfavorable due to the low adsorption in solutions with low concentrations of pollutant.

KEY WORDS: Solid wastes, adsorption, corn cob, biosorbent, nitrate.

INTRODUÇÃO

Os resíduos líquidos provenientes de aterros sanitários possuem quantitativos elevados de compostos inorgânicos como a amônia, nitrito e nitrato. Além do fenômeno da eutrofização nos cursos d'água (AL-ASHEH; AL-ZOUBI; MALAS, 2013), a contaminação dos recursos hídricos a partir destes efluentes tratados com pouca eficiência de remoção de compostos nitrogenados podem causar graves problemas diretos aos seres humanos. Pode-se observar os efeitos nocivos causados pelo excesso de nitrato nas águas de consumo como o surgimento de hipertensão em adultos, malformações congênitas fetal (GEORGE et al., 2001) e metahemoglobinemia, conhecida como síndrome do bebê azul (FEWTRELL, 2004).

Processos físico-químicos e biológicos convencionais operados para remoção de compostos nitrogenados antes da sua descarga e escoamento em recursos naturais revelam a necessidade de desenvolver tecnologias mais econômicas e de alta eficiência para a remoção de nitrogênio (N), visto que o custo dessas tecnologias de tratamento é substancial e geram

notáveis e onerosas quantidades de lodos. Além disso, o desenvolvimento de tecnologias eficazes para a remoção de nitrogênio tornou-se necessária ao passo que os impactos negativos da contaminação verificaram-se efetivos e as legislações ponderaram parâmetros mais restritivos.

A crescente preocupação em relação a tecnologias que sejam eficientes e econômicas tornou a adsorção proposta de relevante interesse técnico e científico, considerando que o processo pode ser operado com emprego de materiais adsorventes efetivos e baratos para a mobilização de nitrogênio através da sorção direta de nitratos(SINGH et al., 2010). O destaque da adsorção com emprego de adsorventes de baixo custo se deve ao reconhecimento por ser um método efetivo e econômico, que apresenta vantagens tais como alta flexibilidade, simplicidade de projeto, facilidade de operação(LUIZ DOTTO et al., 2011).

A adsorção é um fenômeno de superfície, onde o poluente é aderido ao material adsorvente. Em suma, o processo de adsorção explora a predisposição que certos sólidos possuem de aderir em sua superfície substâncias específicas, presentes em soluções aquosas. O termo biossorvente é utilizado para definir um adsorvente que seja oriundo de biomassa inativa (sem atividade metabólica). Resíduos de origem vegetal têm sido empregados como matéria prima para a produção destes materiais. Neste contexto, os resíduos da agricultura ou de indústrias alimentícias demonstram possuir grande potencial como insumos, além de agregar valor aos resíduos que são gerados nestas atividades. Diante de uma vasta quantidade de precursores de origem vegetal que podem ser usados no processo de produção de biossorventes, são destacados os subprodutos agroindustriais, oriundos das atividades desenvolvidas pelo homem, dentre as quais se destaca a atividade do cultivo de milho(TSENG; TSENG; WU, 2006).

O milho é um conhecido cereal cultivado em grande parte do mundo. Por possuir qualidades nutricionais, é extensivamente empregado como alimento humano ou ração mineral(USDA, 2018). Em contrapartida ao desenvolvimento produtivo, verifica-se uma eminente geração de resíduos, como os sabugos, os quais correspondem 13% do peso bruto da espiga. Desse modo, alternativas devem ser buscadas com a finalidade de permitir uma destinação adequada a esse tipo de resíduo agroindustrial, onde é focada sua utilização como adsorvente rentável de baixo custo empregado em processos de descontaminação ambiental, avaliando sua utilização para a produção de biossorvente(CAMPBELL; SEDEROFF, 1996).

Nesse contexto é possível resolver ou minimizar dois problemas ambientais: tratamento complementar para efluentes que possuem elevadas concentrações de Nitrato e redução do volume de resíduos de milho destinados aos aterros sanitários a partir da agregação de valor e emprego destes como precursores para produção de biossorventes.

OBJETIVOS

O objetivo geral do presente estudo consiste em avaliar a eficiência do biossorvente produzido a partir de sabugo de milho, resíduo gerado após a retirada de seus grãos, ativados quimicamente com ácido clorídrico (HCl) para remoção de Nitrato (NO_3^-) em soluções aquosas. Ainda, os objetivos específicos são a produção de biossorvente e definição das melhores condições de adsorção relacionadas ao pH e dosagem de adsorvente.

