

## II-191 - CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DO CORANTE REATIVO AZUL 5G EM CASCA DE ARROZ E CASCA DE SOJA COMO BIOSSORVENTES

**Poliana Paula Quitaiski<sup>(1)</sup>**

Engenheira Ambiental pela UTFPR. Mestranda em Tecnologias Ambientais pela UTFPR.

**Leandro Finger<sup>(2)</sup>**

Tecnólogo em Gestão Ambiental pela UTFPR. Mestrando em Tecnologias Ambientais pela UTFPR.

**Bruna dos Santos Cunha<sup>(3)</sup>**

Tecnóloga em Gestão Ambiental pela UTFPR. Engenheira Ambiental pela UTFPR. Mestre em Tecnologias Ambientais pela UTFPR.

**Adriana Zulian Fachim<sup>(4)</sup>**

Técnicóloga em Gestão Ambiental pela UTFPR. Engenheira Agrônoma pela UDC. Mestranda em Tecnologias Ambientais pela UTFPR.

**Juliana Bortoli Rodrigues Mees<sup>(5)</sup>**

Tecnóloga Ambiental em Resíduos Industriais pelo CEFET/PR (2002). Mestre em Engenharia Agrícola: Recursos Hídricos e Meio Ambiente pela UNIOESTE/PR. Doutora em Engenharia Agrícola: Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental pela UNIOESTE/PR.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Avenida Brasil, 4232 – Parque Independência - Medianeira – PR - CEP: 85884-000 - Brasil - Tel: (45) 99855-4892 - e-mail: polyquitaiski@hotmail.com.

### RESUMO

O Brasil é referência mundial em algumas linhas de design de moda, contando com cerca de 30 mil empresas formais que representam 16,4% dos empregos gerados no país. Um dos corantes com maior aplicabilidade na indústria têxtil é o reativo azul 5G. A complexidade destes efluentes juntamente com às imposições conferidas pela legislação ambiental tem levado ao estudo e pesquisa de novos aliados para tratamentos. O uso de adsorventes ecologicamente corretos e com baixo custo, pode ser uma alternativa para a remoção de corantes em águas residuárias, tornando ainda mais atraente o processo de adsorção, além do fato de que se utilizados, estes resíduos deixam de ser descartados na natureza e possibilitam sua redução e reutilização. Assim, a investigação da eficiência de biossorventes da casca de arroz e casca de soja, ambos *in natura*, na remoção do corante reativo azul 5G torna-se possível. A casca de soja e a casca de arroz utilizadas nos experimentos de adsorção foram fornecidas na forma *in natura* e sem prévias lavagens, por empresas localizadas na região Oeste do Paraná. Objetivando a eficiência no processo de adsorção, são requeridos estudos cinéticos e de equilíbrio buscando-se obter modelos que descrevam o comportamento deste método. Com relação a cinética de adsorção, têm-se que a casca de soja apresentou a maior eficiência de remoção alcançada (80,97%) no tempo de 120 minutos, e para a casca de arroz, têm-se que a maior remoção foi de 18,58% para o tempo de 5 minutos. Para a isoterma, o modelo de Langmuir apresentou o melhor ajuste para ambos os biossorventes, em todas as temperaturas, e ainda, os valores de R<sup>2</sup> foram satisfatórios e a capacidade máxima de adsorção ocorreu em 35°C para a casca de arroz e de soja. Neste sentido, observa-se que as cascas de arroz e de soja são potenciais biossorventes para remoção de corante reativo azul 5G.

**PALAVRAS-CHAVE:** Casca de Arroz, Casca de Soja, Biossorção, Efluente Têxtil.

### INTRODUÇÃO

O Brasil é referência mundial em algumas linhas de design de moda, contando com cerca de 30 mil empresas formais e gerando 1,7 milhão de empregos diretos, além de 8 milhões indiretos, representando 16,4% dos empregos gerados no país. Além de que, o setor responde por 5,5% do faturamento da indústria de transformação, figurando como quarto maior parque produtivo de confecção e quinto maior produtor têxtil do mundo (ABIT, 2012).

Um dos corantes com maior aplicabilidade na indústria têxtil é o reativo azul 5G. A complexidade destes efluentes juntamente com às imposições conferidas pela legislação ambiental tem levado ao estudo e pesquisa de novos aliados para tratamentos que possam diminuir ou imobilizar compostos tóxicos, considerando a

eficiência, custo e tempo para os processos de descontaminação e a possibilidade de reaproveitamento destes efluentes (BARCELLOS et al., 2009).

