

APROVEITAMENTO DA MACRÓFITA *SALVINIA SP.* E DO PALITO DE ERVA-MATE COMO MATERIAIS ADSORVENTES DE CORANTE

G. H. F. SANTOS¹, A. N. MÓDENES², A. P. OLIVEIRA², I. G. O. BEZERRA², M. E. BRAGIÃO² e A. R. TASCHIN²

¹Universidade Estadual de Maringá (UEM), Departamento de Engenharia Química;

²Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE) - Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: ghfidelis@hotmail.com

RESUMO – O objetivo deste trabalho foi investigar a remoção do corante azul de metileno utilizando a macrófita *Salvinia sp.* e o palito de erva-mate. Para cada bioissorvente estudado foram realizados o estudo da cinética de adsorção e do equilíbrio de adsorção a partir de experimentos em sistema batelada, misturando 0,5 g de biomassa em 50 mL de solução de corante com pH 5, temperatura controlada em 30 °C e agitação de 100 rpm. O tempo de equilíbrio para ambos bioissorventes foi de 120 minutos. O modelo cinético de pseudo-primeira ordem descreveu melhor a bioissorção utilizando a *Salvinia sp.* (R^2 0,988), enquanto que o modelo de pseudo-segunda ordem ajustou-se melhor para o palito de erva-mate (R^2 = 0,985). Os dados de equilíbrio foram modelados pelas isotermas de Langmuir e de Freundlich, obtendo-se uma capacidade máxima de adsorção de 175,5 e 11,9 mg g⁻¹ para a *Salvinia sp.* e palito de erva-mate, respectivamente.

1. INTRODUÇÃO

Muitos processos industriais utilizam corantes químicos sintéticos para diversas finalidades, como no tingimento de tecidos, na fabricação de celulose, no tratamento de couro, nas impressões entre outros (Tahir *et al.*, 2008). Normalmente, as soluções contendo corantes são descartadas como efluentes, e a presença destes compostos no sistema aquático, mesmo em baixas concentrações, é prejudicial à vida aquática, pode causar distúrbios à saúde do homem, além de causar alterações visíveis na coloração do ambiente receptor (Abdallah e Taha, 2012).

Existem diferentes métodos para o tratamento de efluentes contendo corantes, como oxidação química, coagulação, floculação, filtração por membranas, troca iônica, adsorção (Annadurai *et al.*, 2008). O processo da bioissorção, que emprega adsorventes de origem natural, surge como uma tecnologia promissora e em atual expansão em sua aplicação no tratamento e polimento final de efluentes contendo corantes (Robinson *et al.*, 2002; Banat *et al.*, 2003). Esta tecnologia possui vantagens como alta seletividade e eficiência, além do baixo custo do bioissorvente (Rafatullah *et al.*, 2010). Entre os bioissorventes utilizados para remoção de corantes, diferentes espécies de macrófitas e resíduos orgânicos têm sido investigados.

Portanto, este trabalho teve como objetivo avaliar a bioadsorção do corante comercial Azul de Metileno em solução aquosa através do processo de bioadsorção usando como adsorventes a macrófita aquática *Salvinia sp.* seca e palito de erva-mate. Foi investigada a remoção do corante por meio de testes cinéticos e de equilíbrio. Para medidas das concentrações das soluções de corante foi utilizada a técnica de Espectroscopia UV-VIS.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

A macrófita aquática *Salvinia sp.* foi coletada em tanques de peixes no Centro de Pesquisas Avançadas em Aqüicultura – CPAA, na cidade de Toledo-PR. Em seguida a biomassa foi lavada com água destilada e seca em estufa à temperatura de 60°C durante 24 horas. Os palitos de erva-mate foram coletados em uma indústria ervateira da região, lavados sucessivas vezes com água destilada e, secos à temperatura ambiente em local arejado. A biomassa da macrófita morta (folhas e raízes) foi utilizada inteira nos experimentos de bioadsorção, com uma granulometria variando de 9,5 a 1,4 mm. Os palitos de erva-mate utilizados nos ensaios experimentais apresentavam uma faixa de granulometria entre 2,8 a 1,4 mm. A solução sintética do corante catiônico Azul de Metileno ($C_{16}H_{18}N_3SCl$) foi preparada pela dissolução de 1,0008 g do corante em 1 L de água destilada, a fim de se obter uma solução estoque com concentração de 1000 mg L⁻¹. As soluções de trabalho foram obtidas a partir da diluição da solução estoque do corante.

