

Análise da Serragem de Madeira utilizada como adsorvente dos metais Cr⁺³ e Pb⁺² de resíduos laboratoriais

Márcia Lima da Silva¹, Nedja Suely Fernandes²

¹Aluna de Iniciação Científica, ²Professora orientador, Departamento de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Resumo

Este trabalho de pesquisa consiste em desenvolver uma eficiente potencialidade dos adsorventes naturais como materiais alternativos para remoção de metais provenientes de efluentes laboratoriais. Esses materiais são particularmente úteis, principalmente devido aos baixos custos e abundância. Neste projeto, os pós de serragens *Manilkara huberi* (Massaranduba) e o *Tatoebuia ochracea* (Ipê) foram utilizados como materiais alternativos na remoção de íons metálicos provenientes de efluentes do laboratório de Química Analítica Qualitativa da Universidade Federal do Rio Grande do Norte. No estudo foi enfatizada a entrada dos grupos Carboxila ao material por meio da Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho, assim como as potencialidades desses adsorventes naturais para a remoção desses íons, através da técnica de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva. E para finalizar o estudo utilizou-se a Termogravimetria e a Termogravimetria Derivada (TG/DTG) para avaliar a estabilidade térmica dos pós de serragens. Resíduos líquidos oriundos das aulas práticas e contendo principalmente os íons *Chumbo* e *Cromo* foram utilizados nos ensaios de adsorção utilizando desta forma os pós de serragens.

Palavras-chave: Tratamento de efluentes, Metais pesados, Serragem de madeira

Abstract

The aim of this research is to develop natural adsorbents with efficient capability of adsorption as alternative materials for removing metals from laboratory wastewater. These materials are particularly useful, especially for low cost and abundance. In this

frame, *Manilkara huberi* (Massaranduba) and *Tatoebuia ochracea* (Ipe) sawdust powders were used as alternative materials in the removal of metal ions from effluents of the Qualitative Analytical Chemistry laboratory at the Federal University of Rio Grande do Norte. Carboxyl groups introduced into the adsorbent material was confirmed by Absorption Spectroscopy in the Infrared Region; and the potential of these natural adsorbents for removing these ions by X-ray Fluorescence Energy Dispersive was also verified. Thermogravimetry and Derivative Thermogravimetry (TG) were employed as analytical technique to evaluate the thermal stability of sawdust powders. Their adsorption applicability was tested through treating liquid waste from the experimental lessons, containing mainly lead and chromium ions.

Keywords: Wastewater treatment, heavy metals, wood sawdust

Introdução

O rápido aumento das atividades industriais e, conseqüentemente, a poluição gerada por seus processos têm causado sérios problemas ambientais, entre estes, pode-se citar o descarte de metais pesados para o meio ambiente. A contaminação por metais pesados é um dos maiores problemas ambientais enfrentados na atualidade. A presença de substâncias químicas principalmente tóxicas em concentrações elevadas nos solos e nos ecossistemas aquáticos é resultado direto do avanço da industrialização e da urbanização. Tais espécies químicas podem ser encontradas em concentrações elevadas no ar, devido à incineração de lixo urbano e industrial que provoca a sua volatilização e formam cinzas ricas em metais, ou em corpos d'água por meio da emissão de resíduos industriais, principalmente nas indústrias metalúrgicas e, ainda, por laboratórios que não efetuam o tratamento do efluente.

Diante do caráter tóxico por parte de alguns metais, fez-se necessário o estabelecimento de normas para o descarte de resíduos. Os valores máximos permitidos desses metais que podem estar em um determinado efluente são estabelecidos por entidades ambientais de âmbito nacional como o Conselho Nacional do Meio Ambiente

