

APLICAÇÃO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR COMO MATERIAL ADSORVENTE NA REMOÇÃO DO CORANTE REATIVO AZUL 5G

F.B. SCHEUFELE^{1*}, C. RIBEIRO², A.N. MÓDENES², R. BERGAMASCO¹, N.C. PEREIRA¹

¹Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química

²Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Centro de Engenharias e Ciências Exatas
E-mail para contato: fabianoscheufele@gmail.com

RESUMO – O objetivo do trabalho foi avaliar a aplicação do bagaço de cana como material adsorvente. Os experimentos preliminares, cinético e de equilíbrio foram realizados em sistema batelada em mesa agitadora orbital sob temperatura e agitação constante. As melhores condições encontradas nos testes preliminares foram: pH 2,0, mistura granulométrica, temperatura de adsorção 30°C, velocidade de agitação 150 rpm e temperatura de secagem 30°C. O tempo de equilíbrio foi de 48 h, e o modelo cinético que melhor se ajustou aos dados foi o Elovich, característico de quimissorção. O equilíbrio de adsorção foi favorável, e não sofre influência da temperatura, a isoterma de Sips melhor representou os dados indicando adsorção em monocamada e superfície heterogênea, alcançando capacidade máxima de adsorção em torno de 10,5 mg g⁻¹, apresentando portanto potencial de remoção do corante reativo Azul 5G.

1. INTRODUÇÃO

A contaminação dos sistemas aquáticos pelo desenvolvimento industrial caracteriza-se como um problema ambiental de elevada importância. Dentre os setores que mais afetam os ecossistemas aquáticos encontram-se as indústrias têxteis, as quais liberam quantidades expressivas de efluentes contendo corantes e outras substâncias químicas nocivas. Os corantes reativos são altamente visíveis, prejudicando a fotossíntese das plantas aquáticas, alguns são carcinogênicos e mutagênicos. Dentre os diversos métodos físicos, químicos e biológicos empregados no tratamento destes efluentes, os processos sortivos se destacam devido à sua elevada eficiência e facilidade de aplicação (Fiorentin *et al.* 2010; Vieira *et al.* 2011; Ghaedi *et al.* 2013; Módenes *et al.* 2013).

Recentemente, diversos esforços têm sido realizados no desenvolvimento de adsorventes efetivos baratos. Materiais não convencionais de baixo custo, incluindo materiais naturais, resíduos industriais e agrícolas empregados no tratamento de diferentes contaminantes, como por exemplo, corantes presentes em efluentes têxteis. O carvão ativado é tradicionalmente utilizado nos processos de remoção de diversos contaminantes orgânicos, no entanto ele apresenta um custo elevado muitas vezes inviabilizando o processo (Rafatullah *et al.* 2010; Vieira *et al.* 2011).

O bagaço de cana-de-açúcar é um subproduto do setor sucroalcooleiro produzido em grandes quantidades. Em torno de 50% é utilizado como fonte de energia nas destilarias e o restante é armazenado (Gusmão *et al.* 2012), este excedente além causar problemas de armazenamento gera diversas preocupações ambientais. O bagaço de cana-de-açúcar, desta forma, apresenta-se como

um resíduo agroindustrial de elevada importância, devido à sua abundância e disponibilidade. Sua utilização em aplicações alternativas à queima para produção energética, unem benefícios econômicos e ambientais (Cardona *et al.* 2010).

Desta forma, os objetivos deste trabalho foram avaliar potencial do emprego do bagaço de cana-de-açúcar na remoção do corante reativo Azul 5G, realizar o estudo dos parâmetros que influenciam o processo adsorptivo, bem como sua cinética e equilíbrio.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O bagaço de cana-de-açúcar utilizado nos ensaios experimentais foi coletado na Usina Santa Terezinha - USAÇÚCAR, unidade de Tapejara, Paraná - Brasil. O corante utilizado nos experimentos de adsorção foi o corante reativo Azul 5G, produzido e doado pela Texpal Indústria Química S/A. O corante reativo Azul 5G é um corante do tipo azo, que possui caráter aniônico.