2.2. Procedimento Experimental

Para avaliação do tempo de contato necessário entre o material bioadsorvente e a solução para se atingir o equilíbrio, foi realizado o teste cinético para ambos os biomateriais. Para cada bioadsorvente estudado adicionou-se 0,5 g de biomassa em 50 mL de solução de corante (200 mg L⁻¹) em pH 5. Os ensaios foram realizados em duplicata com a temperatura controlada em 30 °C, sob agitação constante de 100 rpm, em intervalos de tempo de 5, 10, 15, 20, 30, 60, 120, 240, 360, 460, 1440 e 2880 minutos. Para representar a cinética de remoção do corante utilizando a *Salvinia sp.* e o palito de erva-mate, foram utilizados os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem disponíveis na literatura.

Com o objetivo de determinar a capacidade de adsorção de corante pelos materiais bioadsorventes, fez-se também o estudo do equilíbrio pela construção das isotermas de adsorção. Os experimentos em batelada foram realizados variando-se a concentração inicial da solução de corante, sendo as concentrações testadas de 75, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 500 e 600 mg.L⁻¹, para 0,1 g de biomassa. Os testes foram realizados com pH da solução em 5, sob agitação de 100 rpm em um “shaker” durante 24 horas com a temperatura controlada em 30 °C. Ao final de cada ensaio, a fase líquida foi separada do bioadsorvente por meio de filtração à vácuo. Os dados de equilíbrio de sistemas em batelada podem ser representados pelos modelos de isotermas de adsorção. Neste estudo foram empregados os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich. A determinação da concentração dos corantes nas amostras foi realizada por espectroscopia no ultravioleta visível no comprimento de onda de 664,5 nm, utilizando-se um espectrofotômetro da marca Shimadzu UV, modelo 1610 PC.

A quantidade de corante adsorvido pela macrófita foi determinada pelo balanço de massa dado pela Equação 1.

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

Em que q é a quantidade de corante adsorvida pela biomassa da macrófita (mg g^{-1}), C_0 e C são as concentrações iniciais e finais do corante nas soluções, respectivamente (mg L^{-1}), V é o volume da solução de corante (mL) e m é a massa de adsorvente (g).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Parâmetros Cinéticos

Para análise da cinética de adsorção do corante azul de metileno pela macrófita aquática *Salvinia sp.* e os palitos de erva-mate foram aplicados os modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem aos dados experimentais. A equação do modelo de pseudo-primeira ordem proposta por Lagergren, (1898), é descrita pela Equação 2.

$$q = q_e (1 - \exp(-k_1 t)) \quad (2)$$

Em que k_1 é a constante de velocidade (h^{-1}), q_e e q são as quantidades de corante adsorvido no equilíbrio e no tempo t respectivamente (mg g^{-1}). A equação do modelo de pseudo-segunda ordem, proposta por Ho e McKay, (1999), como apresentado na Equação 3.

$$q = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (3)$$

Sendo k_2 a constante de velocidade ($\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$). Os resultados da modelagem podem ser visualizados nas Figuras 1 e 2, sendo as constantes dos modelos cinéticos apresentados na Tabela 1.

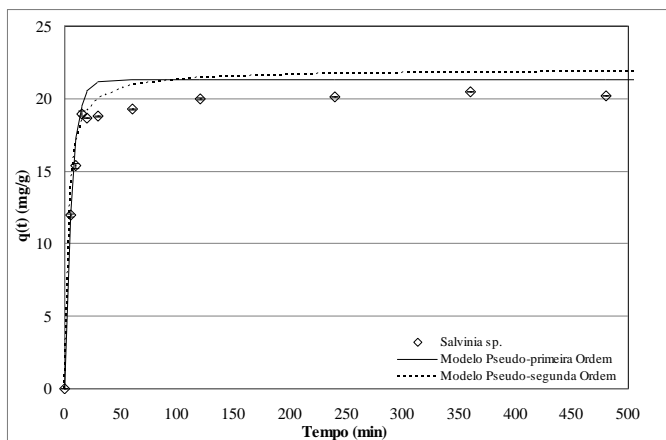


Figura 1 - Cinética e modelagem dos dados experimentais para ensaio com macrófita *Salvinia sp*

