



CINÉTICA E EQUILÍBRIO DA ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO UTILIZANDO BAGAÇO DE CANA E FIBRA DE COCO COMO ADSORVENTES

B. VIGANÔ¹, I. A. GONTIJO¹ e S. C. DANTAS¹

¹ Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: sandra.dantas@uftm.edu.br

RESUMO – O azul de metileno é um corante empregado em larga escala industrialmente, em especial na indústria têxtil. Com o intuito de minimizar o impacto ambiental gerado pelo seu descarte, este trabalho teve como objetivo estudar a cinética e o equilíbrio de adsorção deste corante utilizando como materiais adsorventes fibra de coco e bagaço de cana de açúcar. Para cada um dos adsorventes, foram realizados dois tratamentos, sendo o primeiro com NaOH 0,1 M e o segundo com HCl 0,5 M, totalizando 6 tipos de adsorventes, visto que eles também foram utilizados *in natura*. Todos os testes foram realizados utilizando 300 mL de solução (nas concentrações de 5, 30, 50, 100 e 300 mg/L) para 3 g de fibra. Comparando os resultados obtidos pelas fibras com tratamento, com as que não sofreram nenhum tipo de alteração química (*in natura*), observou-se uma melhora de até 62% na eficiência de adsorção para o bagaço de cana tratado, e de até 28% para a fibra de coco tratada. Além disso, para todos os testes, os dados cinéticos foram melhores ajustados para o modelo de pseudo-segunda-ordem, enquanto os dados de equilíbrio se ajustaram para o modelo de Freundlich.

1. INTRODUÇÃO

Uma das principais formas de contaminação da água é através do lançamento indireto de corantes nos corpos d'água, que são utilizados em diversos processos industriais, sendo esta, uma grande fonte de poluição da água. A partir deste contexto ambiental, surge a necessidade do desenvolvimento de tecnologias para tratar de forma adequada este tipo de efluente. Um dos processos para a remoção do corante é a adsorção (Lavich, 2003).

O carvão ativado é um dos adsorventes mais usados no tratamento de efluentes através da adsorção, segundo Guilarduci *et al.* (2006), mas é notória sua inviabilidade devido ao alto valor agregado. Com isso, surgem estudos para minimizar o custo deste processo, utilizando subprodutos industriais ou resíduos orgânicos. Dentre as fibras mais comuns encontradas no Brasil, estão as fibras de coco, da bananeira, das palhas de arroz e trigo, e do bagaço de cana-de-açúcar. Para melhorar a atividade destes bioadsorventes, é comum o tratamento químico destes materiais com soluções de ácidos e/ou de bases (Albinante *et al.*, 2013).

Com isso, este trabalho teve como objetivo realizar o estudo da cinética e equilíbrio da adsorção do corante azul de metileno, utilizando como adsorventes o bagaço de cana de

açúcar e fibras de coco, sendo que ambos foram tratados quimicamente com ácido e com base.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Preparo dos Materiais Adsorventes

Com o intuito de padronizar e otimizar o estudo, após a coleta e limpeza, as fibras de coco e de bagaço de cana foram lavadas e colocadas na estufa durante 24 h a 70 °C. Em seguida, houve a moagem da biomassa, utilizando um moinho de facas. Por fim, cada um dos materiais foi peneirado, utilizando nos testes apenas a biomassa retida entre 16# e 60#, em ambos os casos.

Após o peneiramento, as fibras passaram por dois tratamentos distintos, sendo um a ativação básica, onde se colocou 1/3 do material previamente seco e moído em contato com NaOH 0,1 M durante 18 h (Furmanski *et al.*, 2012), sem agitação. Paralelamente, outro 1/3 do material passou pela ativação ácida, na qual a biomassa foi posta em contato com HCl 0,5 M, baseada na concentração utilizada por Silva e Oliveira (2012), nas mesmas condições. O 1/3 restante do bagaço de cana e da fibra de coco foram mantidas *in natura*. Posteriormente, as biomassas tratadas foram lavadas, e postas na estufa durante 24 h a 60 °C. Dessa forma, foram avaliadas como adsorventes duas biomassas, cada uma com três condições diferentes: Bagaço de cana *in natura* (BCI), com ativação ácida (BCA), com ativação básica (BCB) e fibra de coco *in natura* (FBI), com ativação ácida (FCA) e com ativação básica (FCB).

