

Estudo da remoção do corante vermelho reativo por biossorção utilizando resíduos agroindustriais

Reactive red dye removal study by adsorption using agroindustrial residues

Camila de Abreu Antonioli
antoniolic@alunos.utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, Paraná, Brasil

Ana Paula de Oliveira
anapoliveira@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, Paraná, Brasil

Adriana Gressele
nrdgresse@gmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, Paraná, Brasil

Bruna Alexandrino Bernabé
brunaalexandrinobernabe@hotmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, Paraná, Brasil

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo avaliar a aplicação do resíduo agroindustrial de sabugo de milho na biossorção do corante vermelho reativo. Neste processo, possibilita-se então a transferência do poluente da fase líquida (adsorbato) para o material sólido (adsorbente), no qual o mesmo fica retido. A partir de testes preliminares, realizou-se o estudo de adsorção em batelada para a remoção do corante, determinando-se condições operacionais como pH, temperatura e granulometria, bem como estudo cinético e de equilíbrio. Foram determinadas como condições ideais de operação pH inicial igual a 2,0, temperatura de 25 °C e mistura granulométrica, sob agitação de 90 rpm. Ao analisar os dados cinéticos, verificou-se que o tempo de equilíbrio ocorre em torno de 16 horas, sendo que o modelo cinético Elovich o que descreveu adequadamente o processo. No estudo de equilíbrio, a isoterma de Freundlich foi a que se ajustou melhor aos dados, com coeficiente de determinação de $R^2 = 0,9919$. Os resultados obtidos demonstram a potencialidade de emprego do sabugo de milho como biossorvente em sistemas de tratamento de efluentes contendo o corante Vermelho Reativo.

PALAVRAS-CHAVE: Biossorção. Corante. Sabugo de milho.

ABSTRACT

The goal of this work was the evaluation of the application of the agroindustrial residue corn cob on the adsorption of the reactive red dye. In this process, it is possible to transfer the pollutant from the liquid phase (adsorbate) to the solid material (adsorbent), in which it is retained. From preliminar tests, the batch study of adsorption for dye removal was performed, determining operational conditions such as pH, temperature and granulometry, as well as the kinetic and equilibrium study. The ideal operational conditions were determined as pH 2,0, 25° C temperature and granulometric mix, under 90 rpm agitation. When analysing the kinetic study, it was verified that the balance time occurs in about 16 hours, and that the Elovich kinetic model properly described the process. In the equilibrium study, Freundlich isotherm was the one that best fit the data, with a coefficient of determination of $R^2 = 0,9919$. The results obtained demonstrate the potential of using corn cob as a biosorbent in effluent treatment containing reactive red dye.

KEYWORDS: Biosorption. Dye. Corn cob.

Recebido: 31 ago.2018.

Aprovado: 04 out. 2018.

Direito autorial:

Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



INTRODUÇÃO

A indústria têxtil destaca-se como uma fonte significativa de contaminação de ambientes aquáticos, produzindo efluentes com grandes quantidades de corantes. (MOKHTAR et al., 2017; TEMESGEN et al., 2018). As moléculas de corante são complexas e estáveis, caracterizando as águas residuais com alta coloração, de baixa biodegradabilidade, prejudicial às atividades fotossintéticas e tóxicas para os organismos que entram em contato com corpos d'água. Portanto, o tratamento dos efluentes têxteis é extremamente necessário antes do despejo no meio ambiente (RIBEIRO et al., 2015).

Os métodos de tratamento de efluentes contendo corantes sintéticos utilizados nas indústrias apresentam limitações técnicas e econômicas. Nesse sentido, o processo de biossorção tem recebido destaque decorrente da viabilidade econômica em termos de custos reduzidos de implantação da técnica e do material adsorvente, simplicidade de projeto e facilidade de operação (GARG et al., 2003).

As características econômicas da região Sudoeste do Paraná indicam o grande desenvolvimento agrícola e da pecuária regional, o que aponta a potencialidade de geração de resíduos como o sabugo de milho, que geralmente é destinado a alimentação animal. Desta forma, este projeto avaliou a utilização do resíduo agrícola de sabugo de milho como adsorvente alternativo para o processo de remoção do corante têxtil Vermelho Reativo em meio aquoso.

MATERIAIS E MÉTODOS

O preparo do sabugo de milho utilizado foi feito a partir da lavagem com água corrente e secagem à 45°C, trituração mecânica e separação em frações granulométricas entre 16 a 400 mesh.