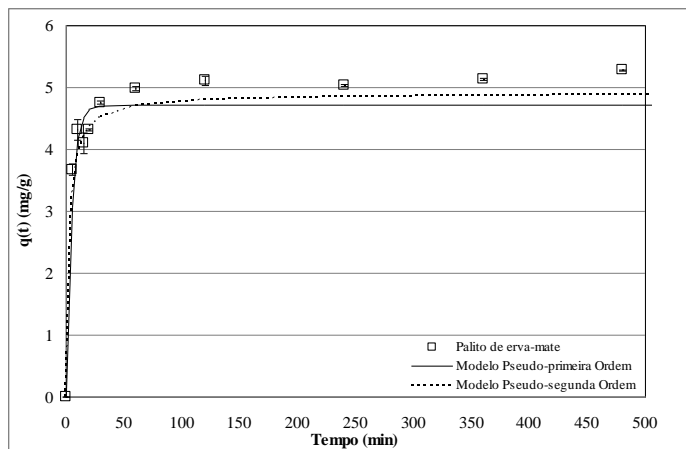


Figura 2 - Cinética e modelagem dos dados experimentais para ensaio com palitos de erva-mate

Tabela 1 - Constantes dos modelos cinéticos pseudo-primeira e segunda ordem.

Adsorventes	Pseudo Primeira Ordem			Pseudo Segunda Ordem		
	q_{eq} (estimado)	k_1	R^2	q_{eq} (estimado)	k_2	R^2
<i>Salvinia sp.</i>	$21,29 \pm 0,24$	$0,17 \pm 0,01$	0,9882	$22,00 \pm 0,28$	$0,015 \pm 0,002$	0,987
Palito de erva-mate	$4,71 \pm 0,12$	$0,21 \pm 0,05$	0,9416	$4,90 \pm 0,07$	$0,081 \pm 0,012$	0,985

Pela modelagem feita utilizando-se estes modelos cinéticos, verificou-se que ambos modelos possuem bom ajuste aos dados experimentais obtidos para os adsorventes utilizados. Todavia, o modelo de pseudo-primeira ordem descreveu os dados experimentais de maneira ligeiramente melhor para a *Salvinia sp.* e o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que apresentou melhor ajuste aos dados experimentais utilizando os palitos de erva mate. Com base nos dados apresentados nas Figuras 1 e 2, verificou-se que o tempo de equilíbrio foi alcançado próximo a 120 minutos para ambos os adsorventes, possuindo uma porcentagem de redução na concentração de corante em aproximadamente 93% e 24% em média para *Salvinia sp.* e palito de erva-mate, respectivamente. Pode-se observar ainda que uma redução na concentração do corante de 55% e 17% foi atingida nos primeiros 5 minutos de adsorção para a *Salvinia sp.* e palito de erva-mate, respectivamente. A adsorção do corante foi inicialmente rápida, sendo mais lenta próxima ao equilíbrio, pois no início do processo há uma grande quantidade de sítios vazios para a adsorção, que com o decorrer do tempo diminui, começando a ocorrer a presença de forças repulsivas das moléculas de corantes já adsorvidas, o que dificulta o processo de adsorção nos sítios restantes (Schimmel, 2008).

3.2. Parâmetros de equilíbrio de adsorção

Os dados de equilíbrio de sorção foram avaliados por isotermas de adsorção. Estas isotermas representam uma relação de equilíbrio entre a concentração de corante na fase líquida e a quantidade de corante com uma massa bioissorvente para uma temperatura específica. A isoterma é muito importante para estimar a máxima capacidade de adsorção e afinidade entre adsorbato e adsorvente, além de outros parâmetros físicos (Fiorentin *et al.*, 2010).

Para estudo do equilíbrio, os dados experimentais foram ajustados pelos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich. O modelo de isoterma de Langmuir é dado pela Equação 4.

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

Em que q_{\max} representa a capacidade máxima de remoção e K_L é a razão entre a constante cinética de adsorção e a constante cinética de dessorção. O modelo da isoterma de Freundlich é representado pela Equação 5.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

Em que K_F é uma constante relacionada à capacidade de adsorção e n é uma constante relacionada à intensidade de adsorção. Aos dados experimentais de equilíbrio foi realizado um ajuste não linear destes modelos utilizando o software Microcal Origin 6.0®.

