

APLICAÇÃO DA FIBRA DE BAMBU IN NATURA E CARVÃO ATIVADO ÓSSEO COMO ADSORVENTE NA REMOÇÃO DE CORANTE AZUL DE METILENO

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

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

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

RESUMO – Neste trabalho foi investigada a capacidade de biossorção do carvão ativado ósseo e do bambu *in natura* para remoção do corante Azul de Metileno. Os testes cinético e de equilíbrio foram realizados em sistema batelada com temperatura e agitação controlados em 30 °C e 100 rpm, respectivamente. O tempo de equilíbrio foi de 6 horas para o carvão ativado e de 24 horas para a fibra de bambu *in natura*, em pH 5. A capacidade de adsorção do carvão ativado e do bambu foi de aproximadamente 96% e 55%, respectivamente. No estudo do equilíbrio, a quantidade de corante removida foi de aproximadamente 15,1 mg g⁻¹ para o carvão e 9,1 mg g⁻¹ para o bambu. Apesar de o carvão apresentar maior capacidade de remoção do corante, seu custo é elevado por ser um adsorvente comercial. Entretanto, a aplicação do bambu como biossorvente, mesmo apresentando uma capacidade de remoção inferior ao carvão ativado, pode ser viável por ser um material disponível regionalmente e de baixo custo.

1. INTRODUÇÃO

O Azul de Metileno é um corante orgânico catiônico comumente utilizado para colorir algodão, seda e madeira. Como muitos outros corantes, este material também se apresenta como uma substância tóxica, tanto para o meio ambiente quanto para os seres humanos, podendo causar queimaduras nos olhos, prejudicar o sistema respiratório e se ingerido pode causar náuseas, vômitos, sudorese e confusão mental (Tan *et al.*, 2008).

Desta forma se faz necessário o tratamento de efluentes contaminados com este tipo de composto, utilizando técnicas que sejam eficientes e apresentem baixo custo. Dentre as tecnologias de tratamento convencionalmente utilizadas na remoção de corantes dos corpos d'água destacam-se os processos de coagulação química, de oxidação química, de fotodegradação, de filtração por meio de membranas, de troca iônica e de sorção, como a adsorção e a biossorção (Borba *et al.*, 2012; Guler e Sarioglu, 2013).

A adsorção é um processo que envolve a transferência das moléculas de corante de uma fase

aquosa para a superfície das partículas de um adsorvente. O uso do processo de adsorção na remoção de corantes de efluentes tem recebido considerável atenção por poder lidar com taxas de fluxo altas, produzindo um efluente de alta qualidade sem que ocorra a formação de substâncias nocivas. Logo, diversos materiais têm sido investigados e desenvolvidos com propósito de serem utilizados como adsorventes. Estudos experimentais têm demonstrado que o carvão ativado é um dos adsorventes mais eficientes na remoção de corantes em solução (Rafatullah *et al.*, 2010; Dural *et al.*, 2011). Porém, outros biomateriais como resíduos agrícolas, macrófitas têm sido investigados e demonstrado elevado potencial na remoção de corantes podendo ser utilizados como materiais adsorventes alternativos (Fiorentin *et al.*, 2010).

Dentro deste contexto, este estudo teve como objetivo estudar a capacidade de adsorção do corante Azul de Metileno utilizando como adsorventes o carvão ativado ósseo e a fibra de bambu *in natura* por meio de testes cinéticos e de equilíbrio. As medidas das concentrações das soluções de corante foram realizadas pela técnica de Espectroscopia UV-VIS.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Adsorventes e Soluções

O carvão ósseo granulado de origem bovina foi fornecido pela indústria Bonechar - Carvão Ativado do Brasil Ltda, situada na cidade de Maringá/PR. O diâmetro médio utilizado nos ensaios experimentais foi de 0,84 mm. O bambu utilizado como material adsorvente é um resíduo proveniente de uma indústria ervateira situada na região oeste do Paraná. Este material foi inicialmente submetido a um processo de secagem ($T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$) e posteriormente triturado em moedor para obtenção da fibra longitudinal. A solução corante foi preparada a partir do corante básico Azul de Metileno, com peso molecular de $373,9\text{ g mol}^{-1}$, em concentração de 100 mg L^{-1} , obtida pela dissolução do corante em água destilada. A determinação da concentração de corante nas amostras foi realizada por espectroscopia no ultravioleta visível (UV/Vis), em comprimento de onda de 665 nm, utilizando-se o equipamento Spectro Vision Modelo UV/Vis SB 1810-S.