O uso de adsorventes é um processo que vem se destacando nos sistemas de tratamento de efluentes como um método para remoção de corantes (HONÓRIO et al., 2014). O uso de adsorventes ecologicamente corretos e com baixo custo, pode ser uma alternativa na substituição para a remoção de corantes em águas residuárias, tornando ainda mais atraente o processo de adsorção (BRITO et al., 2010). Além disso, o uso de resíduos agroindustriais como materiais adsorventes vem apresentando eficiência na adsorção, além de facilidade de obtenção uma vez que estes resíduos deixam de ser descartados na natureza e possibilitam sua redução e reutilização (SILVA et al.; 2012).

Objetivando a eficiência no processo de adsorção, são requeridos estudos cinéticos e de equilíbrio para que se possa obter modelos que descrevam o comportamento deste método. Nos estudos de adsorção, uma isoterma pode descrever os dados experimentais com precisão dentro de um conjunto de condições impostas (GIMBERT et al., 2008). Os modelos comumente usados para descrever o comportamento das isotermas de adsorção são Langmuir, Freundlich, Henry e Brunauer, Emmett, Teller (BET) (KAPOOR e VIRARAGHAVAN, 1995).

Assim, com o intuito de contribuir para o reaproveitamento de resíduos agroindustriais e, ao mesmo tempo, torná-lo útil para a remoção de poluentes, neste trabalho investiga-se a eficiência de bioissorventes da casca de arroz e casca de soja, ambos *in natura*, na remoção do corante reativo azul 5G.

## METODOLOGIA

### PREPARO DOS BIOSSORVENTES

A casca de soja e a casca de arroz utilizadas nos experimentos de adsorção foram fornecidas na forma *in natura* e sem prévias lavagens, por empresas localizadas na região Oeste do Paraná. Ambos os bioissorventes foram lavados em água destilada e em seguida secos em estufa da marca Quimis a 60°C por 24h. As biomassas foram submetidas à moagem e peneiradas para obtenção da granulometria média de 1 a 2 mm (9 a 16 mesh).

### DEFINIÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO (PH<sub>PCZ</sub>) E DO PH ÓTIMO

O valor do pH a ser utilizado nos ensaios foi terminado por meio do pH<sub>PCZ</sub>. O pH<sub>PCZ</sub> indica o ponto onde as cargas superficiais dos adsorventes são nulas, e sua determinação para a casca de soja e de arroz foi realizada separadamente, adicionado 0,5 gramas de cada adsorvente em 50 mL de solução de cloreto de sódio (NaCl) 0,1M na faixa de pH entre 2 e 9. Para ajuste do pH utilizou-se soluções de HCl e NaOH (0,1 e 1,0M, respectivamente). Após mantido sob agitação por 24 horas em incubadora Shaker modelo LAC-2000 da marca Lactea, a 25°C e 200 rpm aproximadamente, as amostras foram centrifugadas por 3 minutos a 2600 rpm e dispostas para leitura do pH final. Os valores foram então transferidos para um gráfico de  $\Delta\text{pH} \times \text{pH}$  inicial, e o valor do PCZ definido como aquele que intercepta o eixo x, ou seja,  $\Delta\text{pH} = 0$ .

Com base nos valores encontrados para o pH<sub>PCZ</sub> foi escolhido o pH ótimo de cada bioissorvente. Levando-se em conta que abaixo do valor do pH<sub>PCZ</sub> o adsorvente possui carga superficial positiva e acima deste, negativa, e uma vez que a estrutura do corante reativo azul 5G possui característica aniônica, é interessante que o valor de pH a ser utilizado seja menor que o pH<sub>PCZ</sub>. A determinação do pH ótimo para ambos os bioissorventes foi realizada pesando 0,5 g de cada adsorvente em solução de 50 mL de corante a 100 ppm. As amostras foram mantidas sob agitação por 2 horas em incubadora Shaker a 25°C e 2600 rpm e dispostas para a leitura da absorbância final e posterior cálculo da eficiência de remoção do corante reativo azul 5G. O valor de pH ótimo para os bioissorventes foi então utilizado para os ensaios de cinética e isoterma.