Os dados de equilíbrio do corante azul de metileno, experimentais e simulados pelas isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich utilizando como adsorvente a macrófita *Salvinia sp.* e o palito de erva-mate, são ilustrados respectivamente pelas Figuras 3 e 4.

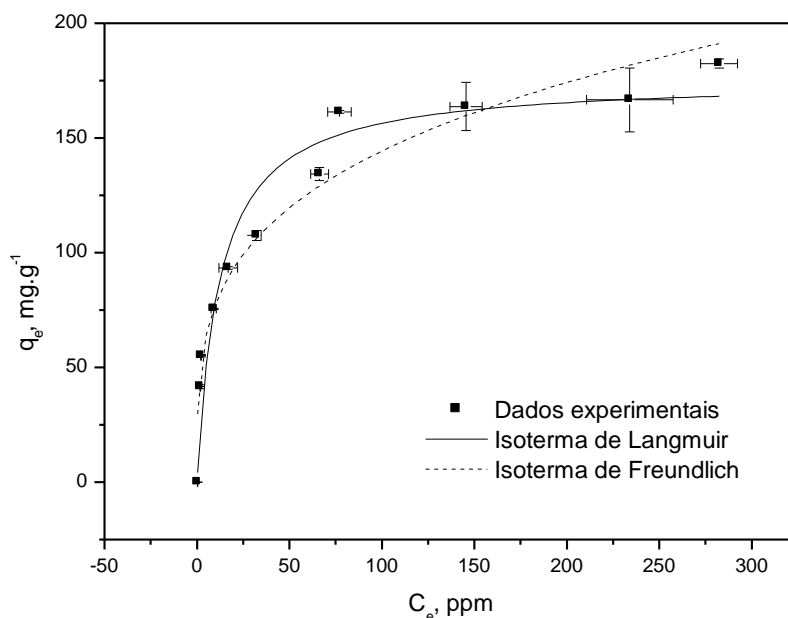


Figura 3 - Dados experimentais e simulado para a *Salvinia sp.*

Na Tabela 2 são apresentados os valores das constantes obtidas pelos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich para a *Salvinia sp.* e para o palito de erva-mate, com os respectivos fatores de determinação (R^2) de cada modelo.

Como apresentado na Tabela 2, a partir dos valores dos parâmetros ajustados pelos modelos de equilíbrio, foi verificado que os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich ajustaram-se bem aos dados experimentais utilizando ambos os materiais adsorventes.

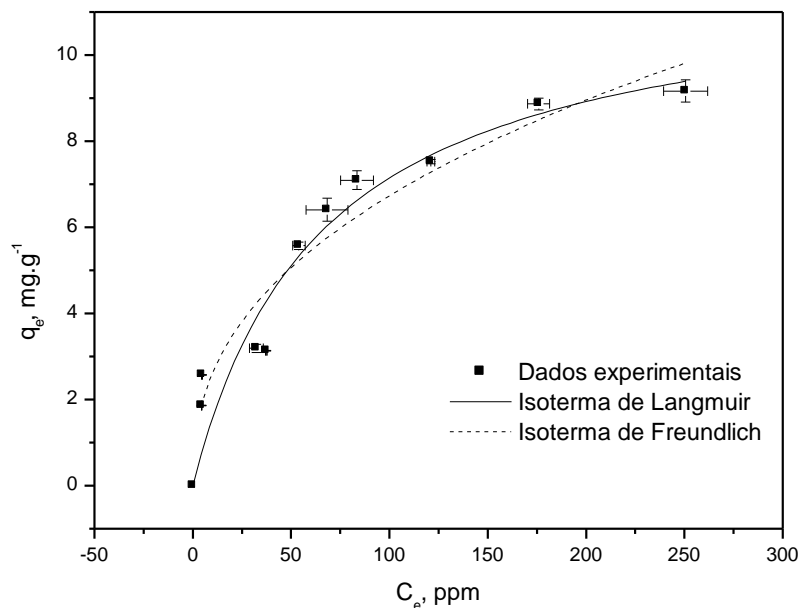


Figura 4 - Dados experimentais e simulado para a o palito de erva-mate

Tabela 2 - Constantes das isotermas de Langmuir e de Freundlich.