2.2. Teste Preliminar

Para determinar a capacidade de adsorção do corante Azul de Metileno pelo carvão ativado ósseo e pela fibra de bambu *in natura*, alíquotas de 50 ml da solução de corante com concentração de 100 mg L^{-1} foram colocadas em contato com massas dos adsorventes que variaram de 0,1 a 0,5 g, em erlenmeyers de 125 mL e mantido em agitação em shaker (Marconi MA-184) a 100 rpm a temperatura de $30\text{ }^{\circ}\text{C}$. O teste preliminar foi realizado em duas etapas: a primeira etapa ocorreu em um período de 24 horas, e a segunda etapa foi realizada em 48 horas. Todos os testes foram realizados em duplicata.

2.3. Teste Cinético

Concentrações iniciais do corante Azul de Metileno (100 mg L^{-1}) foram preparadas e colocadas em contato com 0,3 g do adsorvente, sob temperatura controlada de $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ e agitação em shaker

(Marconi MA-184) a 100 rpm por um período de 6 horas para o carvão ativado ósseo e 24 horas para a fibra de bambu *in natura*, determinado no teste preliminar. Ao término do experimento, a quantidade de corante adsorvido foi determinada pela diferença entre a concentração inicial e a concentração do corante em equilíbrio na solução. Todos os testes cinéticos foram realizados em duplicata.

2.4. Teste de Equilíbrio

Amostras contendo diferentes concentrações iniciais de corante ($5 - 100 \text{ mg L}^{-1}$) foram transferidas volumetricamente (50 mL) para erlenmeyers de 125 mL, contendo massas constantes de adsorvente (0,3 g). Os frascos foram submetidos à agitação controlada de 100 rpm e temperatura constante de $30 \text{ }^\circ\text{C}$. Após o tempo de equilíbrio (aproximadamente 6 horas para o carvão ativado ósseo e 24 horas para a fibra de bambu *in natura*), alíquotas da solução de corante de cada frasco foram retiradas e quantificadas mediante leitura da absorbância no espectrofotômetro. O ensaio para as isotermas de adsorção foram realizadas em duplicata.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Teste Preliminar

Ensaio preliminares foram realizados com o intuito de determinar o tempo adequado de contato entre adsorvente-corante e a massa do adsorvente a ser empregada no processo de adsorção do Azul de Metileno. A Figura 1 representa os resultados obtidos para um tempo de contato de 24 horas (a) e 48 horas (b) entre cada material adsorvente e a solução de corante Azul de Metileno.

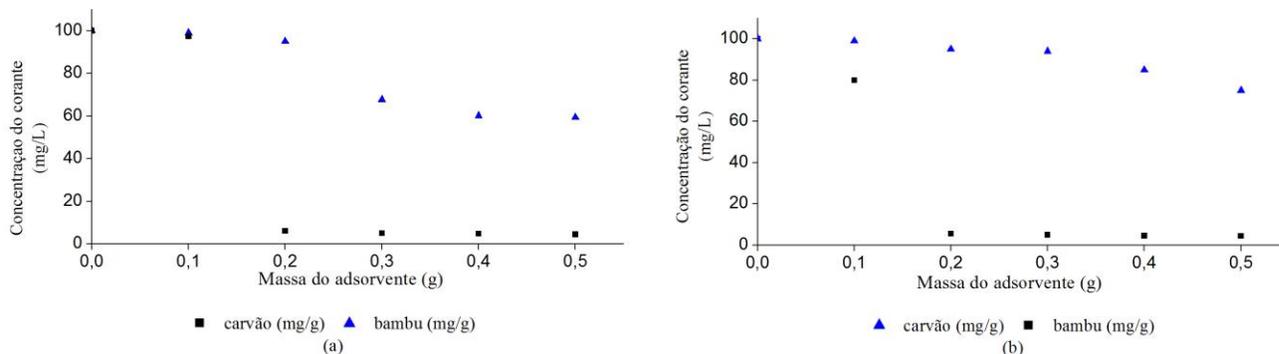


Figura 1 – Resultados do ensaio preliminar para o carvão ativado ósseo e o bambu *in natura* com tempo de contato de: (a) 24 horas; (b) 48 horas ($T=30^\circ\text{C}$, 100 rpm)