Para a determinação do valor de pH onde a carga superficial do biossorvente é nula (pH_{pzc}), seguiu-se a metodologia descrita por Davranche et al. (2003). Utilizaram-se dois erlenmeyers contendo uma suspensão com 5 g de adsorvente e 100 mL de NaNO₃ (0,1 mol L⁻¹), titulando-se um dos frascos com uma solução de HNO₃ (0,1 mol L⁻¹) e o outro com NaOH (0,1 mol L⁻¹), na faixa de pH entre 2 e 12.

Para o preparo da solução do corante vermelho, secou-se o corante a 100 °C em estufa por 2 horas, pesou-se 100 mg do corante seco e preparou-se uma solução estoque de concentração 100 mg L⁻¹, sendo ajustado o pH com NaOH (1 mol L⁻¹) e HCl (1 mol L⁻¹).

Na determinação da concentração do corante antes e após o processo de adsorção, utilizou-se a técnica de espectrofotometria UV-Vis. Inicialmente foi realizada a varredura entre 300 e 700 nm para determinação do comprimento de onda de maior absorção do corante no espectrofotômetro UV – Vis. Para a construção da curva de calibração, preparam-se soluções de corante em diferentes concentrações na faixa de 0 a 100 mg L⁻¹, sendo estas analisadas no comprimento de onda de maior absorção determinado pela varredura (518 nm).

A fim de avaliar a possível liberação de pigmentação do sabugo de milho em solução, foram realizados ensaios em batelada com água destilada em pH igual a

2, com 0,25 g de biossorvente e 50 mL de água destilada, na temperatura de 25 °C e agitação de 90 rpm. Depois de 24 horas, as amostras foram centrifugadas (3000 rpm e 10 min) e realizada a leitura por espectrofotometria UV-Vis no comprimento de onda de maior absorção do corante vermelho (518 nm).

Os testes preliminares foram operados em sistema batelada e em duplicata. Em frascos erlenmeyers de 125 mL, adicionaram-se 0,25 g de adsorvente e 50 mL de solução de corante (100 mg L^{-1}), sendo a mistura mantida sob agitação constante (90 rpm) em mesa agitadora orbital, com variação dos parâmetros temperatura (20, 25 e 45°C), pH (1 – 10) e tamanho de partícula (9-400 mesh). A fase líquida foi separada do biossorvente, após 24h de contato, por centrifugação (3000 rpm durante 10 min), e a análise da concentração residual do corante feita por espectrofotometria UV-Vis no comprimento de onda de 518 nm.

Os ensaios cinéticos foram realizados nas melhores condições apontadas pelos testes preliminares. Assim, a cinética de adsorção foi avaliada adicionando-se 0,25 g de adsorvente em 50 mL da solução de corante (100 mg L^{-1}) em pH 2,0, mantendo-se a temperatura e velocidade de agitação controlados em 25 °C e 90 rpm, respectivamente. Foram coletadas alíquotas da solução em intervalos previamente estipulados, entre 5 min e 72 h. As amostras coletadas foram centrifugadas e em seguida determinou-se a concentração de corante em solução por espectrofotometria UV-Vis (518 nm). A avaliação da cinética de adsorção do corante pelo sabugo de milho foi realizada pelo cálculo da capacidade de remoção do corante, e pelos modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e Elovich.

Para a obtenção dos dados de equilíbrio, utilizou-se a proporção de 0,25 g de adsorvente para 50 mL de solução de corante, sob agitação em 90 rpm e temperatura de 25°C. A concentração inicial da solução foi variada de 10 a 1000 mg L^{-1} . Após 24 h de contato, a solução foi separada do biossorvente por centrifugação, e determinada a concentração residual do corante por espectrofotometria UV-Vis (518 nm). Os dados de equilíbrio foram analisados pelas isotermas de Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich e BET.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

DETERMINAÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO (pH_{pcz})

O ponto de carga zero para o sabugo de milho foi identificado em pH 5,5. A carga da superfície do sabugo de milho apresentou caráter predominantemente positivo para valores de pH inferiores a 5,5, e carga líquida negativa valores de pH superiores a 5,5.

