



REMOÇÃO DO AZUL DE METILENO EM ADSORVENTES ORIUNDOS DE RESÍDUOS DE COCO, DE MILHO E DE CAMARÃO

I. A. V. B. Souza¹; T. P. B. Silva¹; A. K. S. Abud²

1- Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal de Sergipe
Cidade Universitária Prof. José Aloísio de Campos - Av. Marechal Rondon, s/n – CEP: 49.100-000 – Jardim Rosa Elze, São Cristóvão – SE – Brasil
Telefone: (79) 2105-6903 – Fax: (79) 2105-6903 – Email: iann_souza@hotmail.com
2- Departamento de Tecnologia de Alimentos - Universidade Federal de Sergipe

RESUMO: Atualmente, com a pauta emergente das questões ambientais, tornam-se cada vez mais urgentes pesquisas que auxiliem a redução de impactos ambientais. Neste sentido, é extremamente necessário o tratamento dos efluentes industriais, assim como a intensificação de pesquisas no reaproveitamento de subprodutos agroindustriais, a exemplo de seu uso como bioadsorventes, onde dentre as suas funções está a remoção de corantes. Este trabalho avalia a palha e o sabugo de milho, a fibra de coco verde e a casca de camarão na remoção de azul de metileno. Os resíduos de milho e a fibra da casca de coco apresentaram remoções acima de 95%, atingido o equilíbrio em 10 min. Seguindo o modelo de isoterma de Langmuir, as capacidades máxima de adsorção para a palha de milho e fibra da casca de coco foram, respectivamente, 68,97 mg/g e 68,03 mg/g, e o fator de separação (R_L) indicou um processo de adsorção favorável em ambos os resíduos, sendo a palha de milho o que apresentou melhor ajuste.

PALAVRAS-CHAVE: reaproveitamento; bioadsorção; corante.

ABSTRACT: Nowadays, with the emerging list of environmental issues, become increasingly urgent research to assist the reduction of environmental impacts. In this sense, it is extremely necessary the treatment of industrial wastewater, as well as intensifying research on the recycling of agroindustrial byproducts, such the use as biosorbents, where among its functions is the removal of dyes. This study evaluates the corn straw and cob, green coconut fiber and shrimp shells in the removal of methylene blue. The corn fiber residue and coconut husk had removals of more than 95%, reached equilibrium in 10 min. Following the isotherm model of Langmuir, the maximum adsorption capacities for corn husk and fiber of coconut shell were, respectively, 68.97 mg/g and 68.03 mg/g, and the separation factor (R_L) indicated a favorable adsorption process in both residues, where corn straw presented the best fit.

KEYWORDS: reuse; biosorption; dye.

1. INTRODUÇÃO

A presença de corantes nos efluentes é uma das principais preocupações ambientais devido aos seus efeitos adversos causados em muitas formas de vida. A descarga de corantes no ambiente é uma questão de preocupação, tanto por razões estéticas

quanto toxicológicas. Indústrias como a têxtil, de couro, de papel, de plásticos, entre outras, usam corantes a fim de colorir seus produtos, consumindo substanciais volumes de água (Rafatullah *et al.*, 2010).

A indústria têxtil é uma das maiores geradoras de efluentes líquidos devido à grande



quantidade de água utilizada nos processos de acabamento. Os efluentes provenientes destas indústrias são complexos, contendo uma ampla variedade de corantes e outros produtos, tais como dispersantes, ácidos, bases, sais, detergentes, umectantes, oxidantes, entre outros. O efluente líquido final provém de águas de processo, águas de lavagem e águas de resfriamento. As águas de lavagem representam 60 a 70% do total do consumo de água. Em geral, os efluentes têxteis são altamente coloridos, com altas demandas químicas e biológicas de oxigênio, alta condutividade e pH normalmente alcalino (Peruzzo *et al.*, 2004).

O azul de metileno é um corante comumente empregado na produção de papel e de outros materiais (poliésteres e nylons), além da pigmentação de algodão, madeira e seda (Deng *et al.*, 2011). De propriedades catiônicas, possui alta reatividade e capacidade de reagir com qualquer substrato, tornando-se um resíduo difícil de tratar (Poggere *et al.*, 2011).

