

II-067 - REMOÇÃO DO CORANTE CI REACTIVE BLUE 203 UTILIZANDO *Pistia stratiotes* COMO BIORSORVENTE ALTERNATIVO

Raquel Dalla Costa da Rocha⁽¹⁾

Doutorado em Engenharia Química, Docente do Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos e do Curso de Química Bacharelado

Michelli Karoline De Lara Moreira Mandelli⁽²⁾

Graduada em Química Bacharelado

Wendell Da Silva Santos⁽³⁾

Graduando em Química Bacharelado

Endereço⁽¹⁾: Via do Conhecimento, Km 01 – Bairro Bortot – Pato Branco - Paraná - CEP: 85503-390 – Brasil
- Tel: +55 (46) 3220-2596 - Fax: +55 (46) 3220-2500 - e-mail: raquedcr@utfpr.edu.br

RESUMO

A indústria têxtil gera grande quantidade de efluentes contendo compostos recalcitrantes, como os corantes. O presente trabalho teve por objetivo avaliar a biomassa seca da alga macrófita *Pistia stratiotes* como um adsorvente alternativo no processo de remoção de corante têxtil Reactive Blue 203 em meio sintético, por estudos cinéticos, isotérmicos e parâmetros termodinâmicos. O tempo de equilíbrio foi alcançado após 120 minutos de contato, com uma remoção de 96,15% e capacidade de 4,35 mg g⁻¹. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi o que melhor descreveu o processo de adsorção. As isotermas de adsorção foram avaliadas a partir dos modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich, sendo que o modelo de Langmuir foi o que melhor descreveu o processo (R²: 97,6%). Os parâmetros termodinâmicos indicam que a energia livre de Gibbs apresenta valores positivos, indicando um processo não espontâneo, valores negativos da entalpia sugerem uma natureza exotérmica e valores negativos da entropia indicam um aumento no grau de organização do sistema, a energia de ativação da adsorção do corante Reactive Blue 203 sobre a biomassa indicam uma adsorção química ativada.

PALAVRAS-CHAVE: Alga macrófita, adsorção, corante têxtil, modelagem matemática.

INTRODUÇÃO

Muitas preocupações relacionadas ao meio ambiente vêm aumentando no decorrer dos anos, devido ao grande crescimento industrial, aumentando assim a contaminação dos recursos naturais. Uma das indústrias em destaque por ser umas das maiores poluidoras é a têxtil. Esta é capaz de produzir bilhões de litros de águas residuais contaminadas devido à ineficiência no processo de fixação do corante a fibra (YAGUB et al., 2014), sendo que os processos convencionais de tratamento de efluente possuem baixa capacidade de remoção de cor (KUNZ et al., 2001).

O lançamento destes efluentes nos corpos d'água reduz a penetração de luz solar, e com isso há a redução da atividade fotossintética. Além de apresentarem estas variações dos corpos d'água, muitos dos corantes são considerados carcinogênicos, mutagênicos e tóxicos (ASGHER et al., 2009).

Vários métodos de remoção são utilizados, tais como osmose reversa (YANG et al., 2015), eletroquímicos (HAQUE et al., 2015), degradação microbiana (MA et al., 2014), coagulação/flotação (HARRELKAS et al., 2009) e estudos de adsorção (ZHAO et al., 2014).

A adsorção é um processo interessante, pois podem ser aplicados utilizando materiais de baixo custo, principalmente resíduos, demonstrando uma grande eficiência de diversos materiais na remoção de contaminantes em meio aquoso. Diante deste cenário, o presente trabalho propõe o estudo da macrófita *Pistia stratiotes* como biossorvente no processo de remoção de cor de efluente sintético, avaliando os parâmetros cinéticos, isotermas de adsorção e por fim o estudo termodinâmico do processo em sistema batelada.