### PREPARO DO CORANTE

Foram preparadas soluções padrões de corante reativo azul 5G utilizando água destilada. O pH das soluções foi ajustado até o ponto ótimo. A curva de calibração foi construída através das leituras de absorbância de soluções com concentrações de corante conhecidas (2,5 a 20 mg L<sup>-1</sup>), utilizando-se espectrofotômetro da marca Hach modelo DR 2800. Com os valores de absorbância obtidos foi plotado o gráfico de concentração x absorbância e com a equação da reta foi possível quantificar a concentração final das soluções após a adsorção.

## CINÉTICA DE ADSORÇÃO

No estudo da cinética de adsorção foram utilizadas soluções de corante, com concentração de  $100 \text{ mg.L}^{-1}$ , nas condições ótimas de pH obtidas nos testes do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ . Para a condução dos ensaios foram preparados 4 frascos kitassato de 500 mL, e adicionados 5 g de cada bioissorvente em 500 mL da solução nos kitassatos. Posteriormente, as amostras foram submetidas à agitação orbital constante (200 rpm e  $25^\circ\text{C}$ ). Nos intervalos de tempo de 5, 10, 20, 30, 40, 60, 90 e 120 minutos foram retiradas alíquotas de 10 mL das soluções e transferidas para tubos de ensaios. Estas amostras foram centrifugadas por 3 minutos a 2600 rpm. Na sequência foi realizada leitura em espectrofotômetro para medida da absorbância no comprimento de onda ótimo já determinado anteriormente. A curva cinética foi construída para a determinação do tempo de equilíbrio. Com a concentração no equilíbrio, foi calculada a quantidade de corante adsorvida. E ainda, para o ajuste dos dados da cinética de bioissorção, foram utilizados os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

## ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A determinação das isotermas de adsorção foram realizadas em duplicata nas condições ótimas de pH obtidas. Para a condução dos ensaios, foram adicionados 0,5 g de cada bioissorvente em separado, em 50 mL de solução de corante com diferentes concentrações iniciais, sendo elas: 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180, 200, 220, 240  $\text{mg.L}^{-1}$ . Estas amostras ficaram sob agitação constante de aproximadamente 200 rpm por 24 horas, nas temperaturas de 25, 35 e  $45^\circ\text{C}$ . Posteriormente, as soluções foram centrifugadas por 3 minutos a 2600 rpm e realizadas as leituras em espectrofotômetro. Os dados de equilíbrio obtidos foram ajustados aos modelos matemáticos das isotermas de Langmuir e Freundlich.

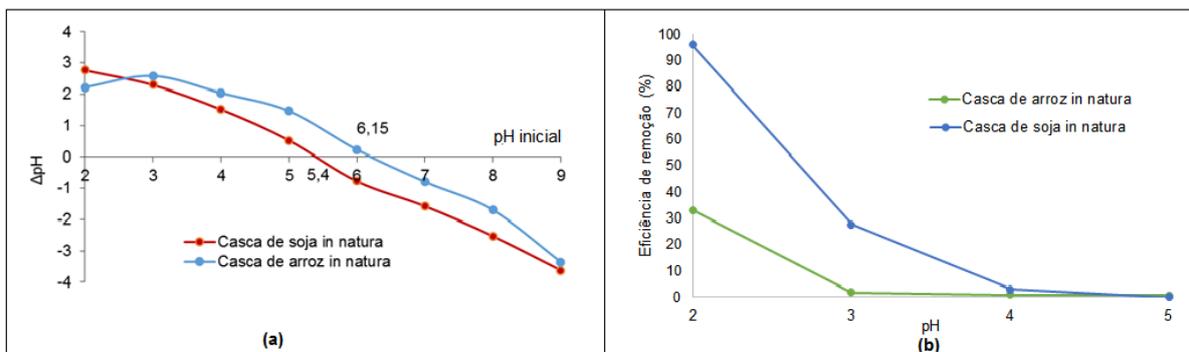
## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### DETERMINAÇÃO DO ESPECTRO DE ABSORÇÃO E CURVA DE CALIBRAÇÃO

A fim de determinar a quantidade de corante adsorvido realizou-se primeiramente a definição do comprimento de onda ótimo para o corante reativo azul 5G. Esta definição foi realizada por meio de varredura em espectrofotômetro de feixe duplo, onde foi obtida o espectro de absorção molecular, indicando um pico máximo de absorbância em 589 nm. As curvas de calibração do espectrofotômetro UV-VIS para o corante azul 5G no comprimento de onda de 589 nm tinham uma boa linearidade, uma vez que o  $R^2$  é equivalente a 0,9999, 0,9998 e 0,9997, respectivamente.

### DETERMINAÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO E DO PH ÓTIMO DOS BIOISSORVENTES

O ponto de carga zero (PCZ) e o pH são parâmetros importantes para a capacidade de adsorção do bioissorvente. O  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  dos bioissorventes *in natura* foram determinados, sendo que o valor do pH correspondente a cada um foi utilizado na definição do pH ótimo. Para a casca de arroz o  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  obtido foi de 6,15 e para a casca de soja de 5,4, conforme mostra o Gráfico 1a.

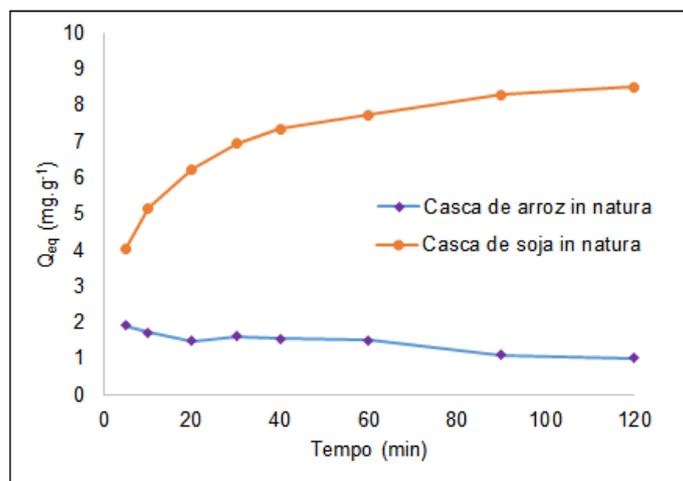


**Gráfico 1: Valor do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  para as cascas de arroz e de soja *in natura* em condições de  $25^\circ\text{C}$  e 200 rpm. (a); Teste de pH ótimo para os bioissorventes casca de arroz e casca de soja *in natura* em condições de  $25^\circ\text{C}$ , 200 rpm e concentração inicial de  $100 \text{ mg.L}^{-1}$ .**

Os valores de pH ótimo testados foram os inferiores ao de  $pH_{PCZ}$  do bioissorvente. Assim, foram testados a faixa de pH entre 2 e 5, sendo que a maior eficiência foi obtida no pH 2, para ambos os bioissorventes, conforme mostra o Gráfico 1b.

### CINÉTICA DE BIOSSORÇÃO DO CORANTE REATIVO AZUL 5G

Os resultados dos ensaios cinéticos de bioissorção do corante reativo azul 5G indicaram que os bioissorventes *in natura* apresentaram eficiência para a remoção do corante. O Gráfico 2 ilustra os resultados encontrados para a cinética de bioissorção do corante reativo azul 5G para ambos os bioissorventes, sob condições de pH 2,0, conforme determinado pelos ensaios de  $pH_{PCZ}$  e pH ótimo.



**Gráfico 2: Cinética de bioissorção do corante reativo azul 5g pelas biomassas *in natura* da casca de arroz e casca de soja, em condições de 25°C, 200 rpm e concentração inicial de 100 mg L<sup>-1</sup>.**

É possível observar pelo gráfico que para a casca de soja a quantidade de corante adsorvido por grama de bioissorvente foi maior do que para a casca de arroz em todos os tempos analisados. Observa-se ainda, que os bioissorventes apresentaram comportamento distinto em relação a variação da quantidade de corante adsorvido no decorrer do tempo. Para a casca do arroz, a maior adsorção foi no tempo inicial de 5 minutos, 1,92 mg.g<sup>-1</sup>, já para a casca da soja, foi no tempo de final de 120 minutos com 8,52 mg.g<sup>-1</sup>, podendo significar que se a cinética fosse executada em um maior tempo, maior seria a quantidade de corante adsorvida. Observa-se ainda, que a quantidade de corante removida no equilíbrio ( $q_{eq}$ ) pela casca de soja apresentou um aumento relativamente rápido seguido de uma etapa lenta de remoção.

Pela análise dos resultados têm-se que a casca de soja apresentou a maior eficiência de remoção alcançada (80,97%) no tempo de 120 minutos, e a menor no tempo inicial de 5 minutos (38,31%). Já para a casca de arroz, têm-se que a maior remoção foi de 18,58% para o tempo de 5 minutos, e a menor de 9,79% no tempo final de 120 minutos.

