

ESTUDO DA REMOÇÃO DO CORANTE AZUL REATIVO POR BIOSSORÇÃO COM CASCA DE TRIGO

Marielen Cozer Ribas (*), Ana Paula de Oliveira 2, Camila de Abreu Antonioli 3, Wagner da Silveira 4, Andréia Dagostini do Prado 5

*Centro Universitário Dinâmica das Cataratas – UDC; e-mail: marielencozer@yahoo.com.br

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo avaliar a aplicação do resíduo agroindustrial casca de trigo na biossorção do corante azul reativo. O processo baseia-se na 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 adequadas de operação pH inicial igual a 3,0, temperatura de 25 °C e tamanho de partícula na faixa 0,04-1 mm, sob agitação de 90 rpm. Ao analisar os dados cinéticos, verificou-se que o tempo de equilíbrio ocorre em torno de 12 horas, sendo que o modelo cinético Elovich descreveu adequadamente o processo. No estudo de equilíbrio, a isoterma de BET foi a que se ajustou melhor aos dados, com coeficiente de determinação de $R^2 = 0,9970$. Os resultados obtidos apontam o potencial de empregabilidade da casca de trigo como biossorvente em sistemas de tratamento de efluentes contendo o corante azul reativo.

PALAVRAS-CHAVE: adsorção, corante reativo, resíduos agroindustriais, tratamento de efluentes.

ABSTRACT

The objective of this work was the evaluation of the application of the agroindustrial residue wheat husk on the adsorption of the reactive blue dye. This process is based on the transfer the pollutant from the liquid phase (adsorbate) to the solid material (adsorbent), in which it is retained. From preliminary tests, the batch adsorption study for dye removal was performed, determining operating conditions such as pH, temperature and granulometry, as well as the kinetic and equilibrium study. The suitable operational conditions were determined as pH 3,0, 25 °C temperature and particle size in the range of 0,04-1 mm, under 90 rpm agitation. When analysing the kinetic study, it was verified that the balance time occurs in about 12 hours, and that the Elovich kinetic model properly described the process. In the equilibrium study, BET isotherm was the one that best fit the data, with a coefficient of determination of $R^2 = 0,9970$. The results obtained demonstrate the potential of using wheat husk cob as a biosorbent in effluent treatment containing reactive blue dye.

KEY WORDS: adsorption, reactive dye, agroindustrial residues, effluent treatment.

INTRODUÇÃO

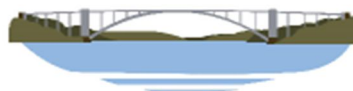
A indústria têxtil destaca-se como uma fonte significativa de contaminação de ambientes aquáticos, produzindo efluentes com grandes quantidades de corantes (Mokhtar et al., 2017; Temesgen et al., 2018). As moléculas de corante são complexas e estáveis, caracterizando águas residuais com alta coloração, de baixa biodegradabilidade, prejudicial às atividades fotossintéticas e tóxicas para os organismos que entram em contato com corpos d'água (Ribeiro et al., 2015).

Os métodos de tratamento de efluentes contendo corantes sintéticos utilizados nas indústrias apresentam limitações técnicas e econômicas, portanto, o processo de biossorção tem recebido destaque decorrente da viabilidade econômica em termos de custos reduzidos de implantação da técnica e do material adsorbente, simplicidade de projeto e facilidade de operação (Garg et al., 2004; Bouras et al., 2017).

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 das principais culturas, como a casca de soja e trigo, sabugo e palha de milho, geralmente destinados a alimentação animal. Desta forma, estes resíduos agrícolas poderiam ser utilizados para outra finalidade envolvendo o tratamento de resíduos líquidos industriais contendo corantes.

OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi avaliar a utilização do resíduo agrícola de casca de trigo como adsorbente alternativo para o processo de remoção do corante têxtil Azul Reativo em meio aquoso.



METODOLOGIA

O preparo da casca de trigo foi realizado a partir da lavagem com água corrente, secagem à 45°C, trituração mecânica e separação em frações granulométricas entre 0,04 a 1 mm.

Para a determinação do valor de pH onde a carga superficial do bioissorvente é nula (pH_{pcz}), 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, respectivamente.