Materiais lignocelulósicos, os resíduos agrícolas enquadram-se nos critérios para produção de adsorventes de baixo custo, uma vez que são ricos em carbono, estão prontamente disponíveis e são passíveis de serem convertidos em carvão ativado. Tais resíduos vêm sendo descartados como rejeitos por apresentarem valor econômico de beneficiamento maior que o custo de transporte, coleta e tratamento (Tsai *et al.*, 2001).

A biossorção, uso de biomassa em processos adsorptivos, possui como vantagens o baixo custo, elevada eficiência e agregação de valor a um resíduo (Volesky, 2007; Sud *et al.*, 2008). O seu emprego na produção de carvões ativados a partir de resíduos como sementes de frutas, bagaço de cana-de-açúcar, restos de couro, pneus etc., tem sido avaliado por muitos pesquisadores. Por ser um material carbonáceo e poroso, preparado pela carbonização e ativação de substâncias orgânicas, principalmente de origem vegetal, são extensivamente empregados na adsorção de poluentes em fases gasosas e líquidas, como suporte para catalisadores, na purificação de vários compostos e no tratamento de efluentes (Brum *et al.*, 2008). Em países menos desenvolvidos, nos quais a utilização de carvão ativado é dificultada pelos altos custos, o uso de resíduos tem sido

bastante estudado no lugar dos materiais comerciais, com vantagens econômicas para a produção de adsorventes ou carvão ativado.

O cenário apresentado mostra a importância dos processos biotecnológicos na obtenção de produtos de valor agregado a partir de resíduos agroindustriais, onde além de evitar o descarte desordenado de resíduos, busca-se o adequado respeito ao meio ambiente, representado pelo aprimoramento de processos. Em função disto, o trabalho buscou a produção de biossorvente e carvão ativado a partir de resíduos da agroindústria alimentar, agregando valor ao resíduo e reduzindo o impacto ambiental causado pelo descarte dos mesmos sem qualquer tratamento.

Foram estudados os resíduos do milho, palha e sabugo, as fibras da casca de coco verde e as cascas de camarão, encolhendo-se 2 destes resíduos para estudos de isoterma de adsorção.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Obtenção, tratamento e caracterização dos resíduos

Os resíduos (casca de coco verde, palha e sabugo de milho e casca de camarão) foram lavados com água e sanitizados com 100 ppm de hipoclorito de sódio por 15 min. Após sanitização, os resíduos foram dispostos em bandejas do desidratador Pardal a 50 °C, até se obter o peso constante de uma determinada quantidade de amostra. Após a secagem, os resíduos foram triturados, peneirados e armazenados em recipientes plásticos herméticos à temperatura ambiente. Para a casca de coco, houve a separação da fibra e do pó, sendo utilizadas neste trabalho as fibras da casca de coco verde.

2.2 Adsorção

Para os ensaios de biossorção, utilizou-se a solução corante 100 ppm e 1% ($m_{\text{adsorvente}}/V_{\text{efluente}}$) de biomassa. Conduziram-se os experimentos em frascos de vidro de 100 mL, em agitador a 150 rpm e temperatura ambiente. As coletas foram realizadas em intervalos de tempo previamente selecionados, sendo as amostras filtradas e submetidas à medida de absorbância. Para o cálculo de concentração do corante (C , mg/L), percentual de remoção de corante e capacidade de



adsorção (q_t , mg/g), utilizaram-se as Equações 1 a 3, respectivamente, sendo F_c o fator da curva padrão, construída com soluções de corante de concentração conhecida e absorbâncias lidas em espectrofotômetro a 665 nm, onde C_t (mg/L) é a concentração do azul de metileno na fase líquida em qualquer tempo, C_0 (mg/L) é a concentração inicial da solução, V (L) é o volume da solução e W (g) é a massa do agente adsorvente (resíduo).

$$C = Abs.F_c.D \quad (1)$$

$$\% \text{ Remoção} = \frac{(C_t - C_0)}{C_0} \cdot 100 \quad (2)$$

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{W} \quad (3)$$

Foram selecionados 2 resíduos para estudos da isoterma de adsorção do corante azul de metileno, variando-se a concentração inicial da solução corante (100 a 450 mg/L). De acordo com Silva *et al.* (2010), a obtenção dos dados de equilíbrio e a descrição através de modelos matemáticos indicam como será efetivamente o processo, estimando a quantidade máxima de soluto que o adsorvente adsorverá (q_{max}) e dando informações que indicam se o adsorvente pode ser economicamente viável para a purificação de um efluente.