2.2 Cinética e Isotermas de Adsorção

Para realização dos testes, foram utilizadas cinco concentrações distintas de solução de azul de metileno, sendo elas de 5 mg/L, 30 mg/L, 50 mg/L, 100 mg/L e 300 mg/L. Em cada teste, foram retiradas alíquotas em diferentes intervalos de tempo. Considerou-se a concentração de equilíbrio a última medida de cada teste, onde já não havia mais variação da concentração da solução, que foi determinada com auxílio do espectrofotômetro, ajustado em 664 nm, assim como no estudo de Jorge *et al.* (2015).

Os modelos cinéticos utilizados foram os de pseudo-primeira ordem, de pseudo-segunda ordem e de difusão intrapartícula (Bertolini e Fungaro, 2011) e estão apresentados na Tabela 1. Para determinação dos parâmetros de cada um dos modelos foi feito o ajuste linear.

Tabela 1 – Modelos cinéticos de adsorção.

Pseudo-primeira-ordem	Pseudo-segunda-ordem	Difusão intrapartícula
$\log(q_e - q) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t$	$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	$qt = k_{dif} t^{1/2} + C$

O parâmetro k2 é usado para determinar a velocidade de adsorção: $h = k_2 q_e^2$ (1)

A eficiência de adsorção (R) e a quantidade de corante adsorvido (q) foram calculadas a partir da Equação 2 e da Equação 3, respectivamente.

$$R = 100 \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} \quad (2)$$

$$q = V \frac{(C_0 - C_f)}{M} \quad (3)$$

Já para o estudo de equilíbrio de adsorção, utilizando as concentrações de equilíbrio obtidas no final de cada experimento (q_e), foram comparados cinco modelos de isotermas de adsorção, de acordo com Colombo (2013), expostos na Tabela 2. Estes modelos passaram por um ajuste não linear.

Tabela 2 – Modelos de isotermas de adsorção.

Isoterma de Langmuir	Isoterma de Freundlich	Isoterma de Tóth	Isoterma de Radke-Praunsnitz	Isoterma de Sips
$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$q_e = K_F C_e^{1/n_F}$	$q_e = \frac{q_{\max} K_T C_e}{(1 + K_T C_e^{n_T})^{1/n_T}}$	$q_e = \frac{q_{\max} K_{RP} C_e}{(1 + K_{RP} C_e)^{n_{RP}}}$	$q_e = \frac{q_{\max} (K_S C_e)^{n_S}}{1 + (K_S C_e)^{n_S}}$

3. RESULTADOS

Para determinar as concentrações das amostras coletadas durante os testes, foi utilizada uma curva de calibração, que relaciona a leitura da absorbância (x) com sua respectiva concentração (y). A curva foi construída utilizando concentrações conhecidas de solução e a equação da reta resultante igual a $y=0,0742x+0,0208$, cujo coeficiente de determinação (r^2) foi de 0,9825.

3.1. Cinética de Adsorção

Para cada um dos trinta testes, os dados experimentais foram ajustados para determinação da cinética de adsorção. Dessa forma, obteve-se os parâmetros cinéticos de cada modelo para ambas as fibras, de coco e de bagaço de cana, de modo que, em todos os experimentos realizados o modelo de melhor ajuste, de acordo com a análise do valor de r^2 , foi o de pseudo-segunda-ordem. Sendo assim, os parâmetros cinéticos do bagaço de cana estão expostos na Tabela 3, enquanto da fibra de coco encontram-se na Tabela 4.

