

Avaliação do potencial da mistura celulose-lignina do bagaço de cana-de-açúcar para separação de ouro de soluções aquosas

Gabriel Ribeiro Bento (IC), Lucas E.O. Porto (colaborador),

Dairon P. Fuentes (colaborador) Pedro V. Oliveira (Orientador)

Universidade de São Paulo

gab_bento551@usp.br

Objetivo

Avaliar o potencial da mistura celulose-lignina, presente no bagaço de cana de açúcar, como material adsorvente para extração de íons ouro de soluções aquosas.

Métodos e Procedimentos

O bagaço de cana-de-açúcar foi lavado com água destilada, seco em estufa (60°C), por 48 h, moído em moinho de facas, obtendo partículas com fração $< 400 \mu\text{m}$ (Figura 1a). O material peneirado foi lavado com água destilada, 1 mol L $^{-1}$ de HCl e novamente com água até completa eliminação de íons adsorvidos, sacarose e outros compostos solúveis em ácido e água, em seguida, seco em estufa (60°C) e preparadas colunas de 5 cm x 0,8 cm, empacotadas com 150 mg do material, conforme Figura 1b.

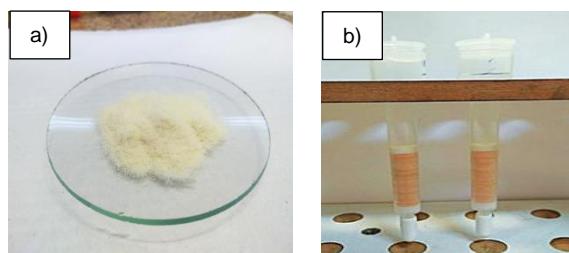


Figura 1. Bagaço de cana-de-açúcar: (a) peneirado ($< 400 \mu\text{m}$); (b) modelo de colunas utilizadas.

Os ensaios para avaliar o efeito do pH na adsorção de íons ouro (Au^{3+}) foram realizados nas colunas com a percolação de soluções de 1 mg L $^{-1}$ de Au^{3+} , preparadas em pHs de 0 a 8 (ajustados com HCl ou NaOH), a um fluxo de 1,0 ml min $^{-1}$. Os eluatos das soluções nos diferentes pHs foram coletados e analisados por espectrometria de emissão óptica com

plasma indutivamente acoplado (ICP OES). A isoterma de adsorção foi obtida em batelada, a pH=2 e $24 \pm 1^{\circ}\text{C}$, no intervalo de concentração de 1 a 200 mg L $^{-1}$ de Au^{3+} , massa constante de 30 mg de bagaço de cana-de-açúcar e volume constante de solução de 5 mL. O sistema permaneceu em agitação (200 rpm), por 24h, separado por centrifugação e o sobrenadante foi analisado no ICP OES.

Para dessorção do Au^{3+} adsorvido nas colunas foram percolados pela coluna 5 ml de soluções de 0,5 a 2,0 mol L $^{-1}$ de HCl, ou soluções de complexantes 0,1 mol L $^{-1}$ de tiosulfato, em pH 8, e 0,1 mol L $^{-1}$ de tioureia, em pH 2. Para cada caso, o eluato foi coletado na extremidade da coluna e analisado por ICP OES.

Resultados

Na Figura 2 estão apresentados os resultados obtidos na avaliação da influência do pH na adsorção de Au^{3+} sobre a celulose-lignina do bagaço de cana-de-açúcar da coluna. Em pHs baixos (0, 2 e 4), a adsorção de Au^{3+} sobre o material da coluna foi mais eficiente, alcançando, em pH~2, 99% de eficiência de adsorção. Em pHs mais altos (6 e 8), a porcentagem de adsorção diminui, com eficiência próxima de 0% no pH=8. Em solução de HCl (pH~2), o Au^{3+} se encontra majoritariamente na forma de tetracloroaurato (III), o AuCl_4^- . Considerando que o AuCl_4^- pode sofrer redução a ouro metálico pelos grupos hidroxila da celulose-lignina do bagaço de cana-de-açúcar, como mostra a reação proposta por Ogata and Nakano, 2005:



Com base na equação acima, é muito provável que a adsorção do ouro ocorra a partir da

redução do complexo AuCl_4^- a ouro metálico pelos grupos hidroxila da celulose-lignina do bagaço de cana de açúcar.