METODOLOGIA

Como precursor dos materiais adsorventes empregou-se sabugos de milho doados por um estabelecimento comercial localizado na região metropolitana de Goiânia, Goiás. Os reagentes aplicados para condução dos ensaios foram Ácido Clorídrico 37% P.A.(HCl) e nitrato de sódio (NaNO_3).

Os resíduos foram triturados em moinho de facas, lavados com água destilada para remoção de impurezas e posteriormente secos em estufa à temperatura de 105°C até massa constante para obtenção da biomassa. A análise da faixa granulométrica se deu por procedimento realizado com uma peneira de 10 mesh, ou seja, foram selecionados granulos de diâmetros inferiores a 2mm.

Para a produção do biossorvente adotou-se um procedimento simplificado, não necessitando a queima do material, apenas a ativação. Assim, a biomassa selecionada com faixa granulométrica inferior a 2mm foi ativada com a mistura na proporção de 40g (biomassa):40ml (solução HCl 0.1M) durante 40 minutos, adaptado de Arora et al. (2010), em agitador do tipo shaker com rotação de aproximadamente 180 rpm. Após, o biossorvente foi lavado com água destilada até pH próximo de 7 e seco em estufa a 105° por 24h.

A adsorção de íons nitrato em biossorvente foi estudada por experimentos em lotes, todos realizados em duplicata. Uma solução de nitrato de estoque (100 mg/L) foi utilizada em experiências de adsorção. Determinou-se o quantitativo de nitrato por análise espectrofotométrica descrita na metodologia do Standard Methods of Examination of Water and Wastewater utilizando espectrofotômetro em comprimentos de onda 220nm e 275nm (APHA, 1992).

Para os ensaios de otimização de pH ideal de adsorção a quantidade fixa de cada adsorvente seco foi definida em 1g e 50 ml de solução de NaNO₃ (10 mg/L). A fim de investigar os efeitos do pH na adsorção de nitrato, as soluções de NaNO₃ foram ajustadas a diferentes valores de pH sendo 2, 4, 6, 8 e 10, por soluções diluídas de NaOH ou HCl (ÖZTÜRK; BEKTAŞ, 2004). Os experimentos foram conduzidos em erlenmeyers e agitados a 180 rpm em mesa agitadora tipo shaker, por um período de 6 horas. Em seguida, as amostras foram filtradas e a concentração de nitrato no sobrenadante foi determinada. O valor de pH que fornece a remoção máxima de nitrato foi determinado.

A dosagem de biossorvente ótima foi determinada fixando o pH ideal admitido anteriormente, agitados a 180 rpm no tempo de contato de 6 horas. A massa de material adsorvente foi variada entre 0,5 e 3g em 50ml de solução de NaNO₃ (10mg/L). As amostras foram filtradas e remoção máxima de nitrato foi determinada.

Com os dados de otimização de adsorção foi avaliado o tempo de contato e a cinética de adsorção. Fixada a massa de 2g de adsorvente, temperatura de 25°C, pH 7.5 (sem ajuste) e agitação de 180 rpm, as amostras foram coletadas em intervalos de tempo pré-determinados de 0 a 180 minutos, posteriormente filtradas e quantificadas em espectrofotômetro.

A quantidade adsorvida de nitrato foi determinada conforme a equação (1), onde q_e é a quantidade de nitrato adsorvida no equilíbrio (mg/g), V é o volume de solução (L), C_o a concentração inicial de nitrato na solução (mg/L), C_e a concentração de nitrato no equilíbrio (mg/L) e M a massa de adsorvente (g).

$$q_e = (C_o - C_e) \cdot V/M \quad \text{equação (1)}$$

As cinéticas de equilíbrio foram ajustadas conforme os modelos de irreversível pseudo primeira ordem, reversível de primeira ordem e pseudo segunda ordem, conforme equações (2), (3) e (4), respectivamente (KUMAR, 2005).

Tabela 01: Modelos cinéticos.

Irreversível de pseudo primeira ordem	Reversível de primeira ordem	Pseudo segunda ordem
$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$ equação (2)	$\frac{dC}{dt} = k_1C - k_2X$ equação (3)	$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$ equação (4)

Onde, na equação (2) k_1 é a constante da taxa de adsorção de pseudo primeira-ordem (s^{-1}) e na equação (4) k_2 é a constante da taxa de adsorção da pseudo segunda-ordem (g/mg.min), q_e e q_t são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mg/g). Na equação (3), C (mg/L) e X (mg/L) representam respectivamente a concentração de soluto nas fases líquida e sólida, k_1 e k_2 as constantes de taxa de adsorção.