2.1. Caracterização do adsorvente

A análise da distribuição granulométrica do bagaço de cana foi realizada em peneiras vibratórias da série Tyler, com tempo de peneiramento de 10 minutos. As faixas granulométricas avaliadas foram: [6,9), [9,16), [16,32), [32,100), [100, 150), [150, Fundo) mesh, correspondentes aos diâmetros médios de partícula de 1,767; 1,486; 0,742; 0,321; 0,126; 0,052 mm. A caracterização superficial do adsorvente foi realizada em adsorptômetro Quantachrome, modelo NOVA-1200. As isotermas de adsorção física de N₂ (77 K) foram obtidas numa faixa de pressão relativa de 10⁻⁶ a 1. Obtiveram-se os parâmetros morfológicos de área superficial específica (*S_{BET}*), a distribuição de volume de poros (*V_p*) e o diâmetro médio dos poros (*D_p*). A avaliação do ponto de carga zero (pH_{pcz}) do bagaço de cana-de-açúcar foi determinado pelo método do “experimento dos 11 pontos” proposto por Regalbuto & Robles (2004).

2.2. Experimentos de adsorção

Os experimentos de adsorção foram realizados, em sistema batelada, em triplicata utilizando-se frascos erlenmeyer de 125 mL contendo 50 mL de solução de corante, os quais mantidos sob agitação e temperatura controladas em mesa agitadora orbital. Após atingir o equilíbrio, a solução de corante Azul 5G foi separada por centrifugação (3000 rpm e 5 min) e a concentração do corante na solução foi determinada por espectrofotometria UV-VIS, no comprimento de máxima absorção de luz característico do corante reativo Azul 5G (620 nm) do corante reativo Azul 5G (Fiorentin *et al.* 2010). A quantidade de corante adsorvida pelo bagaço de cana-de-açúcar foi calculada conforme o balanço de massa, expresso pela Equação (01).

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

sendo *q* (mg g⁻¹) a quantidade de corante adsorvida pelo bagaço, *C₀* e *C* as concentrações iniciais e finais em solução (mg L⁻¹), *V* o volume de solução e *m* a massa de adsorvente (g).

Inicialmente, com o intuito de melhorar as condições do processo de adsorção do corante, avaliou-se a influência dos seguintes parâmetros: pH inicial da solução (1 a 12), granulometria [9,16), [16,32), [32,100) mesh e mistura granulométrica, velocidade de agitação (50, 100 e 150

rpm), temperatura de adsorção (20, 30 e 40°C) e temperatura de secagem do adsorvente (30, 55, 80 e 105°C). A concentração inicial do corante utilizada nos testes preliminares foi de 50 mg L⁻¹.

Na sequência, realizou-se a cinética de adsorção para a obtenção do tempo de equilíbrio, em sistema batelada, nas melhores condições obtidas nos testes preliminares. Os ensaios foram coletados em tempos predeterminados que variaram entre 5 min e 72 h. A massa de adsorvente utilizada foi 0,3 g e as concentrações iniciais de corante em solução avaliadas foram 50 e 100 mg L⁻¹. Na Tabela 1 encontram-se os modelos cinéticos de Lagergren, Ho e Elovich ajustados aos dados experimentais de cinética de adsorção do corante Azul 5G pelo bagaço de cana.

Tabela 1. Modelos cinéticos de adsorção.

Modelo	Equação
Lagergren (Pseudo-primeira ordem)	$\frac{dq}{dt} = k_1[q_e - q(t)]$ (2)
Ho (Pseudo-segunda ordem)	$\frac{dq}{dt} = k_2[q_e - q(t)]^2$ (3)
Elovich	$\frac{dq}{dt} = a \exp[-\beta q(t)]$ (4)

sendo q e q_e as quantidades de corante adsorvido em um dado tempo e no equilíbrio (mg g⁻¹), respectivamente, k_1 e k_2 são as constantes de velocidade (min⁻¹) e (g mg⁻¹ min⁻¹), respectivamente; respectivamente, a é a taxa de adsorção (mg g⁻¹ h⁻¹) e b é a energia de ativação (g mg⁻¹).

