

ADSORÇÃO DE COBALTO POR CINZAS DE FORNO A LENHA PARA ENRIQUECIMENTO DE RAÇÕES ANIMAIS

L. M. Minto¹
F. P. Casciatori²

É possível remover micro poluentes de efluentes industriais através da adsorção, processo que consiste na concentração de um soluto na superfície de um sólido. O cobalto, encontrado em efluentes de indústrias têxteis, pode ser eficientemente adsorvido por cinzas vegetais. Para incrementar a produtividade do setor agropecuário, pode-se destinar as cinzas ricas em cobalto, mineral essencial na nutrição bovina, à suplementação de rações animais. Logo, para tal fim, a adsorção foi estudada para ser futuramente aplicável.

Palavras-chave: adsorção; cobalto; rações animais; cinzas vegetais; engenharia de processos.

INTRODUÇÃO

O acelerado crescimento populacional tem levado a um aumento, em paralelo, da demanda por alimentos. Para suprir a demanda crescente, é necessário um incremento na produtividade do setor agropecuário.

Uma das vias de alcançar esse incremento é por meio da suplementação da nutrição dos animais. Para uma alimentação balanceada, a ração deve conter constituintes básicos como vitaminas, aminoácidos essenciais, fibras, proteínas, glicídios e minerais (ANDRIGUETTO, 2008a). O cobalto está entre o grupo de minerais essenciais para crescimento saudável de bovinos (ANDRIGUETTO, 2008b), e pode ser adicionado às rações animais por meio do enriquecimento de sólidos com este elemento químico. A fim de realizar essa suplementação de sólidos, pode-se empregar o processo de adsorção, sendo possível utilizar resíduos como adsorventes.

A adsorção consiste em uma operação unitária na qual uma espécie química presente em um meio líquido, o adsorvato, adere à superfície de um sólido, denominado adsorvente (OLIVEIRA; CASCIATORI, 2020). Neste trabalho, o adsorvente utilizado foram cinzas de origem vegetal, resíduo gerado em diversas atividades antrópicas residenciais e comerciais, apresentando alta disponibilidade e baixo valor agregado (GIODA, 2019). Além disso, as cinzas possuem elevada área superficial, o que potencializa sua capacidade de adsorção, e podem ser incorporadas às rações, pois é rica em outros minerais e, conseqüentemente, benéfica à alimentação animal.

Arelado ao crescimento populacional, houve também aceleração das atividades industriais (GASPARDI, 2018), com conseqüente aumento da geração de resíduos. Efluentes das indústrias de tintas, por exemplo, usualmente contêm minerais como o cobalto que, em excesso, poluem corpos hídricos e ecossistemas. Por outro lado, se removido do líquido por meio de adsorção, o cobalto pode ser destinado ao enriquecimento de rações, enquanto o líquido pode

seguir às outras etapas de tratamento já isento de cobalto (MÓDENES, et al., 2013; SCHEUFELE, et al., 2015).

Diante do exposto, a proposta deste trabalho foi estudar a adsorção de cobalto por cinzas vegetais, visando o enriquecimento de rações animais. Para a realização do estudo, um planejamento experimental foi desenvolvido, de modo a pesquisar todas as vertentes do processo. A priori, foram avaliados os efeitos de variáveis no processo de adsorção em frascos agitados (carga de sólidos, pH, concentração inicial da solução e temperatura) de modo a obter uma condição na qual a eficiência de remoção do cobalto seria máxima. Uma vez obtida a condição ótima de processo, foram conduzidos experimentos em escala de frascos para determinar a cinética do processo em estudo, com ajuste de modelos.

Dessa forma, buscou-se aliar interesses tecnológicos e ambientais de modo sustentável, promovendo o tratamento de efluentes industriais por meio da remoção do cobalto que será adsorvido às cinzas que, por sua vez, podem ser adicionadas a rações animais. Nesse sentido, contribui-se com a produtividade do setor agropecuário de maneira sustentável e com a segurança alimentar da população.

MATERIAL E MÉTODOS

Adsorvente e adsorvato

O adsorvente escolhido para o estudo foram cinzas vegetais provenientes da queima da lenha de eucalipto. Este resíduo foi gentilmente cedido por pizzarias e/ou padarias localizadas na cidade de São Carlos – SP. Previamente ao uso nos ensaios experimentais, o material bruto foi peneirado, para homogeneização do tamanho das partículas. Foram removidas as partículas maiores, e somente o pó que atravessar a peneira com abertura de 2 x 1 mm será empregado nos testes de adsorção.