Para o preparo da solução do corante azul reativo, 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 do corante (614 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 (0,04-2,4 mm). A fase líquida foi separada do bioissorvente, após 24 h 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 614 nm. A capacidade de remoção do corante (q) foi determinada pelo balanço de massa com base nas concentrações da fase líquida inicial (C₀) e no equilíbrio (C), volume de adsorbato (V) e massa de adsorvente (m), conforme apresentado na equação (1).

$$q = \frac{(C_0 - C)V}{m} \quad \text{equação (1)}$$

O estudo cinético foi realizado 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 3,0, 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 residual de corante em solução por espectrofotometria UV-Vis (614 nm). A avaliação da cinética de adsorção do corante pela casca de trigo foi realizada pelo cálculo da capacidade de remoção do corante (Equação 1), e pelos modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e Elovich.

Para a obtenção dos dados de equilíbrio, utilizou-se 0,25 g de adsorvente para 50 mL de solução de corante em pH inicial 3,0, sob agitação em 90 rpm e temperatura de 25 °C. A concentração inicial da solução foi avaliada de 10 a 1000 mg L⁻¹. Após 24 h de contato, a solução foi separada do bioissorvente por centrifugação, e determinada a concentração residual do corante por espectrofotometria UV-Vis (614 nm). Os dados de equilíbrio foram modelados pelas isotermas de Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich e BET.

RESULTADOS

Os testes preliminares foram realizados de forma a determinar-se as condições operacionais proporcionem boa eficiência do processo, com base nos principais parâmetros de influência (pH, temperatura e tamanho de partícula).

Na avaliação da influência do pH no processo de sorção do corante pela casca de trigo, observa-se que de acordo com a Tabela 1, a melhor capacidade de remoção foi observada para pH 3,0 (19,2 mg g⁻¹), com uma taxa de remoção de 97,7%. Assim, o pH inicial da solução para os demais testes de adsorção foi padronizado em 3,0.

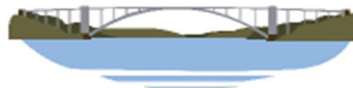


Tabela 1. Efeito do pH na adsorção do corante azul reativo utilizando casca de trigo. ($C_{\text{inicial}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 25^{\circ}\text{C}$, $t = 24\text{h}$). Fonte: Autor do trabalho.

Corante azul reativo	
pH (inicial)	q (mg g^{-1})
1,51	14,3
2,02	18,1
3,0	19,2
5,0	5,4
7,12	7,8
9,92	6,5

Este comportamento da variação da capacidade de remoção do corante em função da mudança de pH pode ser relacionado com o pH_{pzc} da casca de trigo, o qual foi identificado em pH 6,2. Conforme a Tabela 1, verifica-se que acima do valor do ponto de carga neutra há baixa remoção do corante. Dessa forma, observa-se maior capacidade de adsorção do corante em condições de pH em que a carga superficial líquida do biossorvente apresenta-se predominantemente positiva, o que indica um caráter aniônico do corante.

Na avaliação da influência do tamanho de partícula, não foi observada variação significativa na capacidade de adsorção em função da variação das faixas granulométricas avaliadas (0,04-0,5 mm; 0,5-1,2 mm; 1,2-2,4 mm), conforme apresentado na Tabela 2. A capacidade de remoção média foi de $18,9 \pm 0,2 \text{ mg g}^{-1}$. Foi empregada em todo o estudo a fração de tamanhos intermediários de partículas (0,5-1,2 mm), visto que possibilita boa capacidade de remoção, sem a necessidade de moagem excessiva e o melhor aproveitamento do biomaterial.

Tabela 2. Efeito da granulometria na adsorção do corante azul reativo utilizando casca de trigo. ($C_{\text{inicial}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 25^{\circ}\text{C}$, 90 rpm, $t = 24\text{h}$). Fonte: Autor do trabalho.

Corante azul reativo		
Granulometria	pH (inicial)	q (mg g^{-1})
Fino (0,04-0,5 mm)	2,95	18,6
Grosso (1,2-2,4 mm)	2,95	19,1
Mistura (0,5-1,2 mm)	2,95	19,0

Na análise da influência da temperatura no processo, conforme observa-se na Tabela 3, a capacidade de remoção obtida não apresentou variação para as três temperaturas avaliadas ($19,0 \pm 0,1 \text{ mg g}^{-1}$), de modo a ser utilizada a temperatura ambiente (25°C) nos demais ensaios.

Tabela 3. Efeito da temperatura na adsorção do corante azul reativo utilizando casca de trigo. ($C_{\text{inicial}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$, mistura granulométrica, 90 rpm, $t = 24\text{h}$). Fonte: Autor do trabalho.