Por fim, obtiveram-se os dados experimentais de equilíbrio utilizando-se soluções de diferentes concentrações do corante (25 a 300 mg L⁻¹), as quais foram colocadas em contato com massas de adsorvente que variaram entre 0,1 e 1,0 g. Na Tabela 2 são apresentadas as equações das isotermas de adsorção empregadas aos dados de equilíbrio. Os parâmetros dos modelos foram estimados pelo método Levenberg–Marquardt utilizando-se o software Origin® 8.0 avaliando-se os valores do coeficiente de determinação do modelo (R^2) e qui-quadrado reduzido (χ^2).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização do bagaço de cana-de-açúcar

Para padronizar o tamanho das partículas do adsorvente utilizados nos ensaios de adsorção fez-se o estudo da distribuição granulométrica do bagaço de cana-de-açúcar. Dentre as faixas granulométricas avaliadas a que reteve a maior quantidade de sólidos foi [32,100). O diâmetro médio de Sauter calculado para as partículas de bagaço de cana-de-açúcar foi de 0,430 mm.

Considerando-se que a adsorção é um processo interfacial, o estudo da morfologia do material adsorvente possui grande relevância, portanto, foi realizada a fisissorção de N₂ no bagaço de cana-de-açúcar, o qual apresentou uma área superficial de 2,202 m² g⁻¹, volume de poros de 6,401.10⁻³ cm³ g⁻¹ e tamanho médio de poros de 16,35 Å. Os valores obtidos são baixos comparados à adsorventes tradicionais, indicando que o bagaço é um material não poroso, e ainda, os poros apresentam um diâmetro médio característico de microporos (<20 Å).

Tabela 2. Modelos de isotermas de adsorção e suas aplicações.

Isoterma	Equação	Aplicação
Langmuir	$q_{eq} = \frac{q_{max} b C_{eq}}{1 + b C_{eq}}$	Adsorção em monocamada em superfícies homogêneas (5)
Freundlich	$q_{eq} = k_f (C_{eq})^{1/n}$	Adsorção em multicamada em superfícies heterogêneas (6)
Sips	$q_{eq} = \frac{k_s (C_{eq})^\beta}{1 + a_s (C_{eq})^\beta}$	Combinação empírica de Langmuir e Freundlich (7)

Em que, q_{max} é a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}), b e K_F são as constantes de Langmuir e Freundlich, respectivamente, C_{eq} é a concentração do adsorbato em solução no equilíbrio (mg L^{-1}), K_S e α_s são os parâmetros do modelo de Sips, e β é o expoente de Sips.

3.2. Testes preliminares de adsorção

Inicialmente, nos testes preliminares de adsorção avaliou-se a variável pH inicial da solução, em que os resultados indicaram que o corante é removido apenas em valores de pH ácido. As maiores taxas de remoção do corante ocorreram no pH 1,0 e 2,0, atingindo os valores de porcentagem de remoção de $71,08 \pm 1,06\%$ e $72,22 \pm 0,24\%$, respectivamente. Através de teste de Tukey verificou-se que as médias não apresentaram diferença significativa entre si, portanto considerou-se o pH 2,0 como a melhor condição. Os resultados obtidos na avaliação do pH inicial da solução de corante são justificados pelo valor do pH_{pcz} obtido para o bagaço de cana, o qual apresentou um valor de 6,0. Desta forma, valores de pH em solução inferiores ao ponto de carga zero do adsorvente favorecem o processo de adsorção, devido à atração eletrostática entre o adsorvente e o adsorbato, visto que o corante Azul 5G é aniônico. Segundo Al-Degs *et al.* (2008), sistemas com valores de pH menores do que pH_{pcz} levam a uma carga superficial positiva no sólido, ao passo que para pH maiores que o pH_{pcz} tornam a superfície do material com caráter negativo.