Para os experimentos realizados neste projeto, o adsorvato empregado é o íon Co^{2+} , oriundo de uma solução sintética preparada a partir da dissolução de cloreto de cobalto hexahidratado ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). As soluções preparadas com o sal e água destilada em balão volumétrico foram empregadas como representativa de efluentes com alto teor de cobalto, como os provenientes das indústrias de tintas e de cerâmicas. As metodologias utilizadas no trabalho para atingir os objetivos propostos deverão ser explicadas sucintamente.

Ensaio de variáveis de processo

Para análise do efeito de variáveis de processo importantes sobre a capacidade adsorção de cobalto pelas cinzas, foi aplicada a técnica de planejamento experimental 2k acrescido de ponto central. Para tanto, foi empregado como ferramenta o software livre Chemoface v1.5 (UFLA, Lavras-MG). Os fatores pH da solução, carga de sólidos, concentração inicial da solução (C0) e temperatura foram variados nos testes experimentais a fim de identificar a condição ótima do processo de adsorção, na faixa analisada.

Para realizar os ensaios estabelecidos, primeiramente foram preparadas as soluções de cobalto nas concentrações especificadas. A partir da solução mãe (3 g/L), foram realizadas 25 diluições de forma a obter soluções de concentrações iniciais iguais a 1 e 2 g/L. Com auxílio de pHmetro e de soluções de NaOH (0,1 M) e HCl (0,1 M), ajustou-se o pH dessas soluções. Na sequência, utilizando-se balança analítica, pesaram-se as cinzas, de forma a se obter as cargas de sólidos de 4, 3 e 2%, conforme planejamento experimental. Em seguida, as cinzas e as soluções foram misturadas e a adsorção ocorreu por 1 h às temperaturas de 25, 35 e 45 °C, conforme ensaios

previstos no delineamento fatorial. As soluções, com pH e concentração inicial conforme planejamento, foram adicionadas (50 mL) em frascos de Erlenmeyer devidamente identificados e já contendo a respectiva massa de adsorvente, conforme a carga de sólidos definida. Os frascos foram vedados com filme plástico PVC e levados à incubadora shaker a 150 rpm e temperatura conforme definido em planejamento por 1 hora.

Após esse intervalo, o líquido de cada uma das soluções foi filtrado a vácuo para separação do adsorvente sólido e o filtrado foi centrifugado. Logo após, o sobrenadante foi encaminhado para leitura de absorvância em espectrofotômetro, a fim de determinar a concentração final de cobalto em solução.

Ensaio de cinética de adsorção

A partir da determinação da condição ótima obtida por meio dos testes fatoriais, foram realizados ensaios independentes de adsorção, em duplicata, com tempos diferentes de contato entre a solução e o adsorvente, de modo a averiguar a cinética de adsorção.

Para isso, foi repetido o procedimento de preparo experimental descrito anteriormente até os frascos serem levados à incubadora shaker a 150 rpm, onde foram mantidos por intervalos de tempo variáveis. Assim, a intervalos de tempos de 10 a 30 minutos, o par de frascos referente à análise em duplicata daquele tempo de contato foi retirado, encaminhado para filtração, centrifugação e, por fim, à leitura de absorvância. Foram realizados dois ensaios independentes de cinética de adsorção, um deles a partir da condição ideal obtida por meio dos experimentos de variáveis de processos e outro com parâmetros adaptados para uma situação mais prática e, portanto, mais próxima da realidade industrial.

Assim, aos dados experimentais obtidos para diferentes tempos de contato foram ajustadas as formas linearizadas das equações dos modelos matemáticos de cinética de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem.

Método analítico para determinação de concentração de cobalto em solução

Para analisar a concentração de cobalto em solução, o método espectrofotométrico foi empregado. Este método óptico baseia-se na medida quantitativa da absorção da luz pelas soluções, visto que a concentração da substância na solução é proporcional à quantidade de luz absorvida (GASPARDI, 2018). Esta metodologia óptica de análises é uma das mais utilizadas nas investigações físico-químicas e foi empregada para avaliar a concentração de cobalto em solução no presente estudo.