A avaliação do modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi realizada com base no coeficiente de correlação de regressão linear (R^2), pela diferença entre os valores calculados e mensurados do q_e e na avaliação do erro relativo entre os valores de q_t calculado e q_t experimental.

A isoterma de adsorção foi realizada em duplicata admitindo-se concentrações variadas entre 10 e 50mg/L, massa de biossorvente de 2g e pH da amostra sem alteração. A concentração máxima de 50mg/L foi definida baseada na capacidade máxima de leitura do espectrofotômetro, que não detecta concentrações acima do valor referido. Segundo McCabe et al., 1993, as isotermas mais comuns apresentam formatos característicos, assim como mostrado na Figura 01.

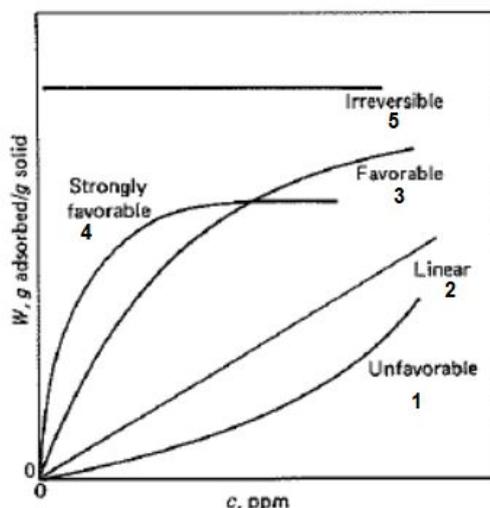


Figura 01: Isotermas de adsorção. Fonte: McCabe et. Al. 1993.

Na figura acima consta a classificação da isoterma de acordo com seu formato, podendo estas serem: linear (2) onde a quantidade de contaminante adsorvido é proporcional a concentração dele na solução; favorável (3), como a isoterma de Langmuir, pois uma quantidade relativamente elevada da carga de sólidos pode ser obtida em baixas concentrações no fluido; muito favorável (4), como a isoterma de Freundlich, apresenta resultados ainda melhores que as isotermas favoráveis; irreversível (5) é o caso limite da isoterma muito favorável, onde a quantidade de adsorbato adsorvido é independente da concentração, e mesmo nesses casos o adsorbato pode ser removido pelo aumento na temperatura.

Já a isoterma classificada como desfavorável (1), é uma isoterma côncava para cima porque cargas sólidas relativamente baixas são obtidas e levam a zonas de transferência de massa bastante longas no leito. Isotermas desta forma são raras, mas vale a pena estudar para ajudar a entender o processo de regeneração. Se as isotermas de adsorção forem favoráveis, a transferência de massa do sólido de volta para a fase fluida possui características semelhantes àquelas da adsorção com isoterma desfavorável.

RESULTADOS

Os gráficos apresentados nas Figuras 02 e 03 apontam os resultados obtidos para as variações de pH e massa de biossorvente, respectivamente. Utilizando o software STATA foi realizada a análise estatística ANOVA para os valores de remoção de contaminante nos diferentes pHs para definição de melhor condição de adsorção. Apesar de a porcentagem de remoção ser maior em pH 4, estatisticamente não houve diferenças significativas entre os pHs. De tal modo, adotou-se o pH próprio da solução que se apresenta em geral no valor de 7.5 ± 0.5 , objetivando a economia de soluções para modificação de pH e posterior necessidade de correção. Já para a otimização da massa de biossorvente, adotou-se 2g devido à elevada remoção de nitrato em relação as outras massas adsorventes utilizadas.