Quanto ao diâmetro de partícula verificou-se que o diâmetro inferior ($0,321 \text{ mm}$) apresentou melhor remoção do corante ($85,67 \pm 0,71\%$), entretanto a mistura granulométrica alcançou teores elevados de remoção ($77,79 \pm 0,08\%$), de forma que, para o aproveitamento de todo bagaço de cana disponível utilizou-se a mistura granulométrica nos ensaios posteriores.

No que se refere à temperatura de adsorção os teores de remoção foram $72,73\%$, $77,49\%$ e $77,28\%$ para as temperaturas de 20, 30 e 40°C , respectivamente. Portanto, a temperatura de 30°C pode ser considerada a melhor condição, devido à pequena redução da remoção do corante na temperatura de 40°C , além da possibilidade de realizar o experimento à temperatura ambiente.

Na avaliação da velocidade de agitação obteve-se teores de remoção de $69,56\%$, $71,99\%$ e $77,17\%$, para as velocidades de 50, 100 e 150 rpm. Desta forma, maiores velocidades de agitação influenciam positivamente na capacidade de remoção do corante.

Por fim, avaliou-se a temperatura de secagem do bagaço de cana sobre a capacidade de adsorção do corante reativo Azul 5G, verificou-se que nas temperaturas de 30, 55 e 80°C apresentaram os maiores teores de remoção. Os teores de remoção obtidos nas menores temperaturas de secagem não diferiram entre si (Teste de Tukey), apenas a temperatura de secagem 105°C apresentou remoção inferior às demais. Desta forma, a secagem do adsorvente pode ser realizada sob qualquer temperatura entre 30 e 80°C , sendo necessário avaliar o custo energético.

3.3. Cinética de adsorção

Após a determinação das condições ótimas nos testes preliminares realizou-se a cinética de adsorção do corante reativo Azul 5G com o bagaço de cana. O experimento cinético decorreu num período de 72 h, na qual duas concentrações iniciais do corante foram avaliadas: 50 e 100 mg L⁻¹. Na Figura 2 encontram-se os resultados de cinética de adsorção obtidos para o corante Azul 5G, juntamente com o ajuste dos modelos cinéticos aos dados experimentais.