Primeiramente, foi realizada uma varredura no espectrofotômetro com a “solução-mãe” contendo 3 g/L de cobalto, a fim de determinar o comprimento de onda máximo ($\lambda_{\text{máx}}$). Este consiste no comprimento de onda de máxima absorção de luz pela solução contendo a substância que se deseja quantificar. Uma vez determinado $\lambda_{\text{máx}}$, que foi igual a 510 nm, foram feitas diluições sucessivas da solução-mãe, com auxílio de balões volumétricos e pipetas automáticas devidamente calibradas, e lidas suas absorvâncias nesse comprimento de onda.

Dessa maneira, foi possível construir a curva padrão para o cobalto, que corresponde a uma equação de reta que permite associar a absorvância lida à respectiva concentração do composto na solução, mostrada na Figura 1.

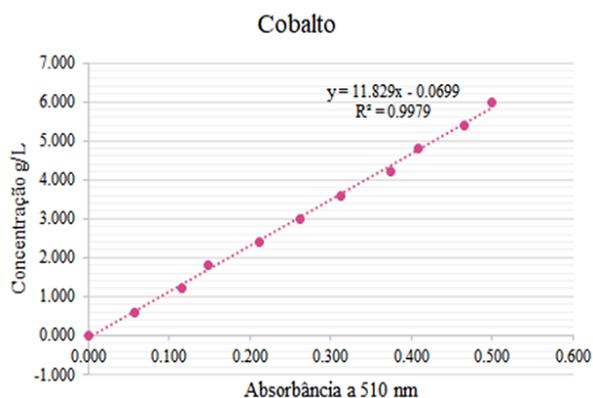


Figura 1. Curva padrão para o cobalto.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise do efeito das variáveis do processo

Nesta seção, serão apresentados os resultados dos ensaios sobre o efeito das variáveis do processo na eficiência da adsorção. Como descrito no planejamento experimental, foi aplicada a técnica 2^k acrescido de ponto central nesses ensaios, apresentada na Tabela 1, a fim de averiguar a influência de fatores como a temperatura, o pH, a carga de sólidos e a concentração inicial de cobalto empregando um tempo de contato de 1 hora.

Tabela 1: Definição dos níveis de fatores do planejamento experimental 2^k .

| Fatores | Nível Alto (+ 1) | Ponto central (nível 0) | Nível Baixo (- 1) |
|-------------------------------|------------------|-------------------------|-------------------|
| pH | 8,0 | 6,0 | 4,0 |
| Carga de sól. (%) | 4 | 3 | 2 |
| C_0 Co (g.L ⁻¹) | 3 | 2 | 1 |
| Temp. (°C) | 45 | 35 | 25 |

Mediante os resultados obtidos nos ensaios, com auxílio do software Chemoface, buscou-se obter uma condição ótima, que favorecesse a eficiência do processo. Foram analisados os efeitos dos parâmetros do processo sobre a variável resposta quantidade total de cobalto adsorvida e os resultados estão descritos nas Figuras 2 e 3.

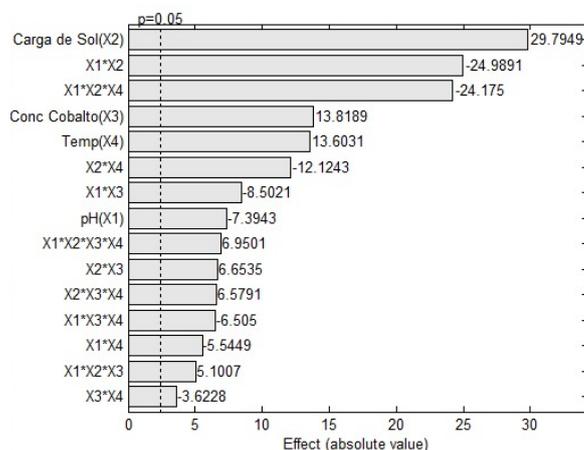


Figura 2. Diagrama de pareto da análise de significância do efeito dos parâmetros na variável resposta quantidade total de cobalto adsorvida

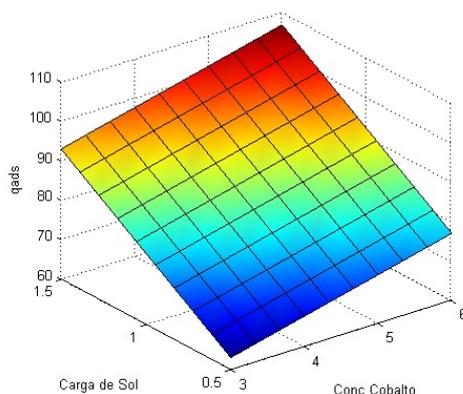


Figura 3. Superfície 3D ajustada do efeito dos parâmetros carga de sólidos e concentração de cobalto sobre a quantidade total de cobalto adsorvida, com pH fixado em 6 e a temperatura em 35 °C.