METODOLOGIA

As macrófitas *Pistia stratiotes* (Figura 1a) foram cultivadas em recipientes de polipropileno com substratos e nutrientes (N:P:K) sob temperatura e luminosidade ambiente em casa de vegetação. As amostras foram encaminhadas para o Herbário da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Câmpus Pato Branco e foram catalogadas sob registro HPB 472. A biomassa foi secada em estufa a 60 °C até peso constante, trituradas em liquidificador, e selecionadas granulometricamente em peneira (0,250 mm) (Figura 1b).



Figura 1: *Pistia stratiotes* (a) cultivada e (b) seca e selecionada

Foi preparado uma solução estoque de 1000 mg L⁻¹ a partir do corante sintético reativo Azul BF-5G (*C.I. Reactive Blue 203*) e as demais soluções utilizadas nos ensaios foram preparadas a partir de diluições dessa solução. Em todas as análises, a concentração do corante remanescente foi determinada no comprimento de onda de 620 nm em espectrofotômetro UV-Vis (Evolution 60S).

Os ensaios cinéticos foram realizados em duplicata em frascos de Erlenmeyers com volume da solução de 50 mL (50 mg L⁻¹ e pH 2,0) e massa de adsorvente de 0,5 gramas, sob agitação constante (100 rpm) e temperatura de 30 °C em incubadora de bancada. A avaliação da cinética foi modelada utilizando as equações de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Para obtenção das isotermas de adsorção serão realizados ensaios conforme a cinética, variando a concentração do corante na solução (20 a 300 mg L⁻¹) Os dados experimentais foram ajustados a modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich.

Os parâmetros termodinâmicos da adsorção foram determinados conforme os demais ensaios, variando a concentração do corante (30, 50, 70 e 100 mg L⁻¹) e a temperatura (30, 35 e 40 °C). Os parâmetros determinados foram a Energia Livre de Gibbs (ΔG), Entalpia (ΔH) e Entropia (ΔS).

RESULTADOS

Processo de adsorção utilizando bioadsorvente naturais, além de possuir baixo custo, está sendo uma área promissora, pois possuem benefícios, o tratamento do efluente como também a gestão e reaproveitamento destes resíduos, uma vez que essas algas macrófitas são retiradas de lagoas para evitar a eutrofização. O tempo de equilíbrio determinado no estudo cinético para o processo de remoção do corante azul BF 5G é apresentado na Figura 2.

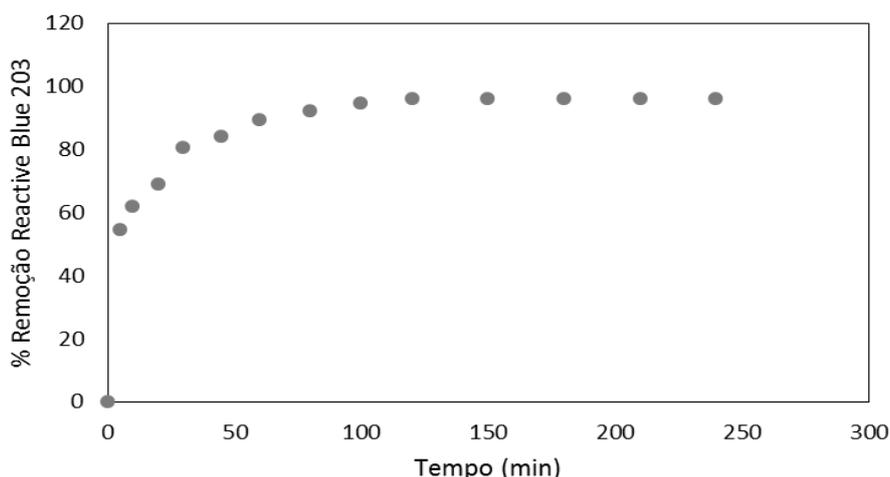


Figura 2: Dados cinéticos de adsorção do corante *Reactive Blue 203* pela biomassa de *Pistia stratiotes* (100 rpm, pH 2, 30 °C, 120 minutos, 50 mg L⁻¹ e 0,5 g de biossorvente)

O tempo de equilíbrio foi estabelecido em 120 minutos para uma concentração de 50 mg L⁻¹ correspondendo a uma remoção de 96,13% do corante, sendo a capacidade de adsorção nesta condição de 4,35 mg g⁻¹. Estudos com carvão ativado de osso de Carvalho et al., (2014) apresentou resultados da capacidade de adsorção de 5,5 mg g⁻¹ em 18 horas. Dessa forma, a macrófita em questão apresenta boa afinidade com o corante em estudo. Os dados experimentais foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, estes dados experimentais para o corante são apresentados na Figura 3 e na Tabela 1.