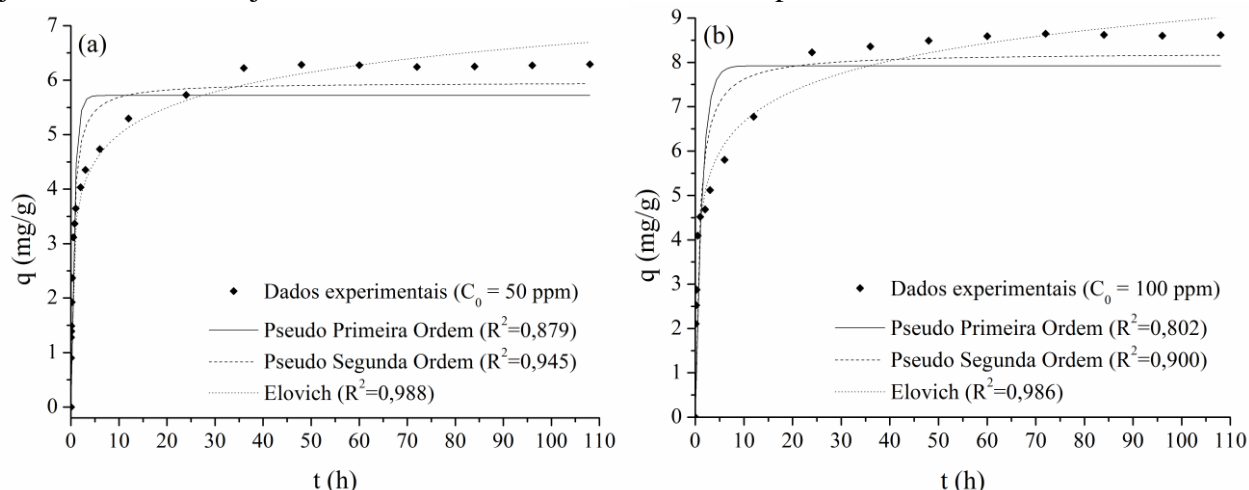


Figura 1 - Cinética de adsorção do corante reativo Azul 5G com o bagaço de cana-de-açúcar para a concentração inicial de (a) 50 mg L⁻¹ e (b) 100 mg L⁻¹.

Observando-se a Figura 1, em ambas concentrações iniciais de corante, verifica-se que após um período de 48 h atinge-se o equilíbrio da adsorção. Observa-se que para uma concentração em solução mais elevada atinge-se uma maior capacidade de adsorção (8,616 mg g⁻¹). Na Tabela 3 encontram-se os resultados dos parâmetros estimados dos modelos cinéticos de adsorção do corante reativo Azul 5G pelo bagaço de cana.

Tabela 3 - Ajustes dos modelos cinéticos de adsorção aos dados experimentais de adsorção do corante reativo Azul 5G pelo bagaço de cana-de-açúcar.

Modelo Cinético	Parâmetros	C ₀ = 50 mg L ⁻¹	C ₀ = 100 mg L ⁻¹
Lagergren	q^*	5,71899	7,92403
	k_1	1,37566	0,73999
	R^2	0,87927	0,80218
	χ^2	0,5495	1,5443
Ho	q^*	5,96039	8,22116
	k_2	0,34641	0,15398
	R^2	0,9365	0,8871
	χ^2	0,2489	0,7775
Elovich	α	80,40414	84,88623
	β	1,40531	1,01398
	R^2	0,98847	0,98653
	χ^2	0,0525	0,1052

Através da Tabela 3 verifica-se que o modelo cinético que melhor representou os dados experimentais foi o modelo de Elovich para ambas concentrações, considerando-se o elevado valor do coeficiente de determinação (R^2) e o baixo valor de chi-quadrado reduzido (χ^2). O modelo de Elovich, comumente, representa dados de quimissorção em superfícies heterogêneas (Vieira *et al.* 2011; Gusmão *et al.* 2012; Ghaedi *et al.* 2013).

3.4. Equilíbrio de adsorção

Na Figura 2 (a) encontram-se os resultados de equilíbrio de adsorção do corante reativo Azul 5G com o bagaço de cana-de-açúcar, seco nas temperaturas de 30, 50 e 80°C, em sistema batelada, nas melhores condições experimentais definidas nos testes preliminares. Em todas as temperaturas de secagem avaliadas, observa-se que a capacidade de adsorção sofre um aumento em função da concentração do corante na fase líquida até um valor de aproximadamente 150 mg L⁻¹, estabilizando-se, posteriormente, em torno de 10 mg g⁻¹ nas concentrações mais elevadas.