(CONAMA) sob a resolução nº 357 de 17 de março de 2005. Assim, para alcançar os padrões de emissão de efluentes é necessário efetuar um tratamento do resíduo antes que o mesmo possa ser descartado. O CONAMA permite um valor aproximado de $0,5\text{mg L}^{-1}$ para os metais *Chumbo* e *Cromo* (CONAMA, Resolução nº 357, 2005). Assim, para alcançar os padrões de emissão de efluentes é necessário efetuar um tratamento do resíduo antes que o mesmo possa ser descartado. A utilização das biomassas para a bioadsorção dos metais pesados presentes em efluentes tem ganhado importância nas últimas duas décadas em função da sua performance e baixo custo apresentados (RODRIGUES et al., 2006). O processo separação por bioadsorção, para o tratamento de efluentes, possui reconhecidas vantagens sobre os métodos de tratamento convencionais, uma vez que a biomassa poder ser reutilizada e os metais podem ser removidos da solução e assim recuperados. Os materiais naturais mais empregados na adsorção de metais incluem desde materiais compostados, tais como, bagaço de cana à serragem de madeira. Tais materiais são constituídos basicamente por macromoléculas como substâncias húmicas e fúlvicas, lignina, celulose, hemicelulose e proteínas, as quais possuem sítios adsorptivos, como grupos carbonilas, carboxilas, amina e hidroxilas, capazes de adsorverem os metais por fenômenos de troca iônica ou de complexação. É importante ressaltar que a capacidade apresentada pelos materiais naturais em adsorver metais é um parâmetro fundamental para seu uso como adsorvente alternativo. Além disso, durante a escolha de um material adsorvente natural, deve-se considerar primordialmente o baixo custo, facilidade de obtenção e abundância do referido material. De acordo com este trabalho, visamos testar a serragem de madeira como adsorvente alternativo aos métodos atuais para o tratamento de efluentes laboratoriais que contenham metais tóxicos, como por exemplo, chumbo e cromo. Esta serragem foi modificada quimicamente através da adição de ácido cítrico, com o objetivo de introduzir grupos carboxilatos em sua estrutura, fazendo com que haja um aumento da capacidade adsorptiva da madeira, para, a partir daí, serem feitas análises na qual possam ser identificados o potencial adsorptivo desse material.

Objetivos

O presente estudo tem como objetivo geral caracterizar os resíduos gerados no laboratório de Química Analítica Qualitativa por meio de técnicas analíticas, entre elas, a Florescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX) e a Termogravimetria e Termogravimetria Derivada (TG/DTG), verificando a potencialidade dos pós de serragens *Manilkara Huberi* (Massaranduba) e o *Tatoebuia Ochracea* (Ipê) na adsorção dos metais pesados.

Metodologia

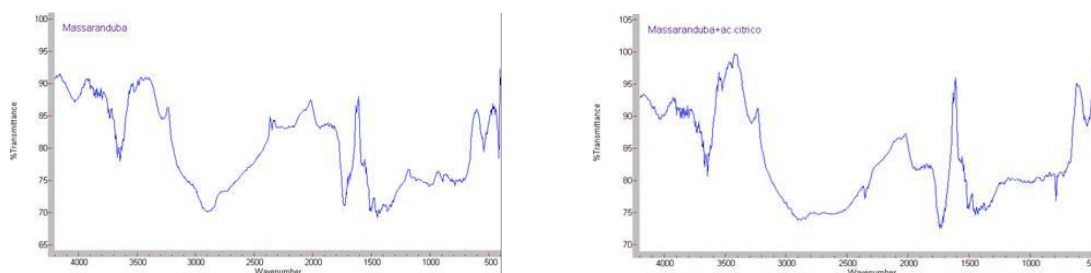
Para a realização desse estudo fez-se necessário alguns procedimentos experimentais. Os equipamentos utilizados para a obtenção dos dados foram: balança analítica (marca Tecnal), estufa para secagem e esterilização (modelo 315 SE, FANEM), agitador magnético (modelo TE-0851 da Tecnal). Foram selecionados dois tipos de pós de serragens, o *Manilkara Huberi* (Massaranduba) e o *Tatoebuia Ochracea* (Ipê), adquiridos em uma serraria localizada no município de Natal-RN. Os mesmos foram peneirados para obtenção de uma granulometria uniforme de aproximadamente 20 μm e, em seguida, tratadas com uma solução de hidróxido de sódio 0,1 mol/L, submetida a uma agitação magnética durante 2 horas, para que houvesse a entrada de grupos hidroxilas ao material facilitando a formação de complexos. Em seguida, fez-se uma filtração simples e o sólido retido no papel de filtro foi colocado na estufa de secagem e esterilização a uma temperatura de 55 °C por 24 horas. Após secagem, foi adicionada uma solução de ácido cítrico 1,2 mol/L sob agitação durante 30 minutos, seguida de filtração simples e novamente seca a 55 °C por 24 horas para permitir a inclusão de Grupos Carboxílicos à serragem, aumentando sua capacidade adsorptiva. As amostras foram armazenadas em frascos de vidros previamente lavados, secos e rotulados. A partir daí porções desses pós, tratados e *in-natura*, foram caracterizados por meio da Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho, modelo FTS 3000MX da Excalibur Series, para observar se houve um aumento dos grupos carboxílicos nesse material. Na sequência, as amostras de serragens tratadas e *in-natura*