TESTE PRELIMINARES

Na avaliação da influência do pH no processo de sorção do corante pelo sabugo de milho, verificou-se que ocorreu significativo decréscimo na quantidade adsorvida de corante para valores de pH acima de 2,0, portanto, a melhor capacidade de remoção foi observada para pH 2,0 ($12,3 \text{ mg g}^{-1}$), com uma taxa de remoção de 62,5%. Dessa maneira, o pH inicial da solução para os demais testes

de adsorção foi padronizado em 2,0. Este comportamento está relacionado com o pH_{pzc} do sabugo de milho, dessa forma, observa-se maior remoção dos corantes em condições de pH em que a carga superficial líquida do biossorvente apresenta-se predominantemente positiva.

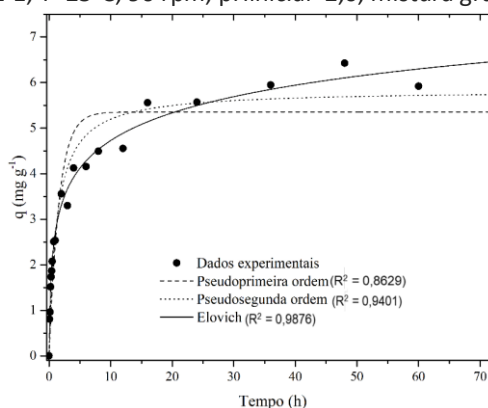
Na avaliação da influência do diâmetro de partícula, foi observado que para a fração de granulometria entre 42-400 mesh, foram obtidos os melhores resultados em termos de capacidade de remoção. Este resultado é decorrente da maior área de contato das partículas de adsorvente em função do seu tamanho reduzido. Resultados similares foram alcançados empregando-se tamanhos intermediários de partículas (16-400 mesh), indicando a utilização desta visto que possibilitam boa capacidade de remoção, sem a necessidade de moagem excessiva e o melhor aproveitamento do biomaterial.

Na análise da influência da temperatura no processo, não houve variação na capacidade de sorção em função da variação da temperatura do meio, de modo a ser utilizada a temperatura ambiente (25 °C) nos demais ensaios.

ESTUDO CINÉTICO

A cinética de adsorção do corante vermelho empregando o sabugo de milho como biossorvente foi avaliada a fim ser determinado o tempo de equilíbrio do processo. O comportamento cinético, observado na Figura 1, apresentou elevadas taxas de remoção no início do processo, com pequena variação na capacidade de remoção para tempos superiores a 16 horas, sendo este um indicativo do estabelecimento do equilíbrio nesta região. Porém, para que fosse assegurado que o equilíbrio fosse alcançado, todos os testes do estudo foram realizados com um tempo de contato de 24 horas.

Figura 1 – Dados cinéticos da adsorção do corante vermelho para o sabugo de milho (Cinicial≈100 mg L⁻¹, T=25°C, 90 rpm, pH_{inicial}=2,0, mistura granulométrica).



Fonte: Autoria Própria.

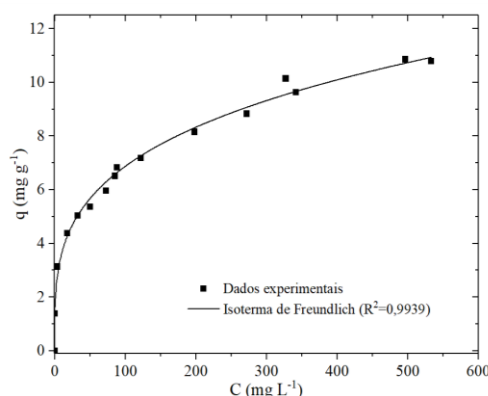
Conforme apresentado na Figura 1, dentre os modelos avaliados, verifica-se que o modelo de Elovich foi o que melhor se ajustou os dados experimentais ($R^2=0,9876$), sugerindo que ocorra o fenômeno de quimiossorção no processo. O Modelo de Elovich é descrito de acordo com a Equação (1), em que α é a taxa de adsorção ($19,22 \pm 2,03 \text{ mg g}^{-1} \text{ h}^{-1}$) e β um parâmetro relacionado a energia de ativação ($1,14 \pm 0,03 \text{ g mg}^{-1}$).

$$q(t) = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (1)$$

ESTUDO DE EQUILÍBRIO

Na Figura 2 apresenta-se o comportamento do equilíbrio na adsorção do sabugo de milho juntamente com o ajuste da isoterma de Freundlich, o modelo que melhor se adaptou aos dados.

Figura 2 – Dados de equilíbrio da adsorção do corante vermelho para o sabugo de milho. (T= 25°C, t= 24h, 90rpm, pHinicial= 2).