Adsorventes	Isoterma de Langmuir			Isoterma de Freundlich		
	q_{\max}	K_L	R^2	K_F	n	R^2
<i>Salvinia sp.</i>	$175,5 \pm 9,6$	$12,2 \pm 3,2$	0,9413	$41,4 \pm 5,0$	$0,27 \pm 0,03$	0,943
Palito de erva-mate	$11,9 \pm 1,5$	$66,1 \pm 20,6$	0,9268	$1,0 \pm 0,2$	$0,41 \pm 0,05$	0,919

Os valores de capacidade máxima de bioadsorção (q_{\max}) obtidos para a macrófita *Salvinia sp.* e para o palito de erva-mate (Tabela 2) demonstraram que a macrófita apresentou uma maior afinidade na remoção do corante Azul de Metileno em comparação ao palito de erva-mate. As macrófitas aquáticas apresentam elevada capacidade de remoção de moléculas de corante devido a algumas características como elevada porosidade e área superficial. Segundo Tahir *et al.* (2008), as macrófitas *Ulva lactuca* e *Sargassum sp.*, as respectivas capacidades máximas de remoção do corante azul de metileno foram 171,6 e 145,6 mg g⁻¹.

4. CONCLUSÕES

Neste trabalho, para os modelos cinéticos empregados, o modelo de pseudo-primeira ordem descreveu mais apropriadamente os dados experimentais para a *Salvinia sp.* e o de pseudo-segunda ordem para os palitos de erva-mate. Os dados de equilíbrio para ambos adsorventes ajustaram-se aos modelos propostos, obtendo-se uma capacidade máxima de adsorção de 175,5 e 11,9 mg.g⁻¹ para a *Salvinia sp.* e palito de erva-mate, respectivamente. O emprego da biomassa morta da macrófita *Salvinia* e palitos de erva-mate como bioadsorvente apresentam grande viabilidade, por sua elevada capacidade adsorvente e baixo custo, chegando a porcentagens de remoção do corante azul de metileno de aproximadamente 93% e 24%, para *Salvinia sp.* e palito de erva-mate, respectivamente.

6. REFERÊNCIAS

- ABDALLAH, R.; TAHA, S. Biosorption of methylene blue from aqueous solution by nonviable *Aspergillus fumigatus*. *Chem. Eng. J.*, v. 195-196, p. 69-76, 2012.
- ANNADURAI, G.; LING, L.Y.; LEE, J.-F. Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan isotherm, kinetic and thermodynamic analysis. *J. Hazard. Mat.*, v. 152, p. 337-346, 2008.
- BANAT, F.; AL-ASHEH, S.; AL-MAKHADMEH, L. Evaluation of the use of raw and activated date pits as potential adsorbents for dye containing. *Waters Proc. Biochem.*, v. 39, p. 193-202, 2003.
- FIORENTIN, L.D.; TRIGUEROS, D.E.G.; MÓDENES, A.N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; PEREIRA, N.C.; BARROS, S.T.D.; SANTOS, O.A.A. Biosorption of reactive blue 5G dye onto drying orange bagasse in batch system: Kinetic and equilibrium modeling. *Chem. Eng. J.*, v. 163, p. 68-77, 2010.
- HO, Y.S.; McKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.*, v. 34, p. 451-465, 1999.
- LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe (in German). *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, v. 24, n. 4, p. 1-39, 1898.
- RAFATULLAH, M.; SULAIMAN, O.; HASHIMA, R.; AHMAD, A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. *J. Hazard. Mater.*, v. 177, p. 70-80, 2010.
- ROBINSON, T.; CHANDRAN, B.; NIGAM, P. From an artificial textile dye effluent by two agricultural waste residues, corncob and barley husk. *Environ. Int.* v. 28, p. 29-33, 2002.
- SCHIMMEL, D. Adsorção dos Corantes Reativos Azul 5G e Azul Turquesa QG em Carvão Ativado comercial. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Dissertação (mestrado). TOLEDO – PR. 2008.
- TAHIR, H.; SULTAN, M.; JAHANZEB, Q. Removal of basic dye methylene blue by using bioabsorbents *Ulva lactuca* and *Sargassum*. *Afr. J. Biotechnol.*, v. 7, n. 15, p. 2649-2655, 2008.