Tabela 3 – Parâmetros cinéticos de pseudo-segunda-ordem do bagaço de cana

	<i>In natura</i>			Ativação ácida			Ativação básica		
Conc.	k_2	h	r^2	k_2	h	r^2	k_2	h	r^2
5	2,4836	0,4088	0,9999	2,2568	0,4517	0,9999	2,1772	0,4603	1,0000
30	0,4288	2,4056	0,9999	0,4266	2,5820	0,9982	0,3507	2,8637	1,0000
50	0,2607	3,9231	0,9999	0,2528	4,1754	0,9997	0,2155	4,6707	1,0000
100	0,1711	6,2383	0,9989	0,1506	7,6805	0,9960	0,1052	9,5602	1,0000
300	0,1028	10,6952	0,9976	0,0753	15,6006	0,9931	0,0367	27,8552	0,9998



Tabela 4 – Parâmetros cinéticos de pseudo-segunda-ordem da fibra de coco

Conc.	<i>In natura</i>			Ativação ácida			Ativação básica		
	k_2	h	r^2	k_2	h	r^2	k_2	h	r^2
5	1,9710	0,5252	0,9997	1,4087	0,7297	0,9997	1,5440	0,6679	0,9997
30	0,4551	2,2297	0,9996	0,3849	2,7337	0,9994	0,3803	2,7226	0,9998
50	0,3173	3,9761	0,9997	0,2573	4,3898	0,9901	0,2377	4,3066	0,9999
100	0,1335	7,8003	0,9999	0,1153	9,2764	0,9993	0,1110	9,3633	0,9998
300	0,0430	24,4499	0,9996	0,0440	24,8139	0,9987	0,0385	27,1003	0,9997

A partir dos dados obtidos experimentalmente, foi possível observar que a velocidade inicial de adsorção (h) aumenta proporcionalmente à concentração da solução. Isso se deve ao fato de uma solução mais concentrada apresentar maior quantidade de moléculas de corante disponíveis para serem aderidas à superfície do sólido. Além disso, notou-se que os tratamentos dos materiais adsorventes apresentaram resultados positivos, assim como no estudo realizado por Furmanski *et al.* (2012), uma vez que para ambas as fibras a velocidade inicial de adsorção foi maior no material previamente tratado do que naqueles *in natura*.

Através da eficiência de adsorção, Tabela 5, observou-se que o bagaço de cana tratado apresentou uma melhora mais acentuada do que a fibra de coco sob as mesmas condições. Isso possivelmente ocorreu por causa das diferentes composições das duas fibras utilizadas, de modo que quanto maior for a porcentagem de celulose em sua composição, maior será a sua capacidade de adsorção, visto que a possibilidade de interação entre os grupos funcionais da celulose e do azul de metileno são maiores (Furmanski *et al.*, 2012).

Tabela 5 – Eficiência de adsorção (R)

	5 mg/L	30 mg/L	50 mg/L	100 mg/L	300 mg/L
BCI	88,2181	81,4516	82,1331	62,0760	36,2029
BCA	97,3036	84,6033	86,0420	73,4067	51,0675
BCB	100,0000	98,2759	98,5677	97,9883	97,7799
FCI	68,6134	76,1216	75,5465	80,1495	84,6036
FCA	95,6646	91,6481	88,1443	92,8141	84,2688
FCB	87,4239	92,0189	90,8479	95,0597	94,1862

3.2 Isotermas de Adsorção

Associando os parâmetros de concentração da solução e quantidade de soluto adsorvida, ambos no equilíbrio, foram obtidas as isotermas de adsorção, seguindo os modelos apresentados anteriormente e realizado o ajuste não linear. Os parâmetros resultantes do ajuste não linear podem ser observados nas Tabelas 6 e 7.

A partir da análise do R^2 dos ajustes realizados para o bagaço de cana *in natura*, o melhor modelo seria o de Radke-Praunsnitz. Porém, seus parâmetros apresentaram desvios padrão elevados, indicando que houve uma grande dispersão dos dados. Portanto, observando juntamente ao desvio padrão, notou-se que o melhor modelo neste caso foi o de Freundlich, já que os parâmetros apresentaram uma variação razoável.