Para a quantidade total de cobalto adsorvida, apenas o pH exerceu um efeito negativo (Figura 2), de modo que se inferiu que em meios levemente ácidos (pH ajustado para 4), houve uma maior quantidade de cobalto adsorvida. Ademais, como esperado, a concentração inicial de cobalto, a temperatura e a carga de sólidos exerceram efeitos positivos sobre a variável resposta. De fato, esses resultados estão de acordo com o esperado, pois a velocidade da reação é diretamente proporcional à temperatura.

Além disso, quanto maior a disponibilidade de adsorvato, desde que seja proporcional à quantidade de adsorvente, maior será a quantidade total de cobalto adsorvida pelas cinzas.

Entretanto, o processo de adsorção se dá de forma muito rápida, o que evidencia que, mesmo em condições menos favoráveis, a adsorção do cobalto às cinzas ainda irá ocorrer, mesmo que de maneira menos eficiente. Dessa maneira, na próxima etapa do projeto, foi estudada a cinética do processo de adsorção de cobalto em condição ótima.

Ensaio de cinética

Para determinar a condição ótima, recorreu-se aos resultados dos testes fatoriais da etapa anterior do projeto e optou-se pelas condições que demonstraram maior eficiência de adsorção, representadas na Tabela 2.

Tabela 2: Condição ótima para os ensaios de cinética de adsorção.

| Condição ótima | | | | |
|----------------------|----|------------------|-------------|------------------------------|
| Carga de sólidos (%) | pH | Temperatura (°C) | Tempo (min) | C ₀ Cobalto (g/L) |
| 1,5 | 6 | 45 | 230 | 3 |

Seguindo o planejamento para essa etapa de testes, foram conduzidos ensaios de cinética com amostras em duplicata com intervalos de tempo de contato variáveis, de modo a analisar a

cinética da adsorção do cobalto pelas cinzas. As amostras foram preparadas nas condições pré-estabelecidas, encaminhadas para a incubadora shaker a 150 rpm e após o intervalo de tempo referente àquelas amostras, foram filtradas, centrifugadas e encaminhadas para a leitura de absorbância. Como observado em ensaios anteriores, que demonstraram que a remoção total do cobalto da solução se dá com curto tempo de contato, optou-se por retirar amostras a intervalos de tempo de 10 a 30 minutos. A figura 4 (a) mostra amostras das soluções retiradas durante o ensaio de cinética, ilustrando a remoção do cobalto didaticamente, por meio da mudança de cor da solução

Em seguida, aos dados experimentais obtidos para diferentes tempos de contato descritos na Tabela 3 foram ajustadas as formas linearizadas das equações dos modelos matemáticos de cinética de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem. Vale ressaltar que na condição ótima, a adsorção do cobalto atingiu mais de 99% de eficiência em menos de 6 horas de contato.

Tabela 3. Resultados selecionados do ensaio de cinética de adsorção.

| Amostra | Tempo de contato (min) | Ef (%) | q _{ads} (mgCo ²⁺ /g _{cinzas}) |
|---------|------------------------|--------|---|
| 1 | 5 | 27,41 | 54,12 |
| 2 | 10 | 42,79 | 84,89 |
| 3 | 20 | 54,62 | 108,80 |
| 4 | 50 | 71,18 | 142,13 |
| 5 | 90 | 80,64 | 160,97 |
| 6 | 200 | 94,44 | 188,39 |
| 7 | 230 | 99,57 | 198,21 |

Para o modelo cinético de pseudo-segunda ordem, a regressão linear foi feita para os dados de t/q_t versus t , sendo k_2 e q_e determinados por meio dos coeficientes angular e linear da reta ajustada, respectivamente.