Os principais modelos utilizados são o de Langmuir e de Freundlich, apresentados nas Equações 4 e 5, respectivamente.

$$q_e = \frac{q_{max} k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (4)$$

$$q_e = k_F C_e^{1/n_F} \quad (5)$$

onde q_{max} é a quantidade máxima de cobertura em monocamada (mg/g), k_L é a constante da isoterma de Langmuir (L/mg), C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L), k_F é a constante da isoterma de Freundlich (mg/L)(L/g) $^{1/n}$, $1/n$ é o fator

de heterogeneidade e q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg/g).

O modelo de Langmuir assume que a adsorção ocorre em monocamada, ou seja, cada sítio pode acomodar somente uma entidade adsorvativa (Langmuir, 1918).

Segundo Hall *et al.* (1966), a característica essencial da isoterma de Langmuir pode ser expressa pela constante adimensional R_L , denominada de fator de separação e calculado pela Equação 6, que permite prever a forma da isoterma de adsorção, indicando se a adsorção é favorável ou desfavorável.

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L C_0} \quad (6)$$

Crini *et al.* (2008) estabeleceram que valores de $R_L > 1$ indicam que o processo é desfavorável, $R_L = 1$ a isoterma é linear, $0 < R_L < 1$ indica um processo de adsorção favorável e $R_L = 0$ indica um processo irreversível.

A isoterma de Freundlich (Freundlich, 1907), por sua vez, é uma equação empírica baseada na adsorção em multicamada, com distribuição não uniforme de calor (El Haddad *et al.*, 2014).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para avaliar o desempenho de cada resíduo quanto à capacidade de adsorção, foram efetivados testes de contato de solução corante de azul de metileno na concentração de 100 ppm. Os perfis de concentração de corante, quantidade de corante azul de metileno removida e capacidade adsorvativa do resíduo, são apresentados nas Figuras 1, 2 e 3, respectivamente.

Os resíduos de milho e a fibra da casca de coco apresentaram equilíbrio de adsorção em 10 min. Estas rápidas cinéticas caracterizam um processo de adsorção física, semelhante ao observado por Rocha *et al.* (2012) e Hameed (2008), também utilizando a fibra do coco verde como adsorvente.

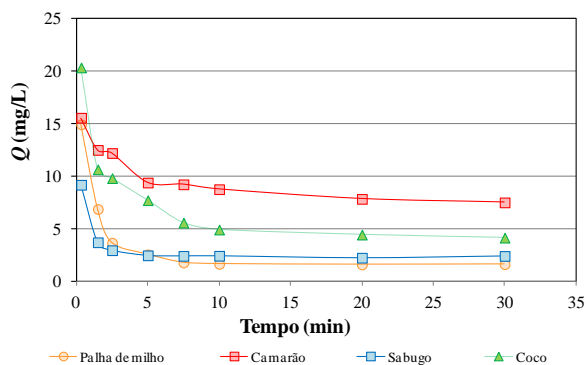


Figura 1. Concentração do corante ao longo do processo de adsorção.

Na capacidade de remoção do corante, observou-se que os resíduos de milho chegaram a remover 98 % da solução corante já nos primeiros 10 min de contato do resíduo com o azul de metileno, enquanto a casca de coco foi capaz de remover mais de 95 % e a casca de camarão atingiu 92,5 %. Salienta-se que, no resíduo de camarão, 30 min não foi tempo suficiente para atingir a estabilidade de remoção do corante, devendo novos estudos serem realizados para verificar o tempo de equilíbrio na remoção do corante por este resíduo.

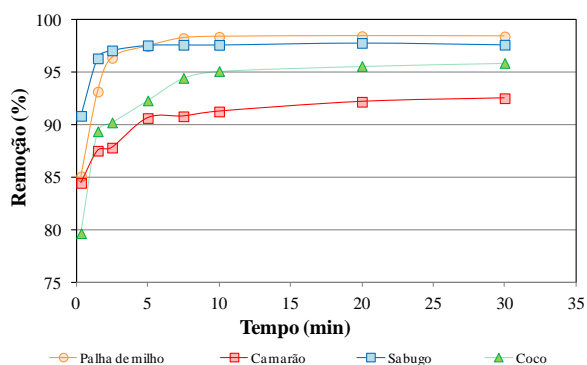


Figura 2. Percentual de azul de metileno removido ao longo do tempo.