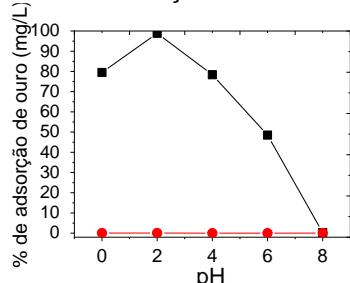


Figura 2. Efeito do pH na eficiência de adsorção e dessorção de ouro obtido na coluna empacotada com celulose-lignina do bagaço de cana-de-açúcar.

Nos primeiros ensaios para a dessorção de ouro do material da coluna foram avaliadas diferentes concentrações de HCl (Figura 2). Para todas as concentrações de HCl avaliadas, a porcentagem de dessorção foi muito baixa, menor do que 5%.

O modelo linearizado de Langmuir foi aplicado para avaliar o processo de adsorção. A isoterma de adsorção e a linearização estão apresentados na Figura 3.

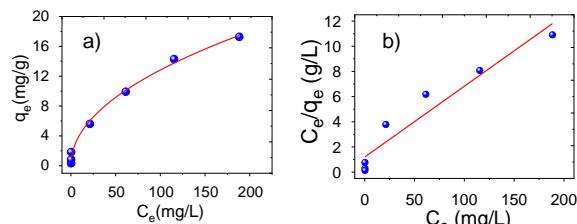


Figura 3. Isoterma de adsorção (1) e modelo de Langmuir linearizado (2)

O platô no gráfico da Figura 3a, na isoterma de adsorção, indica que a celulose-lignina do bagaço foi saturada com o ouro. Os parâmetros extraídos do modelo linearizado indicaram q_{\max} 17 mg Au por g⁻¹ de adsorvente e equação da reta $y = 0,0592x + 0,7003$ ($R^2=0,96$).

O baixo desempenho do HCl na dessorção do ouro da coluna pode ser um indício de que hipótese de redução seja possível, ou seja, o Cl⁻ não provocaria oxidação de Au⁰. A dessorção com soluções de tioureia e tiosulfato se mostrou muito eficaz, conforme Figura 4. As barras vermelhas mostram a alta eficiência de adsorção dos íons ouro (~100 %) e boa repetibilidade. As barras em azul

mostram que a porcentagem de dessorção foi muito baixa para em meio de 1 mol L⁻¹ de HCl e muito alta (~98%) em meio de tiosulfato e tioureia.

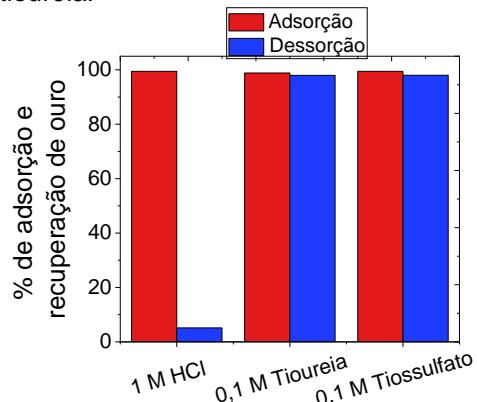


Figura 4. Porcentagem de adsorção e dessorção do ouro utilizando diferentes eluentes.

O desempenho do tiosulfato e tioureia ainda não está completamente explicado, mas, como a formação do complexo entre ouro-tiosulfato e ouro-tioureia é muito elevada, respectivamente, $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$, $K = 10^{26}$ e $[\text{Au}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2]^+$, $K = 9,1 \times 10^{21}$, pode se inferir que esse comportamento facilitou a dessorção da coluna.

Conclusões

O bagaço de cana de açúcar tem maior capacidade de adsorção de íons ouro em pHs baixos (18 mg g⁻¹), devido a possível redução do complexo AuCl_4^- a ouro metálico na superfície do material, tornando difícil a dessorção com soluções ácidas. No entanto os complexantes tiosulfato e tioureia se mostraram muito eficientes para dessorção do ouro adsorvido. Sendo assim, os grupos funcionais da celulose-lignina, presentes no bagaço de cana-de-açúcar, pode ser utilizado para separação de ouro visando, entre outras aplicações recuperação desse elemento tão importante do ponto de vista farmoquímico e tecnológico.

Referências Bibliográficas

- Halysh, S., et al. *Industrial Crops & Products* **139**, 111566 (2019).
- Chang, S.H., *Carbohydrate Polymers*, **256**, 117423 (2021).
- Ogata, T., Nakano, Y., *Water Research* **39**, 4281–4286 (2005).