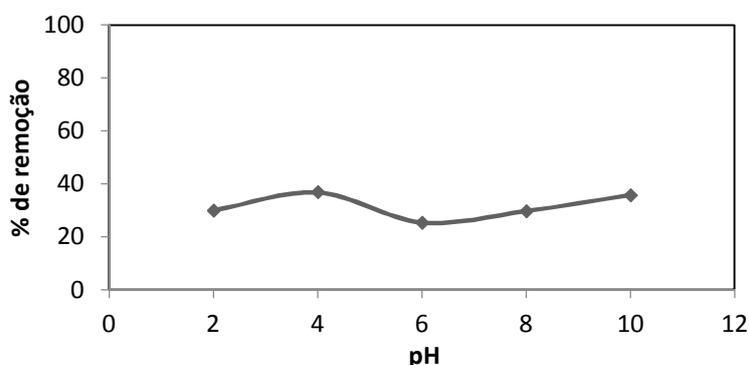


Figura 02: Porcentagem de remoção de Nitrato nas variações de pH com massa de biossorvente de 1g.

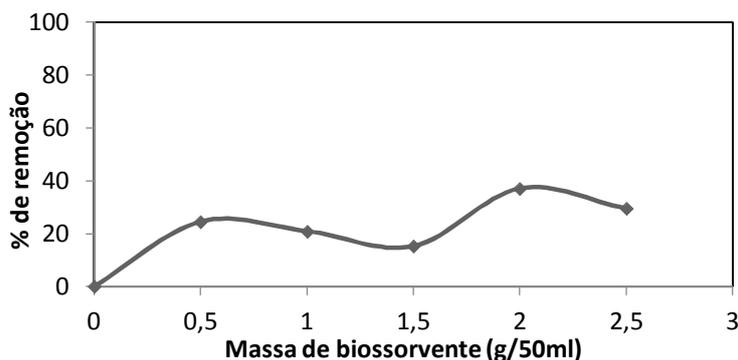


Figura 03: Porcentagem de remoção de Nitrato em solução pH 7.5 ± 0.5 nas variações de massa de adsorvente.

O estudo cinético foi realizado baseados nas condições otimizadas de adsorção admitidas, sendo o pH 7.5 ± 0.5 e 2g de biossorvente, variando-se o tempo de contato de 5 a 180 minutos. A máxima remoção de nitrato, em torno de 40%, foi obtida próxima aos 90 minutos (Figura 04). Os resultados foram ajustados para as cinéticas de pseudo-primeira ordem irreversível e reversível, e pseudo-segundo ordem, utilizando-se as equações linearizadas dispostas na tabela 02 (KUMAR, 2005). A avaliação do modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi realizada com base no coeficiente de correlação de regressão linear (R²) (Tabela 02).

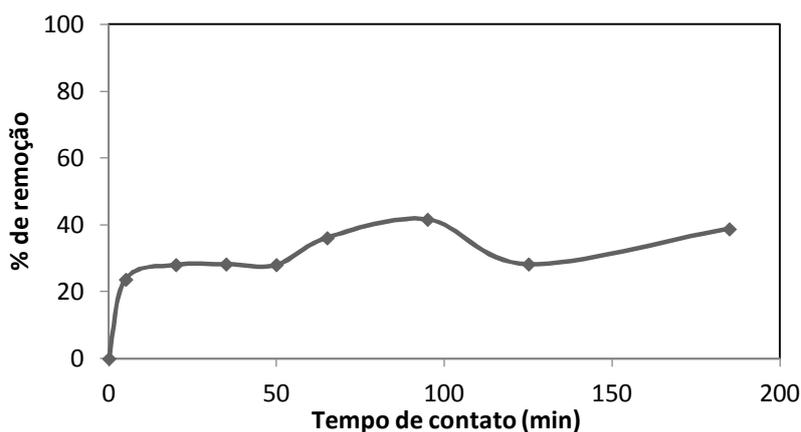


Figura 04: Ensaio cinético realizado nas condições ótimas (pH 7.5 ± 0.5 e 2g biossorvente).

Tabela 02: Equações dos modelos cinéticos avaliados com os dados experimentais de adsorção.

	Modelos cinéticos linearizados		
	Irreversível de pseudo-primeira ordem	Reversível de pseudo-primeira ordem	Pseudo-segunda ordem
Equações	$\ln(qe - qt) = \ln(qe) - k1t$	$-\ln\left(\frac{Ct - Ce}{Co - Ce}\right) = kt$	$\frac{t}{qt} = \frac{t}{qe} + \frac{1}{k2qe^2}$
R ²	0,597	0,5907	0,9471

O modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou, pois apresentou um R² próximo de 1. O valor da remoção de equilíbrio calculada (q_{e,calc}) foi de 2,90 enquanto o experimental foi de 4,16. O somatório dos erros relativos entre os valores de remoção variados no tempo calculado (q_{t,calc}) e o experimental (q_{t,exp}) foi de 1,90.