Tabela 6 – Parâmetros das isotermas para o bagaço de cana

Modelo (i)	Tratamento	$q_{\text{máx}}$	Desvio padrão	K_i	Desvio padrão	n_i	Desvio padrão	r^2
Langmuir	<i>In natura</i>	10,9712	1,0095	0,0472	0,0139	-	-	0,9617
	Ácido	17,3189	1,4818	0,0328	0,0079	-	-	0,9789
	Básico	129,6238	49,5778	0,0430	0,0204	-	-	0,9958
Freundlich	<i>In natura</i>	-	-	1,4656	0,2843	2,6520	0,2989	0,9709
	Ácido	-	-	1,5850	0,1963	2,2267	0,1381	0,9922
	Básico	-	-	5,5414	0,3479	1,1451	0,0484	0,9973
Tóth	<i>In natura</i>	5,9876	6,3410	0,4811	0,4481	0,3556	0,2536	0,9830
	Ácido	15,1021	42,5017	0,5581	0,4718	0,2264	0,2324	0,9925
	Básico	1,8292E ⁷	2,8811E ¹⁰	0,1410	0,4108	0,0252	3,4365	0,9960
Radke-Praunsnitz	<i>In natura</i>	3,3826	2,0314	0,2924	0,3138	0,7187	0,0790	0,9873
	Ácido	3,4911	2,8536	0,3194	0,4229	0,6223	0,0851	0,9922
	Básico	0,1937	15,4985	46,9090	4,2665E ³	0,1279	0,1264	0,9970
Sips	<i>In natura</i>	15,9157	6,3969	0,0137	0,0196	0,6241	0,1887	0,9797
	Ácido	33,9282	23,0316	0,0043	0,0090	0,6003	0,1493	0,9926
	Básico	6,4001E ³	7,0426E ⁷	2,2367E ⁻⁵	0,0282	0,8736	0,2303	0,9960

Tabela 7 – Parâmetros das isotermas para a fibra de coco

Modelo (i)	Tratamento	$q_{\text{máx}}$	Desvio padrão	K_i	Desvio padrão	n_i	Desvio padrão	r^2
Langmuir	<i>In natura</i>	2,9562E ⁴	6,0495E ⁶	1,7234E ⁻⁵	1,3144E ⁻⁶	-	-	0,9592
	Ácido	41,3602	8,1326	0,0305	0,0118	-	-	0,9744
	Básico	3,1013E ⁴	9,3468E ⁶	5,1462E ⁻⁵	0,0155	-	-	0,9663
Freundlich	<i>In natura</i>	-	-	0,1313	0,0138	0,7248	0,0153	0,9993
	Ácido	-	-	1,8207	0,5671	1,4737	0,1912	0,9686
	Básico	-	-	1,2360	0,4516	0,9107	0,1148	0,9720
Tóth	<i>In natura</i>	266,7928	6,2444E ⁶	0,0039	2,2254	0,0055	183,3319	0,9166
	Ácido	3,1380E ⁴	6,8224E ⁶	3,4540E ⁻⁵	0,0075	3,2947	72,5383	0,9661
	Básico	7,5843E ³	4,3771E ⁷	2,0766E ⁻⁴	1,3255	0,0322	3,1456E ³	0,9481
Radke-Praunsnitz	<i>In natura</i>	0,9889	2,8209	0,1949	0,4517	-0,4664	0,1989	0,9992
	Ácido	5,3950E ³	9,2495E ⁶	2,2232E ⁻⁴	0,3814	82,8156	1,4197E ⁵	0,9630
	Básico	0,0019	21,8474	364,6839	3,8192E ⁶	-0,0981	0,4604	0,9580
Sips	<i>In natura</i>	1,6357E ⁴	1,7381E ⁶	2,0310E ⁻⁴	0,0248	1,3799	0,1823	0,9990
	Ácido	26,3011	6,6446	0,0858	0,0546	1,6775	1,0723	0,9666
	Básico	33,7048	20,2744	0,1151	0,1020	2,0702	1,5479	0,9660