Corante azul reativo		
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	pH (inicial)	q (mg g^{-1})
15	2,99	19,1
25	2,99	19,0
45	2,99	19,0

A fim de ser determinado o tempo de equilíbrio do processo, avaliou-se a cinética de adsorção do corante azul empregando a casca de trigo como biossorvente. 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 12 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 superior a 24 horas.

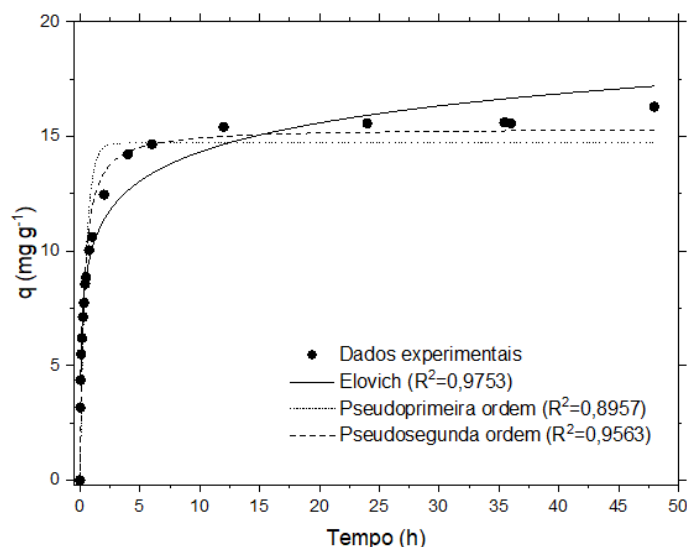
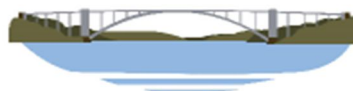


Figura 1: Dados cinéticos da adsorção do corante azul reativo pela casca de trigo ($C_{\text{inicial}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$, 90 rpm, $\text{pH} = 3,0$, mistura granulométrica). Fonte: Autor do trabalho.

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 ($R^2=0,9778$), sugerindo que ocorra o fenômeno de quimiossorção no processo.

Os parâmetros dos modelos ajustados são apresentados na Tabela 4, em que $q(t)$ e q_{eq} são a capacidade de remoção de corante no tempo t e no equilíbrio, respectivamente, k_1 e k_2 são constantes de velocidade, α é a taxa de adsorção e β parâmetro relacionado a energia de ativação.

Tabela 4. Valores dos parâmetros ajustados dos modelos cinéticos de adsorção. Fonte: Autor do trabalho.

Modelo Cinético	Parâmetros ajustados		R^2
Pseudoprimeira ordem $q(t)=q_{\text{eq}}(1-e^{-k_1 t})$	$q_{\text{eq}} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$ $k_1 \text{ (h}^{-1}\text{)}$	$15,3 \pm 0,55$ $1,98 \pm 0,30$	0,8920
Pseudosegunda ordem $q(t) = \frac{q_{\text{eq}}^2 k_2 t}{1 + q_{\text{eq}} k_2 t}$	$q_{\text{eq}} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$ $k_2 \text{ (g mg}^{-1}\text{ h}^{-1}\text{)}$	$15,89 \pm 0,40$ $0,19 \pm 0,03$	0,9522
Elovich $q(t)=\frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t)$	$\alpha \text{ (mg g}^{-1}\text{ h}^{-1}\text{)}$ $\beta \text{ (g mg}^{-1}\text{)}$	$145,3 \pm 44,2$ $1,81 \pm 0,07$	0,9778

Com relação ao estudo de equilíbrio, observa-se na Figura 2 que a capacidade de adsorção aumenta em função da concentração do corante, sendo a capacidade de adsorção no equilíbrio de aproximadamente $33,31 \text{ mg g}^{-1}$, e que o modelo que melhor representou os dados experimentais foi a isoterma de BET.