Fonte: Autoria Própria.

Observa-se na Figura 2 que a capacidade de adsorção aumenta em função da concentração do corante, estabilizando-se num valor de aproximadamente 11 mg g⁻¹. A isoterma de Freundlich foi a que melhor representou o processo (R² = 0,9919). A intensidade de adsorção (n) obtida foi de 3,6, e está na faixa de 2-10, o que representa boas características de adsorção (TEMESGEN et al., 2017). Dessa maneira, sugere-se que a adsorção do corante ocorre em multicamada, com superfície heterogênea, sendo este modelo matemático apresentado na Equação (2) (FREUNDLICH, 1906).

$$q_{eq} = k_F(C_{eq})^{1/n} \quad (2)$$

em que q_{eq} (mg g⁻¹) é a capacidade de adsorção do corante máxima e no equilíbrio, C_{eq} a concentração de equilíbrio (mg L⁻¹), k_F (L⁻¹) a constante de Freundlich e n uma constante que caracteriza a intensidade de adsorção. Os valores ajustados para k_F e n foram 1,91±0,09 L⁻¹ e 3,6±0,1, respectivamente.

CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos nos testes preliminares, pode-se concluir que o parâmetro pH inicial da solução exerce forte influência na adsorção dos corantes pelo sabugo de milho, sendo que dentre os valores avaliados o pH 2,0 foi o que apresentou melhor resultado. Além disso, foi determinado o pH_{pzc} do sabugo de milho como sendo 5,5. Na avaliação da cinética de adsorção, observou-se que a partir de aproximadamente 16 horas o equilíbrio é atingido, seguindo o modelo de Elovich. Para os dados de equilíbrio o modelo que melhor representou o processo foi o de Freundlich, com capacidade máxima de adsorção em aproximadamente 11 mg g⁻¹.

De forma geral, conclui-se que o resíduo agrícola de sabugo de milho apresentou potencial de aplicação como bioissorvente em sistemas de tratamento de resíduos industriais contendo corantes, principalmente pelo baixo custo de investimento na aquisição do material.

REFERÊNCIAS

BOURAS, H.D.; YEDDOU, A.R.; BOURAS, N.; HELLEL, D.; HOLTZ, M.D.; SABAOU, N.; CHERGUI, A.; NADJEMI, B. **Biosorption of Congo red dye by *Aspergillus carbonarius* M333 and *Penicillium glabrum* Pg1: Kinetics, equilibrium and thermodynamic Studies**; Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers; p. 915-923; 2017.

DAVRANCHE, M., LACOUR, S., BORDAS, F., BOLLINGER, J.C.; **An easy determination of the surface chemical properties of simple and natural solids**. Journal of Chemical Education, v. 80; p. 76-78; 2003.

FREUNDLICH, H; **Over the adsorption in solution (Über die adsorption in Lösungen)**, Journal of Physical Chemistry (Zeitschrift für Physikalische Chemie), v.57, p.385-470, 1906.

GARG, V.K; KUMAR, RAKESH; GUPTA, RENUKA. **Removal of malachite green dye from aqueous solution by adsorption using agro-industry waste: a case study of *Prosopis cineraria***. Dyes and Pigments, v. 62, p. 1-10, 2004.

MOKHTAR, N.; AZIZ, E. A.; ARIS, A.; ISHAK, W.F.W.; ALI, N. S. M.; **Biosorption of azo-dye using marine macro-alga of *Euchema Spinosum***; Journal of Environmental Chemical Engineering; v. 5, n. 6, p. 5721-5731; 2017.

RIBEIRO, C.; SCHEUFELE F. B.; ESPINOZA-QUINONES, F. R.; MÓDENES, A. N.; SILVA, G. C. M.; VIEIRA, M. G. A.; BORBA, C. E.; **Characterization of *Oreochromis niloticus* fish scales and assessment of their potential on the adsorption of reactive blue 5G dye**. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. v. 482, p. 693-701, 2015.

TEMESGEN, F.; GABBIYE, N.; SAHU, O.; **Biosorption of reactive red dye (RRD) on activated surface of banana and orange peels: Economical alternative for textile effluent**; Surfaces and Interfaces; v. 12; p. 151–159; 2018.

AGRADECIMENTOS

Aos técnicos da COEXP-FB pelo apoio na realização do trabalho. À Lavanderia Arte e Cor por ceder o corante utilizado.