Ao realizar o mesmo estudo para os outros testes, é possível perceber que em todos os casos o modelo de Freundlich foi o que se ajustou melhor. De acordo com Tonucci (2014), para o modelo de Freundlich, K_F indica a capacidade de adsorção do adsorvente. Dito isso, observou-se que o bagaço de cana com tratamento básico apresentou capacidade de adsorção aproximadamente cinco vezes maior do que as outras variações dos adsorventes, indicando esta fibra com este tratamento, como uma possibilidade de otimizar processos de adsorção em larga escala. Analisando ainda o parâmetro K_F , notou-se que a fibra de coco *in natura* apresentou o pior desempenho. O bagaço de cana *in natura* e com tratamento ácido e a fibra de coco com tratamento ácido e básico mostraram resultados semelhantes.

4. CONCLUSÃO

Através deste trabalho foi possível concluir que, independentemente da fibra utilizada, o sistema apresentou um comportamento de pseudo-segunda-ordem para todos os testes. Além disso, notou-se que a velocidade inicial de adsorção aumenta proporcionalmente à concentração de adsorvato em solução.

As isotermas de equilíbrio se ajustaram ao mesmo modelo, de Freundlich, uma vez que os outros quatro testados tiveram seus parâmetros com variância elevada, indicando a inconsistência destes. Pela análise da constante de Freundlich foi possível perceber uma significância dos resultados alcançados com o bagaço de cana tratado com solução básica (NaOH), sendo então esta fibra a mais indicada a ser aplicado em larga escala, uma vez que sua capacidade de adsorção foi cerca de 5 vezes maior, quando comparado às outras fibras utilizadas. Isso não descarta o uso dos outros tratamentos, pois estes também apresentaram viabilidade, aumentando a eficiência de adsorção.

6. REFERÊNCIAS

- ALBINANTE, S. R.; PACHECO, E. B. A. V.; VISCONTE, L. L. Y. Revisão dos tratamentos químicos da fibra natural para mistura com poliolefinas. *Química nova*, v. 36, n. 1, p. 114-122, 2013.
- BERTOLINI, T. C. R.; FUNGARO, D. A. Estudos de Equilíbrio e Modelagem Cinética da Adsorção do Corante Cristal Violeta sobre Zeólitas de Cinzas Leve e Pesada de Carvão. In: *3rd International Workshop: Advances in Cleaner Production*. São Paulo, 2011.
- COLOMBO, A. Biossorção dos íons cádmio e chumbo pela casca de soja. *Tese de mestrado em Engenharia Química*, Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Toledo, 2013.
- FURMANSKI, L. M.; COSTA, P. D.; DOMINGUINI, L. Estudo da cinética de adsorção de azul de metileno por resíduos fibrosos de bananeira. *Conference Paper*, 2012.
- GUILARDUCI, V. V. S. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. *Química nova*, v. 29, n. 6, p. 1226-1232, 2006.
- JORGE, I. R.; TAVARES, F.P.; SANTOS, K. G. Remoção do corante azul de metileno no tratamento de efluentes por adsorção em bagaço de cana de açúcar. *XXXVII ENEMP*, 2015.
- LAVICH, R. R. Simulação de uma coluna de adsorção em leito fixo para a remoção de poluentes de gás e petróleo. *Monografia final*, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2003.
- SILVA, W. L. L.; OLIVEIRA, S. P. Modificação das características de adsorção do bagaço de cana para remoção do azul de metileno de soluções aquosas. *Scientia Plena*, v. 8, n. 9, 2012.
- TONUCCI, M. C. Adsorção de diclofenaco, estradiol e sulfametoxazol em carvões ativados e nanotubos de carbono: estudos cinéticos e termodinâmicos. *Tese de mestrado em Engenharia Ambiental*, Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, 2014.