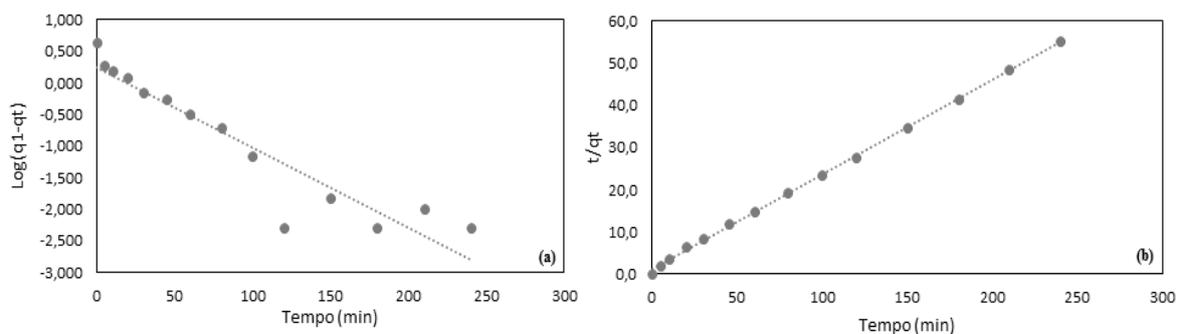


Figura 3: Modelagem matemática da cinética de adsorção (a) pseudo-primeira ordem. (b) pseudo-segunda ordem

Tabela 1: Dados cinéticos de adsorção para pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para a remoção do corante azul reativo pela macrófita

EXPERIMENTAIS		PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM			PSEUDO-SEGUNDA ORDEM		
C ₀ (mg L ⁻¹)	q _{e,exp} (mg g ⁻¹)	q _{e,cal} (mg g ⁻¹)	k ₁ (min ⁻¹)	R ²	q _{e,cal} (mg g ⁻¹)	k ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
50	4,35	1,80	-0,0292	0,8828	4,45	0,0431	0,9993

Pode-se verificar que o coeficiente de determinação dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem diferem em grande parte, embora para o modelo de pseudo-primeira ordem ele esteja na faixa de 0,88, o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou uma melhor correlação (0,99) para adsorção do corante sobre a macrófita, além disso, o valor de q_{eq} calculado se aproximou ao valor de q_{eq} experimental. Assim, para o corante azul reativo BF-5G o modelo de pseudo-segunda ordem é aquele que descreve os dados experimentais.

Conforme Spinelli et al. (2005), quando há ajuste na equação de pseudo-segunda ordem, confirma-se que o controle do mecanismo de velocidade é a adsorção química. O mecanismo indica que a velocidade de adsorção

dos metais pelo adsorvente foi dependente da concentração dos íons no adsorvente e a concentração destes adsorvidos no equilíbrio.

Para explicar a relação entre a quantidade de corante adsorvida por unidade de massa de material adsorvente foram construídas isotermas por meio de modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich e estão descritos na Figura 4 e na Tabela 2.