Conforme ilustrado na Figura 1, o adsorvente proveniente de ossos bovinos (carvão ativado) apresentou uma capacidade de remoção em torno de 56 e 74% maior do corante Azul de Metileno do que o material adsorvente de fibra de bambu *in natura*, para os tempos de contato de 24 e 48 horas, respectivamente.

Para as diferentes dosagens de massa de adsorvente investigadas, verificou-se conforme esperado, uma maior remoção do corante a medida que aumentava-se a massa utilizada no sistema. A remoção do Azul de Metileno variou entre 4,5 e 99,3 mg L⁻¹ para toda a faixa de massa adsorvente de carvão ativado ósseo estudado em um tempo de contato de 24 horas. Entretanto, para o adsorvente fibra de bambu *in natura* a remoção do corante ocorreu somente para as massas de 0,3 a 0,5 g, reduzindo a concentração numa faixa de 32,3 a 40,6 mg L⁻¹.

Os resultados para o tempo de contato entre o adsorvente e o corante demonstraram que um tempo de 48 horas é desnecessário para a eficiência do processo, pois a mesma capacidade de remoção do corante para o carvão ativado ósseo no tempo de contato de 24 e 48 horas é praticamente o mesmo, enquanto que a capacidade de adsorção do corante pela fibra de bambu *in natura* reduz quando o tempo de contato aumenta de 24 para 48 horas.

3.2. Teste Cinético

Os resultados obtidos nos ensaios cinéticos para o adsorvente carvão ativado ósseo e a fibra de bambu *in natura* em temperatura controlada de 30 °C e agitação de 100 rpm são apresentados na Figura 2.

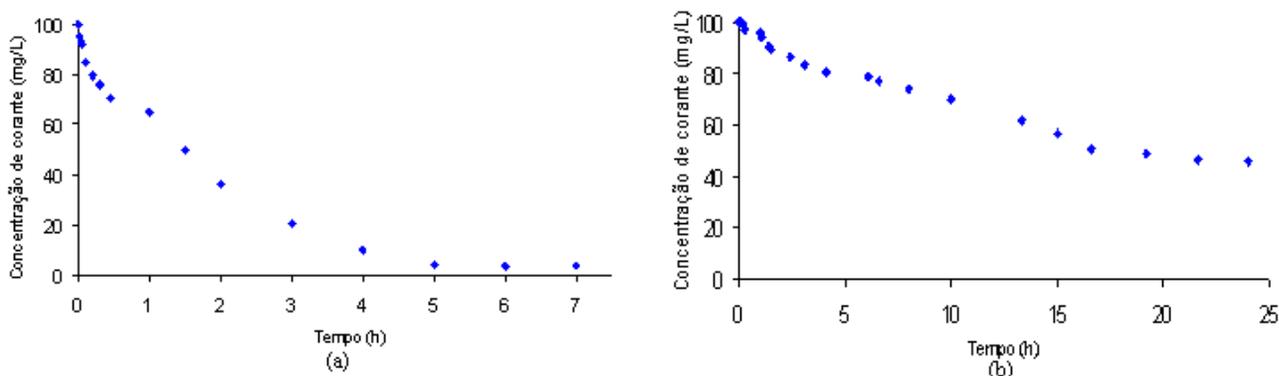


Figura 2 – Resultados do ensaio cinético para cada material adsorvente: (a) carvão ativado ósseo; (b) bambu *in natura*

Na Figura 2, o equilíbrio do sistema foi alcançado com aproximadamente 6 horas de contato entre o carvão ativado ósseo e o corante Azul de Metileno. No ensaio em que foi utilizada a fibra de bambu *in natura* como adsorvente, o tempo de equilíbrio foi de 24 horas. As quantidades de corante removidas ao término do experimento empregando o material adsorvente de carvão ativado ósseo e a fibra de bambu *in natura* foram de 96,5 e 53,9 mg L⁻¹, respectivamente.