foram colocadas em contato com os resíduos líquidos obtidos do laboratório de Química Analítica Qualitativa, contendo principalmente os íons *Chumbo* e *Cromo* por um período de 24 horas sob agitação sempre controlando o pH das amostras em 5, para possibilitar o processo de adsorção (RODRIGUES et al., 2006). As amostras foram armazenadas em frascos de polietileno previamente lavados, secos e rotulados. A partir daí foram caracterizadas as potencialidades das serragens por Fluorescência de Raios – X por Energia Dispersiva, EDX 720 da Shimadzu. Verificada a potencialidade desses metais nas serragens, fez-se a Análise Térmica para obtenção das Curvas Termogravimétricas. As curvas termogravimétricas para os dois pós foram obtidos utilizando-se uma termobalança acoplada a um analisador térmico diferencial modelo Shimadzu DTG - 60, utilizando-se cadinho de platina, massa da ordem de 6,0 mg, razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, fluxo de 50 mL min^{-1} atmosfera de ar sintético. Os pós de *Manilkara Huberi* (Massaranduba) e de *Tatoebuia Ochracea* (Ipê), tratados com o ácido cítrico, que estiveram em contato com o resíduo líquido do laboratório de Química Analítica Qualitativa, foram analisados para obtenção de suas respectivas curvas.

Resultados e Discussão

A modificação química nos pós de serragens com adição de Ácido Cítrico introduziu grupos carboxílicos ao material, os quais foram caracterizados através da Espectrometria na Região do Infravermelho, onde se observou aumento na intensidade da banda em torno de 1750 cm^{-1} indicando a presença de grupos carboxilas e íons carboxilatos. A figura 1 mostra estes resultados para os dois tipos de serragens.

Massaranduba *in natura* e tratada com ácido cítrico



Ipê *in natura* e tratado com ácido cítrico

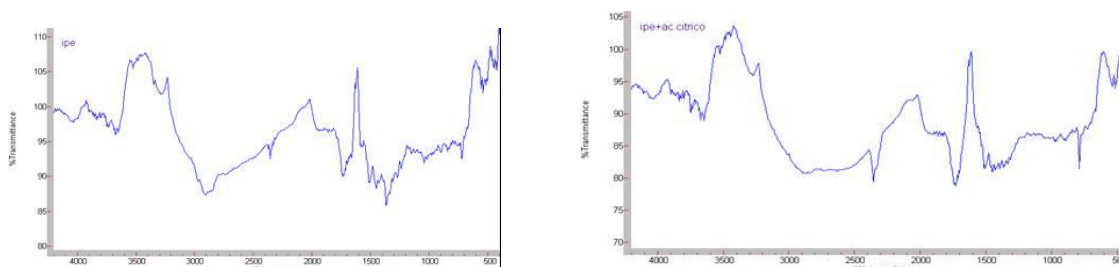


FIGURA 1: Espectros de Infravermelho dos pós de serragens *in natura* e tratados com ácido cítrico.

Para verificar se houve adsorção de metais nas serragens foram realizados inicialmente análises semiquantitativas por Fluorescência de Raios – X por Energia Dispersiva, em duas amostras de resíduos líquidos coletadas do laboratório, e mostrou para o resíduos de chumbo e cromo um percentual de 97,152 % e 37,016 %, respectivamente. Após o teste de adsorção foi verificado que os pós de serragens *in-natura* e tratados com ácido cítrico mostraram eficácia para adsorção dos íons avaliados. No entanto, o tratamento com o ácido cítrico favoreceu ainda mais a adsorção. Considerando os dois tipos de pós, verificou-se que a adsorção do chumbo foi maior que a do cromo. O pó de serragem da Massaranduba *in-natura* e com tratamento, apresentou um percentual de 91,625 % e 98,625 % de chumbo respectivamente e o pó de serragem do ipê mostrou um percentual de 91,812 % e 98,469 % de adsorção, indicando que os dois tipos de materiais praticamente possuem a mesma capacidade de adsorção para este metal. Por outro lado, para o cromo, foi verificado que tanto a Massaranduba quanto o Ipê na forma *in-natura* apresentaram uma maior adsorção de 86,399 % e 79,269 % respectivamente, do que a tratada com ácido cítrico, com um percentual de 75,592 % para a Massaranduba e 70,197 % para o Ipê.

A figura 2 mostra as curvas TG do pó de serragem da *Manilkara huberi* (Massaranduba) que esteve em contato com uma solução que continha o íon cromo apresentando duas perdas de massa, em 151 °C referente à etapa de desidratação, e outra no intervalo de 180 °C a 404 °C referente à etapa de decomposição desse pó. Após essa decomposição pode-se observar a formação de um resíduo final de 15 % da