A Tabela 1 mostra os parâmetros cinéticos obtidos com os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para a bioissorção do corante reativo azul 5G com casca de arroz e de soja *in natura*.

**Tabela 1: Parâmetros Cinéticos de Adsorção de Pseudo-primeira e Pseudo-segunda Ordem para o Corante Reativo azul pelos bioissorventes Casca de Arroz e Casca de Soja, *in natura*.**

Bioissorvente	Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem		
	K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	Q <sub>e</sub> (cal.) (mg.g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	K <sub>2</sub> (min <sup>-1</sup> )	Q <sub>e</sub> (cal.) (mg.g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
Casca de arroz <i>in natura</i>	0,00092	7,825	0,9821	8,30952	9,551	0,9999
Casca de soja <i>in natura</i>	0,00276	6,318	0,8588	0,12181	9,025	0,9999

Pelos resultados apresentados na Tabela 1 pode-se constatar que para ambos os bioissorventes o modelo que melhor representou a cinética de bioissorção do corante azul foi o de pseudo-segunda ordem, pois apresentou um coeficiente de determinação de 0,9999 para ambos os bioissorventes. Além dos valores de  $R^2$  serem satisfatórios, também houve uma proximidade entre os valores de  $q_e$  experimental (9,62 e 8,31  $\text{mg.g}^{-1}$ ) e  $q_e$  calculado (9,551 e 9,025  $\text{mg.g}^{-1}$ ) para a casca de arroz e casca de soja, respectivamente.

## ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DO CORANTE REATIVO AZUL 5G

Com os valores experimentais obtidos para as isotermas de adsorção do corante reativo azul 5G pelos bioissorventes *in natura*, foi possível realizar o ajuste dos pontos aos modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich. Os parâmetros de equilíbrio obtidos pelas isotermas de adsorção do corante azul para os bioissorventes *in natura* são descritos na Tabela 2.

**Tabela 2: Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich para os dados experimentais de adsorção do corante reativo azul em pH 2,0; temperaturas de 25°C, 35°C e 45°C e tempo de 24 horas.**

Bioissorvente / Temperatura	Langmuir			Freundlich		
	$K_1$ ( $\text{L.mg}^{-1}$ )	$Q_{\text{max}}$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	$R^2$	$K_2$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	n	$R^2$
<b>Casca de arroz</b>						
25°C	0,05347	5,65	0,9966	1,45512	3,99361	0,9597
35°C	0,03278	8,68	0,9924	1,21562	2,75568	0,986
45°C	0,02459	6,84	0,9902	0,53567	2,15983	0,982
<b>Casca de soja</b>						
25°C	0,07392	22,22	0,9937	2,42438	1,87301	0,9828
35°C	0,08013	26,88	0,9958	2,21462	1,57011	0,9932
45°C	0,05824	19,74	0,9938	3,34734	2,60688	0,9334

$K_1$ : constante da isoterma de Langmuir;  $Q_{\text{max}}$ : capacidade máxima de adsorção;  $K_2$ : constante da isoterma de Freundlich; n: constante relacionada a intensidade de adsorção;  $R^2$ : coeficiente de determinação.

Por meio da comparação dos coeficientes de determinação analisados, nota-se que o modelo de Langmuir foi o que apresentou o melhor ajuste para ambos os bioissorventes, em todas as temperaturas. Além dos valores de  $R^2$  serem satisfatórios, também houve uma proximidade entre os valores de  $q_{\text{max}}$  experimental (5,65, 8,68 e 6,84  $\text{mg.g}^{-1}$ ) e  $q_{\text{max}}$  calculado (5,28, 7,29 e 5,77  $\text{mg.g}^{-1}$ ) para a casca de arroz nas temperaturas de 25, 35 e 45°C, respectivamente. Observa-se ainda, que a capacidade máxima de adsorção para a casca de arroz ocorreu em 35°C.

O mesmo aconteceu para a casca de soja, onde a proximidade entre os valores de  $q_{\text{max}}$  experimental (22,22, 26,88 e 19,74  $\text{mg.g}^{-1}$ ) e  $q_{\text{max}}$  calculado (17,64, 20,21 e 15,89  $\text{mg.g}^{-1}$ ) nas temperaturas de 25, 35 e 45°C, respectivamente. Da mesma forma, observa-se que a capacidade máxima de adsorção ocorreu na temperatura de 35°C para o bioissorvente casca de soja.