Os resíduos de milho, corroborando com o percentual de remoção do corante, apresentaram maiores capacidades adsorptivas, atingindo 10 mg/g, ou seja, cada 10 mg do corante conseguem ser removidos por 1 g do resíduo. A fibra da casca de coco e a casca de camarão apresentaram capacidade adsorptiva máxima de 9,2 mg/g.

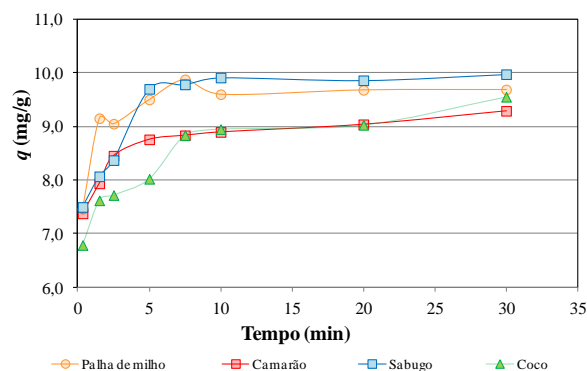


Figura 3. Capacidade adsorptiva ao longo do tempo.

As Figuras 4 a 7 apresentam a escala de cores dos filtrados adsorvidos, permitindo visualizar a atuação dos biossorventes na remoção do corante.



Figura 4. Visualização das amostras de palha de milho adsorvidas pelo corante ao longo do tempo.



Figura 5. Visualização das amostras de sabugo de milho adsorvidas pelo corante ao longo do tempo.

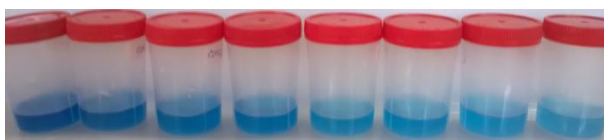


Figura 6. Visualização das amostras de fibra da casca de coco adsorvidas pelo corante ao longo do tempo.



Figura 7. Visualização das amostras de casca de camarão adsorvidas pelo corante ao longo do tempo.



Notou-se, nos resíduos de milho, a mudança da coloração azul para um tom levemente esverdeado, indicativo a alta remoção do corante, enquanto a fibra da casca de coco e a casca de camarão mantiveram a cor azul, porém numa escala decrescente.

Foram selecionados os resíduos de palha de milho e fibra da casca de coco para a avaliação das isotermas de adsorção, as quais expressam a relação entre a concentração de equilíbrio em solução (C_e) em função da quantidade de corante retido no adsorvente (q_e), a uma temperatura constante. Os dados obtidos nos modelos de isotermas de adsorção encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich ajustados aos dados experimentais.

Isotermas	Palha de milho	Fibra da casca de coco
Langmuir	$q_{max} = 55,56 \text{ mg/g}$	$q_{max} = 51,55 \text{ mg/g}$
	$k_L = 0,117 \text{ L/g}$	$k_L = 0,068 \text{ L/g}$
	$R^2 = 0,9982$	$R^2 = 0,971$
	$R_L = 0,069$	$R_L = 0,130$
Freundlich	$1/n_F = 2,040$	$1/n_F = 1,961$
	$k_F = 8,351 \text{ mg/g}$	$k_F = 5,848 \text{ mg/g}$
	$R^2 = 0,9714$	$R^2 = 0,971$

Os ajustes com a fibra da casca de coco apresentaram coeficientes de determinação inferiores a 70%, sendo considerado não satisfatório, provavelmente pela adsorção não seguir as premissas do modelo de Langmuir como monocamada de adsorção. Na palha de milho, por sua vez, foram obtidas boas correlações.

O fator de separação (R_L), calculado com o parâmetro do modelo de Langmuir, indica que ambos os processos de adsorção são favoráveis ($0 < R_L < 1$).

A capacidade máxima de adsorção da fibra da casca de coco encontrada neste trabalho (68,97 mg/g) é superior aos resultados obtidos por Rocha *et al.* (2012), que encontraram 21,9 mg/g em mesocarpo do coco verde, mas inferior ao observado por Low e Lee (1990), que chegaram a capacidade máxima de 99 mg/g na casca de coco. Tais diferenças podem estar associadas a fatores do material adsorvente, como superfície específica disponível ao processo de adsorção, bem como à porosidade.