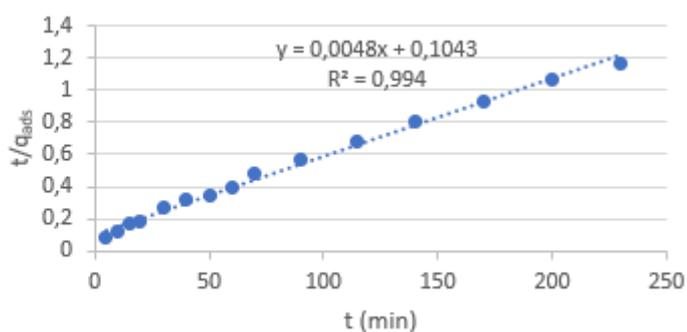
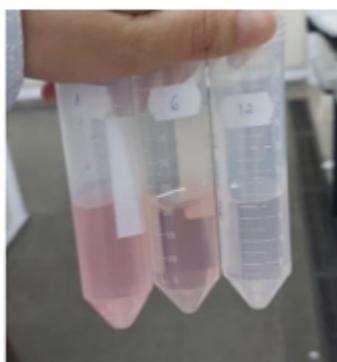


Figura 4: Cores das amostras de soluções de cobalto ao decorrer do tempo (a); ajuste do modelo de pseudo-segunda ordem (b).

A figura 4 (b) mostra o modelo linearizado de pseudo segunda ordem, que foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, o que indica que a etapa predominante no processo de adsorção é a quimiossorção. (GASPARDI, 2018). Foram obtidos os parâmetros cinéticos: constante da velocidade de adsorção $k_2 = 0.00022 \text{ min}^{-1}(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})^{-1}$, quantidade de cobalto adsorvida prevista no equilíbrio $q_e = 206.79 \text{ mg/g}$ e $R^2 = 0.994$.

Abbas (2014) realizou uma pesquisa envolvendo a adsorção de cobalto por resíduos biodegradáveis, nesse caso sementes de damasco, Nesse estudo, também foram empregados os

modelos de cinética de pseudo-primeira e segunda ordem para descrever o processo adsorptivo e modelo que melhor se ajustou aos dados também foi o modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

CONCLUSÃO

Com base resultados obtidos, conclui-se que as cinzas oriundas de fornos a lenha de pizzarias, padarias e outras atividades antrópicas apresentam excelente potencial de adsorção de cobalto. Trata-se uma operação unitária de baixo custo que emprega resíduos comerciais e domésticos, as cinzas, para tratar efluentes.

Como evidenciado no presente trabalho, a adsorção atinge alta eficiência de remoção de cobalto rapidamente e em condições variadas e acessíveis na realidade. Ademais, pode-se aplicar os sólidos enriquecidos com cobalto em rações bovinas, visando à suplementação de minerais na dieta, em busca de maior produtividade de proteína animal.

Assim, o processo estudado alia benefícios ambientais e de tecnologia de alimentos, contribuindo simultaneamente para a sustentabilidade e a segurança alimentar.

AGRADECIMENTOS

As autoras agradecem ao apoio financeiro da FAPESP, na forma desta bolsa de Iniciação Científica (Proc. 2021/04142-0). As mesmas também agradecem os recursos financeiros provenientes do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq Proc. 430786/2018-2 e 163477/2020-5). Também reconhecem a contribuição do grupo de pesquisa em Engenharia Bioquímica do Departamento de Engenharia Química da UFSCar (DEQ), especialmente dos estudantes que frequentam o mesmo laboratório, que prestaram auxílio irrestrito à bolsista durante o desenvolvimento de todos os experimentos aqui reportados.

REFERÊNCIAS

- ABBAS, M., KADDOUR S.; TRARI, M. "Kinetic and Equilibrium Studies of Cobalt Adsorption on Apricot Stone Activated Carbon." **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, Seoul, Korea, vol. 20.3 p. 745-51, 2014.
- ANDRIGUETTO J, **Nutrição animal**. v.1. 1ed. São Paulo: Manole. 2008a. p.289-315.
- ANDRIGUETTO J, **Nutrição animal**. v.2. 1ed. São Paulo: Manole. 2008b. p.234-236.
- GASPARDI I, Resíduos agroindustriais como adsorventes para remoção de corante vermelho Allura utilizado na indústria de alimentos e bebidas. 2018. 71 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2018.
- GIODA A, **Características e procedência da lenha usada na cocção no Brasil. Estudos Avançados**, v. 33, n. 95, São Paulo, abril 2019.
- MÓDENES AN et al, Remoção dos metais pesados Cd (II), Cu (II) e Zn (II) pelo processo de biossorção utilizando a macrófita *Eichhornia crassipes*. **Revista Escola de Minas**, v.66, n. 3, p. 355-362, 2013.

OLIVEIRA SP, CASCIATORI FP, Adsorption of a synthetic red food-colorant by circulating percolation of the solution through a packed-bed of wheat bran. In: **13th Brazilian Meeting on Adsorption**, 2020, Fortaleza, CE.