Por meio dos testes cinéticos realizados com os dois adsorventes, nota-se que o carvão ativado ósseo apresentou uma capacidade de adsorção maior ($\pm 41\%$) do corante Azul de Metileno comparado ao obtido empregando a fibra de bambu *in natura*. Bucco *et al.* (2008) estudou a remoção do nitrato presente em água de abastecimento utilizando como adsorvente a biomassa do bambu *in natura* e o carvão ativado ósseo, encontrando resultados superiores de adsorção quando utilizado o carvão ativado ósseo. ($\pm 41\%$). A capacidade de remoção do corante Azul de Metileno pelo adsorvente carvão

ativado ósseo é elevada, pois este material apresenta uma grande área superficial, em torno de $107 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Alvin *et al.*, 2010), e uma alta porosidade, comum a todos os carvões ativados. Uma maior área superficial do adsorvente permite uma melhor e mais rápida adsorção do corante, favorecendo desta forma o processo em escala industrial.

3.3. Teste de Equilíbrio

Para cálculo da quantidade de corante adsorvido pela macrófita foi utilizada a Equação 1.

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

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

Os dados experimentais de equilíbrio para a adsorção do corante Azul de Metileno utilizando como adsorventes o carvão ativado ósseo e a fibra do bambu *in natura* são apresentados na Figura 3.

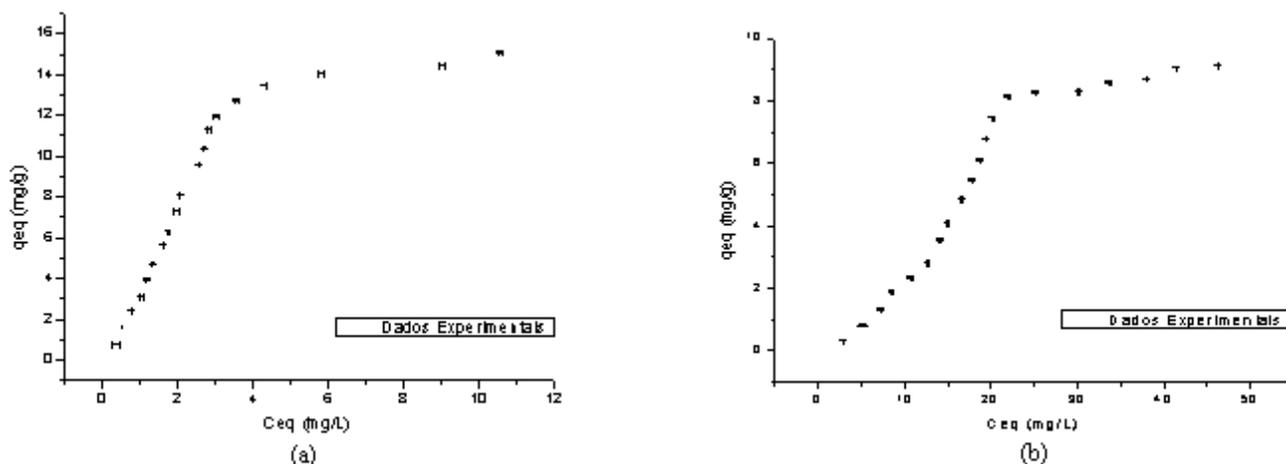


Figura 3 – Dados de equilíbrio de adsorção do corante catiônico Azul de Metileno obtidas os materiais adsorventes: (a) carvão ativado ósseo; (b) fibra do bambu *in natura*

Os dados de equilíbrio de adsorção obtidos para os dois adsorventes estudados demonstraram que o carvão ativado ósseo apresenta uma maior adsorção do corante Azul de Metileno em comparação a fibra de bambu *in natura* empregado. As quantidades do corante removidas no sistema corante-adsorvente sob as mesmas condições experimentais foram em torno de $15,1$ e $9,1 \text{ mg g}^{-1}$, para o carvão ativado ósseo e a fibra de bambu *in natura*, respectivamente.