Uma vez que a adsorção é um fenômeno superficial, e haja visto que quanto maior a área de contato do adsorvente, tanto maior será a taxa de remoção do adsorvato, sugere-se utilizar técnicas que diminuam a granulometria dos bioissorventes. Outra forma de aumentar a eficiência de bioissorção dos bioissorventes é realizando o tratamento químico destes, ácido ou básico, com o objetivo de verificar um possível aumento na capacidade de adsorção do bioissorvente. Porém, para a utilização desses bioissorventes em escala industrial, deve-se analisar a viabilidade técnica e econômica do tratamento químico, uma vez que a manipulação desses compostos afeta diretamente nos custos do processo.

## CONCLUSÕES

Os resultados dos ensaios em batelada de bioissorção mostraram que a casca de soja *in natura* foi a que apresentou a melhor taxa de remoção do corante reativo azul 5 G, com uma eficiência de 80,97% no tempo de 120 minutos. Por outro lado, o arroz apresentou uma menor taxa de remoção para o mesmo corante, tendo a melhor eficiência em 18,58% no tempo de 5 minutos.

Pela análise dos modelos cinéticos, observou-se que o modelo matemático que melhor se ajustou aos dados experimentais de bioadsorção do corante reativo azul foi o de pseudo-segunda ordem, indicando um processo de adsorção química. Os resultados dos ensaios de equilíbrio mostraram que o comportamento das isotermas de ambos os bioadsorventes em todas as temperaturas para a remoção do corante azul seguiram o modelo da isoterma de Langmuir, assim, a adsorção ocorreu em monocamadas.

Objetivando aumentar a eficiência de ambos os bioadsorventes utilizados, sugere-se diminuir a granulometria dos mesmos, uma vez que quanto maior a área de contato do bioadsorvente maior será a taxa de remoção do adsorvato. Sugere-se ainda, estudar a viabilidade de um tratamento químico das cascas de arroz e soja, para aumentar a capacidade de bioadsorção, porém, deve-se realizar ensaios preliminares para caracterização da superfície do bioadsorvente afim de decidir entre o tratamento ácido ou básico.

O uso de adsorventes com baixo custo e que não causem impactos ao meio ambiente, vem sendo pesquisados como alternativa na substituição de métodos com custos mais onerosos para a remoção de corantes em águas residuárias. Neste sentido, observa-se que as cascas de arroz e de soja são potenciais bioadsorventes para remoção de corante reativo azul 5G.

## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1. ABIT - Associação Brasileira da Indústria Têxtil. Desenvolvido pela Associação Brasileira da Indústria Têxtil. Apresenta informações atualizadas do setor têxtil. Disponível em: <<http://www.abit.org.br>> Acesso em: 13 nov. 2016.
2. BARCELLOS, I. O.; GIOVANELLA, R. F.; CHIARELLO, L. M.; BLOSFELD, A. Remoção de cor de soluções de corantes reativos com cinza de casca de arroz. *Rev. técnico-científica*, v.15, n. 2, p. 1-6, 2009.
3. BRITO, S. M. O.; ANDRADE, H. M. C.; SOARES, L. F.; AZEVEDO, R. P. Brazil nut shells as a new biosorbent to remove methylene blue and indigocarmine from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, v. 74, n.15, p. 84-92, 2010.
4. GIMBERT, F.; MORIN-CRINI, N.; RENAULT, F.; BADOT, P.; CRINI, G. Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: Error analysis. *Journal of Hazardous Materials*, v. 157, p. 34-46, 2008.
5. HONORIO, J. F.; VEIT, M.T.; GONÇALVES, G.C.; FAGUNDES-KLEN, M.R. Bioadsorção utilizando casca de soja na remoção de corante têxtil. 9º Encontro Brasileiro de Adsorção e 1ª Simpósio Ibero-Americano sobre Adsorção, 2012.
6. KAPOOR, A.; VIRARAGHAVAN, T. Fungal biosorption — an alternative treatment option for heavy metal bearing wastewaters: a review. *Bioresource Technology*, v. 53, n. 3, p. 195-206, 1995.
7. SILVA W. L. L.; OLIVEIRA S. P. Modification of adsorption characteristics of sugarcane bagasse to remove methylene blue aqueous solutions. *Scientia Plena*, v. 8, n. 9, p. 1-9, 2012.