amostra inicial, podendo ser designado principalmente como óxido de cromo, uma vez que a atmosfera utilizada para a análise era oxidante e o metal estava adsorvido na amostra de serragem. Já as curvas TG do pó de serragem da Massaranduba que estiveram em contato com uma solução que continha o íon chumbo apresentaram quatro perdas de massa, em 130 °C referente à etapa de desidratação, e as outras três nos intervalos de 203 °C a 486 °C referente à etapa de decomposição do pó de serragem. Também após essa decomposição observou-se a formação de um resíduo final de 12 % da amostra inicial, designado principalmente como óxido de chumbo, uma vez que a atmosfera utilizada para a análise era oxidante e o metal estava adsorvido na amostra de serragem. As curvas TG do pó de serragem da *Tatoebuia ochracea* (Ipê), que estiveram em contato com uma solução que continha o íon cromo, apresentaram duas perdas de massa em 132 °C referente à etapa de desidratação e outra no intervalo de 212 °C a 401 °C referente à etapa de decomposição desse pó. Após essa decomposição pode-se observar a formação de um resíduo final de 0,62 % da amostra inicial, podendo ser designado como óxido de cromo, uma vez que a atmosfera utilizada para a análise era oxidante e o metal estava adsorvido na amostra de serragem. Não foi possível verificar a curva TG do pó da serragem do Ipê, que estiveram em contato com uma solução que continha o íon chumbo por um pequeno problema no equipamento durante a realização das análises.

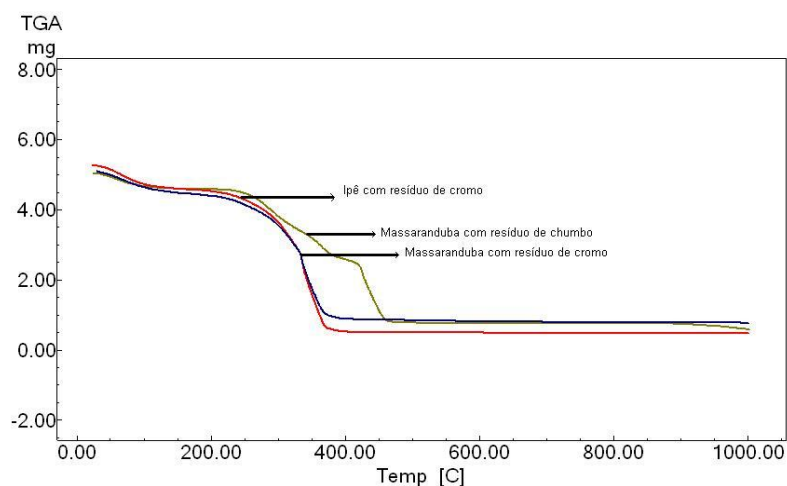


FIGURA 2: Curvas TG dos pós de serragens Massaranduba e Ipê com resíduos de metais.

Conclusões

Através dos resultados obtidos verificou-se as potencialidades dos pós de serragens do *Manilkara Huberi* (Massaranduba) e de *Tatoebuia Ochracea* (Ipê), *in-natura* e tratada, apresentando uma eficiência na remoção do Chumbo e Cromo provenientes dos resíduos laboratoriais. Vale ressaltar que o percentual de Cromo foi menor que o de Chumbo nas amostras avaliadas. Todavia, isso não significa que o poder de adsorção é menor para o Cromo, uma vez que a amostra original do resíduo líquido apresentou um menor percentual de Cromo (37,016 %) quando comparado ao resíduo original do Chumbo (97,152 %). Portanto, pela Termogravimetria e Termogravimetria Derivada (TG/DTG), podemos concluir que, de acordo com as curvas obtidas, ocorreu a formação de Óxidos de Chumbo e Cromo como resíduos finais (HARRIS, 2001). E conforme já visualizado em outros trabalhos, foi possível verificar que o pó de serragem é uma alternativa viável e interessante para adsorção de metais provenientes de efluentes laboratoriais, por se tratar de um material abundante e de baixo custo.

Agradecimentos: A PETROBRAS; Laboratório de Analítica e Meio Ambiente; Laboratório de Tensoativos; Laboratório de cimentos e ambiente.

Referências

a) Resoluções

CONAMA. **Resolução nº 357, de 17 de março de 2005.**

CONAMA. **Resolução nº 393, de 08 de agosto de 2007.**

b) Artigo de Periódico

RODRIGUES, R. F. ; TREVENZOLI, R.L.; SANTOS, L. R. G.; LEÃO, V. A.; BOTARO, V. R.. Adsorção de metais pesados em serragem de madeira tratada com Ácido Cítrico. **Eng. sanit. ambient.** v.11, n. 1, jan/mar 2006, p. 21-26.

c) Livros

HARRIS, D.C. **Análise química quantitativa**. 5. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2001.

SKOOG, Douglas A; HOLLER, James A; NIEMAN, Timothy A. **Princípios de análise instrumental**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

VOGEL, A. **Química analítica qualitativa**. São Paulo: Mestre Jou, 1981.

Márcia Lima da Silva

Grupo de Pesquisa: Química Analítica e Meio Ambiente

Endereço eletrônico: marciaglass@yahoo.com.br

Endereço postal: Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Campus Universitário, Natal/RN 59078-970 – Brasil.