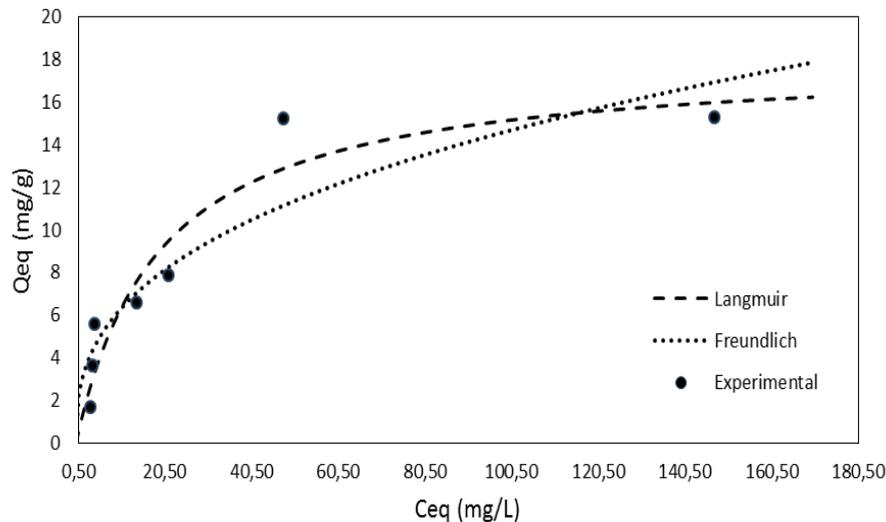


Figura 4: Ajustes dos dados experimentais nas isotermas de Langmuir e Freundlich para o corante azul reativo BF-5G.

Tabela 2: Dados das isotermas de adsorção para a remoção do corante azul reativo pela macrófita

LANGMUIR			FREUNDLICH		
q_{max} ($mg\ g^{-1}$)	K_L ($L\ mg^{-1}$)	R^2	$1/n$	K_f ($L\ mg^{-1}$)	R^2
49,296	0,247	0,976	0,334	11,739	0,941

A partir do valor do coeficiente de rendimento das isotermas de Langmuir (97,6%) e de Freundlich (94,1%) nota-se que o processo de adsorção teve melhor ajuste ao modelo proposto por Langmuir, atingindo capacidade máxima de adsorção de $15,26\ mg\ g^{-1}$.

A isoterma de Langmuir foi aplicada em muitos processos de adsorção com sucesso e vem sendo grandemente utilizado para descrever processos de adsorção de um soluto a partir de uma solução líquida (MUNAGAPATI; KIM, 2016).

Esse modelo supõe que a superfície do adsorvente possua sítios energéticos semelhantes e que cada adsorbato ocupe um único sítio, dessa forma, há a formação de uma monocamada de adsorbato na superfície do adsorvente (MCKAY, 1996).

Os parâmetros termodinâmicos são importantes para explicar a natureza da reação de adsorção, foram determinados a energia livre de Gibbs ΔG , a variação de entalpia ΔH° e de entropia ΔS° . Os valores obtidos encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3 - Parâmetros Termodinâmicos da adsorção do corante Reactive Blue 203 sobre *Pistia stratiotes*

TEMPERATURA (K)	Kb (mg L ⁻¹)	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (J mol ⁻¹)
303	0,057381	7,102724	-72,9947	-264,0602
308	0,042852	8,423025		
313	0,022714	9,743326		

Os valores de ΔG de 7,10, 8,42 e 9,74 kJ mol⁻¹ para as temperaturas de 30, 40 e 45 °C, respectivamente. Os valores de ΔS° e de ΔH° foram de -264,06 e -72,99 kJ.mol⁻¹ respectivamente. Os parâmetros termodinâmicos indicam que o processo é espontâneo e exotérmico e de natureza química, pois apresenta valores de ΔH compreendido entre 20,9 e 418,4 kJ.mol⁻¹ (ŞÖLENER et al., 2008), assim como valores negativos de ΔG e de ΔS . A formação de ligações químicas entre a superfície do adsorvente e o adsorvato ocorre com a redução da energia potencial de cada um deles.

Esse valor negativo da variação de entropia indica um aumento no grau de organização do sistema, associado à acomodação das partículas do adsorvato em camadas mais ordenadas na superfície do adsorvente.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A capacidade de adsorção da *Pistia stratiotes* para o corante Azul Reativo BF-5G foi de 15,26 mg g⁻¹ em um intervalo de tempo de 120 minutos de contato, o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor obteve ajuste linear assim como uma capacidade de adsorção calculada muito próxima ao valor experimental. O modelo matemático proposto por Langmuir teve melhor ajuste ao processo proposto. Os parâmetros termodinâmicos indicam que o processo é espontâneo e exotérmico e de natureza química.