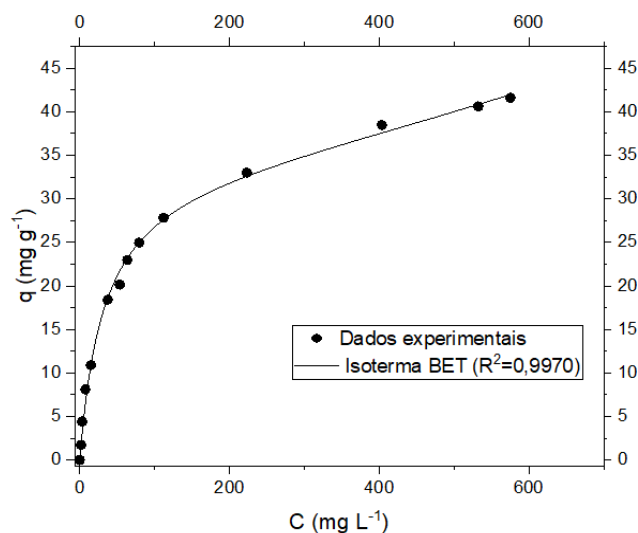
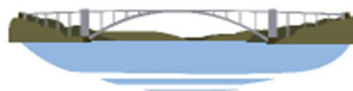


Figura 2. Dados de equilíbrio da adsorção do corante azul reativo pela casca de trigo ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 24\text{h}$, 90 rpm , $\text{pH} = 3,0$). Fonte: Autor do trabalho.

Na Tabela 5 são apresentados os ajustes de modelos de isotermas comumente empregados em estudos de adsorção, sendo descritos os valores dos parâmetros ajustados para cada modelo.

Tabela 5. Valores dos parâmetros ajustados dos modelos de isotermas de adsorção avaliadas. Fonte: Autor do trabalho.

Isotermas	Parâmetros ajustados	R^2
Langmuir $q_{eq} = \frac{q_{max} b C_{eq}}{1 + b C_{eq}}$	q_{max} (mg g ⁻¹) b (L mg ⁻¹)	$43,81 \pm 1,20$ $0,017 \pm 0,001$ 0,9895
Freundlich $q_{eq} = k_F (C_{eq})^{1/n}$	k (L ⁻¹) n	$5,13 \pm 0,67$ $2,96 \pm 0,21$ 0,9732
BET $q = \frac{q_{max} b C_{eq}}{(C_s - C_{eq}) \left[1 + (b-1) \left(\frac{C_{eq}}{C_s} \right) \right]}$	q_{max} (mg g ⁻¹) b C_s (mg L ⁻¹)	$33,31 \pm 1,34$ $77,91 \pm 6,02$ $2424,75 \pm 336,4$ 0,9970
Temkin $q = B \ln(k_t) + B \ln(C_{eq})$	b k_T (L mg ⁻¹)	$7,21 \pm 0,3$ $0,45 \pm 0,07$ 0,9823
Dubinin-Radushkevich $q_{eq} = q_{max} e^{(-\beta) \left(RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_{eq}} \right) \right)^2}$	q_{max} (mg g ⁻¹) β (mol ² kJ ⁻²)	$37,32 \pm 2,2$ $0,0002 \pm 0,0001$ 0,8856

Como pode ser observado na Tabela 5, o modelo de BET foi a que melhor representou o processo ($R^2 = 0,9970$), dessa maneira, sugere-se que a adsorção do corante ocorre com formação de multicamadas devido à interação adsorbato-adsorvente, onde q_{max} é a capacidade de adsorção da monocamada do adsorvente (mg g⁻¹), b é a constante de equilíbrio para a primeira camada e C_s a concentração em equilíbrio (MARIN, 2015).

CONCLUSÃO

De forma geral, conclui-se que o resíduo agrícola casca de trigo apresentou potencial de aplicação como biossorvente em sistemas de tratamento de resíduos industriais contendo corantes, principalmente pelo baixo custo na aquisição do material e facilidade de operação do sistema. Porém, neste estudo foi obtida uma baixa taxa de remoção do corante pelo material avaliado, sendo possível o aumento da eficiência do processo por tratamentos químicos da casca de trigo, produção de



carvão ativado, bem como a implantação de um processo de tratamento contínuo, estudos a serem realizados em trabalhos futuros.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. 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.
2. 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.
3. 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.
4. MARIN, S.L.A.; **Remoção dos corantes têxteis C.I. Reactive Blue 203 e C.I. Reactive Red 195 mediante o uso de bagaço de maçã como adsorvente.** 2015.
5. 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.
6. 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.
7. TEMESGEN, F.; GABBIYE, N.; SAHU, O.; **Biosorption of reactive red dye (RRD) on activated surface of banana and orange peels: Economical alternative for textile effluente.** Surfaces and Interfaces; v. 12; p. 151-159; 2018.