As isotermas de adsorção para o carvão ativado ósseo e a fibra de bambu apresentaram uma forma sigmoideal, sendo que a curva se apresentou mais acentuada para a fibra de bambu, o que representa menor adsorção do corante comparado ao carvão ativado ósseo, que apresentou uma curva

sigmoidal mais suave. De acordo com Fungaro *et al.* (2005), para remoção de Cd^{2+} e Zn^{2+} com zeólitas, as isotermas com forma sigmoidal indicam que o equilíbrio foi favorável até o valor de concentração de equilíbrio (mg L^{-1}) e depois tornou-se desfavorável apresentando uma curva ascendente. Para o carvão ativado ósseo e a fibra de bambu o equilíbrio foi favorável até 13,0 e 8,0 mg g^{-1} , respectivamente, apresentando uma curva de adsorção desfavorável após esses valores de concentração q_{eq} .

4. CONCLUSÃO

Por meio dos ensaios cinéticos foi possível observar que a adsorção do corante Azul de Metileno depende do tempo de contato, da massa e do tipo do adsorvente utilizado. O equilíbrio cinético entre o corante e o adsorvente foi alcançado em torno de 6 horas para o carvão ativado ósseo e 24 horas para a fibra de bambu *in natura*, para uma massa de 0,3 g de adsorvente. O carvão ativado ósseo apresentou uma taxa de adsorção de 96% e a fibra de bambu apresentou uma remoção de 55% de corante, sem modificação do pH da solução (5,5) e em temperatura de 30°C. O carvão ativado ósseo apresentou maior capacidade de adsorção do corante Azul de Metileno, mas sendo um adsorvente comercial ele possui um custo maior quando utilizando em grande escala. A fibra de bambu apresentou menor remoção do corante básico comparado com o carvão ativado, no entanto, o bambu é um material regionalmente disponível e de baixo custo, compensando de certa forma a menor capacidade de adsorção.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALVIN, W.M.; BARFORD, J.P.; MCKAY, G A comparative study on the kinetics and mechanisms of removal of Reactive Black 5 by adsorption onto activated carbons and bone char. *Chem. Eng. J.*, v. 157, p. 434-442, 2010.
- BORBA, C.E.; MÓDENES, A.N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; BORBA, F.H.; BASSI, A.F.; RIBEIRO, C. Estudo da cinética e do equilíbrio de adsorção dos corantes azul turquesa QG e amarelo reativo 3R em carvão ativado. *Engevista*, v. 14, n. 2. p. 135-142, 2012.
- BUCCO, S.; SKORONSKI, E.; PADOIN, N.; BORTOLATTO, L.B.; OLIVEIRA, D.C.; JOÃO, J.J. Estudo da remoção de nitrato presente em água para abastecimento utilizando biomassa do bambu como adsorvente. *31º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, 2008.
- DURAL, M.U.; CAVAS, L.; PAPAGEORGIOU, S.K.; KATSAROS, F.K. Methylene blue adsorption on activated carbon prepared from *Posidonia oceanica* (L.) dead leaves: Kinetics and equilibrium studies. *Chem. Eng. J.*, v. 168, p. 77-85, 2011.
- 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.

- FUNGARO, D.A.; IZIDORO, J.C.; ALMEIDA, R.S. Remoção de compostos tóxicos de solução aquosa por adsorção com zeólita sintetizada a partir de cinzas de carvão. *Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho*, Araraquara, Brasil, 2005.
- GULER, U.A.; SARIOGLU, M. Single and binary biosorption of Cu(II), Ni(II) and methylene blue by raw and pretreated *Spirogyra* sp.: Equilibrium and kinetic modeling. *J. Environ. Chem. Eng.*, v. 1, p. 369-377, 2013.
- 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.
- TAN, I.A.W.; AHAMAD, A.L.; HAMEED, B.H. Adsorption of basic dye using activated carbon prepared from oil palm shell: batch and fixed bed studies. *Desalination*, v. 225, p. 13-28, 2008.