A isoterma de adsorção apresentou-se na forma convexa, classificada como desfavorável devido à sua baixa capacidade de remoção em baixas concentrações. Um ponto de melhoria seria o método de análise, já que a metodologia de leitura adotada não permite trabalhar com irrestritas concentrações, e absorvâncias tão variadas. Ainda, esses resultados mostram o quão complexo é a estrutura porosa do biossorvente obtido a partir do sabugo de milho, uma vez que mesmo não se

ajustando aos modelos de Langmuir e Freundlich – isothermas favoráveis e muito favoráveis, foi capaz de remover cerca de 41% de contaminante.

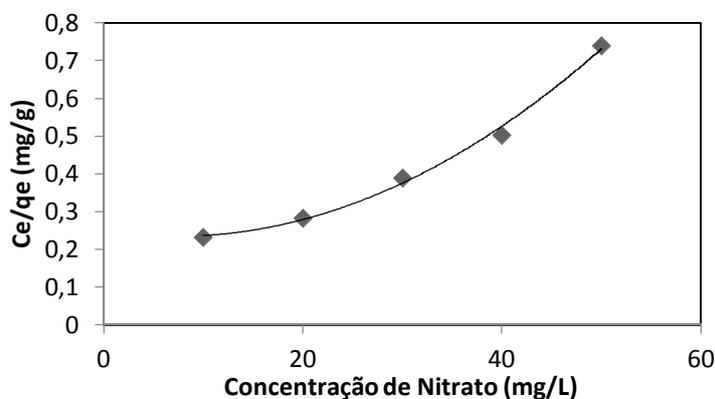


Figura 04: Isoterma de adsorção do biossorvente desfavorável.

CONCLUSÕES

Como conclusão deste estudo, pode-se dizer que o sabugo de milho tratado quimicamente exibe potencial como biossorvente na remoção de nitrato em solução aquosa com excesso deste íon, apresentando remoção de 41% ao atingir o equilíbrio. O pH da solução não apresentou diferenças estatisticamente significativas de remoção, porém a variação de massa de biossorvente notavelmente influencia no processo. Assim, o uso de uma maior quantidade de massa de biossorvente, aliada ao pH natural da solução seria justificável para se obter uma otimização no processo de adsorção de nitrato em soluções aquosas. Em complemento, apresenta uma alternativa de destinação dos resíduos sólidos de milho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AL-ASHEH, S.; AL-ZOUBI, A.; MALAS, H. Removal of nitrate from JUST wastewater effluent: A case study. **Desalination and Water Treatment**, v. 51, n. 7–9, p. 1727–1734, 2013.
2. APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. **Standard Methods for the examination of water and wastewaters, 18th edition, American Public Health Association, Washington**, v. 552, p. 487–488, 1992.
3. ARORA, M. et al. Surface modification of natural zeolite by chitosan and its use for nitrate removal in cold regions. **Cold Regions Science and Technology**, v. 62, n. 2–3, p. 92–97, 2010.
4. CAMPBELL, M. M.; SEDEROFF, R. R. Variation in Lignin Content and Composition. **Plant physiology**, v. 1996, n. 110, p. 3–13, 1996.
5. FEWTRELL, L. Drinking-water nitrate, methemoglobinemia, and global burden of disease: A discussion. **Environmental Health Perspectives**, v. 112, n. 14, p. 1371–1374, 2004.
6. GEORGE, M. et al. Incidence and geographical distribution of sudden infant death syndrome in relation to content of nitrate in drinking water and groundwater levels. **European Journal of Clinical Investigation**, v. 31, n. 12, p. 1083–1094, 2001.
7. LUIZ DOTTO, G. et al. Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica. **Química Nova**, v. 34, n. 7, p. 1193–1199, 2011.
8. SINGH, B. P. et al. Influence of Biochars on Nitrous Oxide Emission and Nitrogen Leaching from Two Contrasting Soils. **Journal of Environment Quality**, v. 39, n. 4, p. 1224, 2010.
9. TSENG, R. L.; TSENG, S. K.; WU, F. C. Preparation of high surface area carbons from Corn cob with KOH etching plus CO₂ gasification for the adsorption of dyes and phenols from water. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 279, n. 1–3, p. 69–78, 2006.
10. USDA. World Agricultural Supply and Demand Estimates. **United States Department of Agriculture**, p. 1–40, 2018.