Para a palha de milho, Honorato *et al.* (2015) obtiveram a capacidade máxima de adsorção de 102,8 mg/g, seguindo o modelo de isoterma de Langmuir, um resultado 33% superior ao encontrado neste trabalho (68,97 mg/g).

4. CONCLUSÃO

Os resíduos de milho foram considerados os melhores adsorventes do corante azul de metileno. Nestes resíduos e na fibra da casca de coco verde a remoção máxima obtida foi superior a 95%, indicando a eficiência do processo.

Os resultados obtidos nas isotermas com a palha de milho tiveram ajustes eficientes, em especial no modelo de Langmuir, enquanto que a fibra de coco não apresentou resultados satisfatórios. Apesar disto, o fator de separação (R_L) indicou que ambos os processos de adsorção são favoráveis.

5. REFERÊNCIAS

- BRUM, S. S.; BIANCHI, M. L.; SILVA, V. L.; GONÇALVES, M.; GUERREIRO, M. C.; OLIVEIRA, L. C. A. *Quím. Nova*, v. 31, n. 5, p. 1048-1052, 2008.
- CRINI, G.; BADOT, P. M. *Prog. Polym. Sci.*, v. 33, p. 399-447, 2008.
- DENG, H.; LU, J.; LI, G.; ZHANG, G.; WANG, X. *Chem. Eng. J.*, v. 172, p. 326 – 334, 2011.
- EL HADDAD, M.; REGTI, A.; LAAMARI, M.R.; SLIMANI, R.; MAMOUNI, R.; EL ANTRI, S.; LAZAR, S. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, v. 45, p. 533-540, 2014.
- FREUNDLICH, H. Z. *Phys. Chem.*, v. 57, p. 385, 1907.
- HALL, K. R.; EAGLETON, L. C.; ACRIVOS, A.; VERMEULEN, T. *Ind. Eng. Chem. Fund.*, v. 5, p. 212-219, 1966.
- HAMEED, B. H.; MAHMOUND, D. K.; AHMAD, A. L. *Journal of Hazardous Materials*, v. 158, p. 65-72, 2008.
- HONORATO, A. C.; MACHADO, J. M.; CELANTE, G.; BORGES, W. G. P.; DRAGUNSKI, D. C.; CAETANO, J., *Rev. Brasil.*



Eng. Agríc. Amb., Campina Grande, v. 19, n. 7, p. 705-710, 2015.

LANGMUIR, I. *J. Am. Chem. Soc.*, v.40, p. 1361-1403, 1918.

LOW, K. S.; LEE, C. K. *Pertanika*, v. 13, n. 2, p. 221-228, 1990.

PERUZZO, L. C. ; SOUZA, S. M. A. G. U.; SOUZA, A. A. U. *EBA 2004*, Natal.

POGGERE, P. A.; DAVIS, R.; MONTANHER, S. F.; LOBO, V.S. *Azul de Metileno: Propriedades e tratamentos*. UFTPR, Toledo, 2011.

RAFATULLAH, M.; SULAIMAN, O.; HASHIM, R.; AHMAD, A. *Journal of Hazardous Materials*, v. 177, p. 70-80, 2010.

ROCHA, O. O. S.; NASCIMENTO, G. E.; CAMPOS, N. F.; SILVA, V. L.; DUARTE, M. M. M. B. *Quím. Nova*, v. 35, n. 7, São Paulo, 2012.

SILVA, E.A.; SCHIMMEL, D.; BARROS, M. A. S. D.; SANTOS, J. B. O.; FAGNANI, K. C. *Braz. J. Chem. Eng.*, v. 27, p. 289-298, 2010.

SUD, D.; MAHAJAN, G.; KAUR, M. P. *Bioresource Technol.*, v. 99, p. 6017-6027, 2008.

TSAI, W. T., CHANG, C. Y., WANG, S.Y., CHANG, C. F., CHIEN, S. F., SUN, H. F. *Bioresource Technol.*, v. 78, p. 203-208, 2001.

VOLESKY, B. Biosorption and me. *Water Res.*, v. 41, p. 4017-4029, 2007.