A *P. stratiotes* se mostrou eficiente para remoção de corante reativo sintético em meio aquoso, possui uma rápida remoção o que demonstra que a biomassa possui boa afinidade com o corante em estudo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ASGHER, M., AZIM, N., BHATTI, H.N. *Decolorization of practical textile industry effluents by white rot fungus Coriolus versicolor IBL-04. Biochemical Engineering Journal*, v. 47, p.61–65, Dez. 2009.
2. CARVALHO, D. S. de. Estudo da dessorção seletiva do corante reativo em carvão ativado. Maringá, 2013. Dissertação de mestrado–Departamento de Engenharia Química–Universidade Estadual de Maringá, 2013.
3. HAQUE, M., SMITH, W.T., WONG, D.K.Y. *Conducting polypyrrole films as a potential tool for electrochemical treatment of azo dyes in textile wastewaters. Journal Hazard Materials*, v. 283, p.164–170, Jul. 2015.
4. HARRELKAs, F., AZIZI, A., YAACOUBI, A., BENHAMMOU, A., PONS, M.N. *Treatment of textile dye effluents using coagulation – flocculation coupled with membrane processes or adsorption on powdered activated carbon. Desalination*, v. 235, n. 1-3, p.330–339, Jan. 2009.
5. KUNZ, A., PERALTA-ZAMORA, P., MORAES, S.G.D., DURÁN, N. *Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. Revista Química Nova*, v. 25, n. 1, p.78-82, Jan/Fev. 2001.
6. MA, L., ZHUO, R., LIU, H., YU, D., JIANG, M., et al. *Efficient decolorization and detoxification of the sulfonated azo dye Reactive Orange 16 and simulated textile wastewater containing Reactive Orange 16 by the white-rot fungus Ganoderma sp . En3 isolated from the forest of Tzu-chin Mountain in China. Biochemical Engineering Journal*, v. 82, p.1–9, Jan. 2014.
7. MCKAY, G. *Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters*. New York: CRC Press, Inc., 1996.
8. MUNAGAPATI, V.B., KIM, D. *Adsorption of anionic azo dye Congo Red from aqueous solution by Cationic Modified Orange Peel Powder. Journal of Molecular Liquids*, v. 220, p. 540-548, Aug. 2016.
9. ŞÖLENER, M., TUNALI, S., ÖZCAN, A. S., ÖZCAN, A., GEDIKBAY, T. *Adsorption characteristics of lead(II) ions onto the clay/poly(methoxyethyl)acrylamide (PMEA) composite from aqueous solutions. Desalination*, v. 223, n. 1, p. 308–322, Mar. 2008.

10. SPINELLI, V.A., LARANJEIRA, M.C.M., FÁVERE, V.T., KIMURA, I.Y. *Cinética e Equilíbrio de Adsorção dos Oxiânions Cr (VI), Mo(VI) e Se (VI) pelo Sal de Amônio Quaternário de Quitosana. Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 15, n 3, p. 218-223, Jul./Set. 2005.
11. YAGUB, M.T., SEN, T.K., AFROZE, S., ANG, H.M. *Dye and its Removal from aqueous solution by Adsorption: A review. Advances in Colloid and Interface Science*, v. 209, p.172–184, Jul. 2014.
12. YANG, C., LI, L., SHI, L., LONG, C., LI, A. *Advanced treatment of textile dyeing secondary effluent using magnetic anion exchange resin and its effect on organic fouling in subsequent RO membrane. Journal Hazard Materials*, v. 284, p. 50–57, Mar. 2015.
13. ZHAO, B., XIAO, W., SHANG, Y., ZHU, H. HAN, R. *Adsorption of light green anionic dye using cationic surfactant-modified peanut husk in batch mode. Arabian Journal of Chemistry*. In Press, Corrected Proof, 2014.