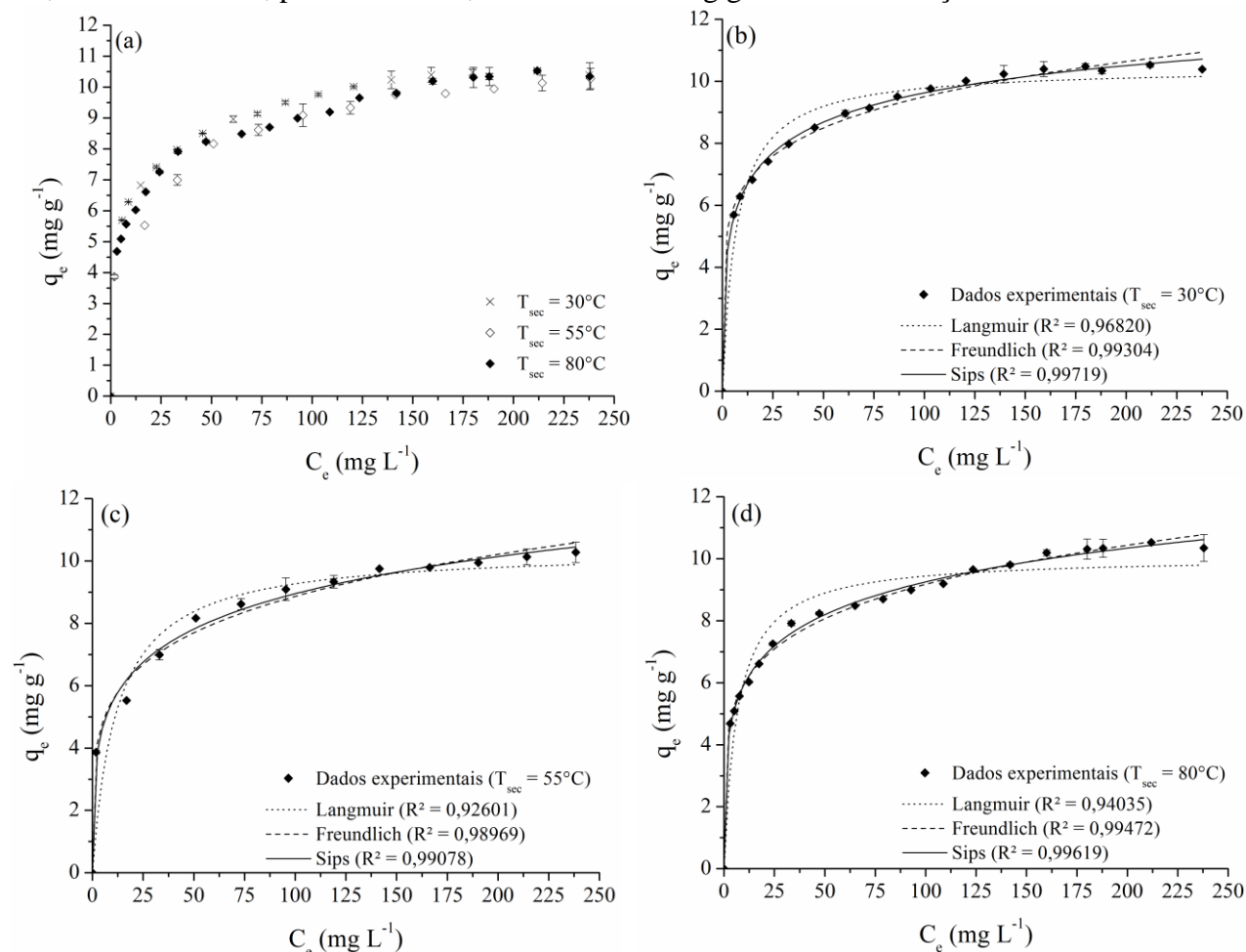


Figura 2 – (a) Dados de equilíbrio de adsorção do corante reativo Azul 5G pelo bagaço de cana e isothermas de adsorção para as temperaturas de secagem de (b) 30°C, (b) 55°C e (c) 80°C.

Os resultados confirmam que a temperatura de secagem não exerce influência direta na capacidade de adsorção do biossorvente. Desta maneira, pode-se afirmar que o processo de secagem do bagaço poderia ser realizado sob temperaturas mais amenas, em torno de 30°C, devido ao fato de possuir uma cinética de secagem rápida, mesmo à baixas temperaturas, e ainda justificado pelo menor consumo energético. Na Tabela 4 são apresentados os valores dos parâmetros das isotermas de adsorção ajustadas aos dados experimentais de equilíbrio de adsorção, juntamente com os valores dos coeficientes de determinação (R^2) e qui-quadrado reduzido (χ^2).

Tabela 4 - Parâmetros das isotermas de adsorção ajustadas aos dados de equilíbrio do corante reativo Azul 5G pelo bagaço de cana-de-açúcar nas temperaturas de secagem de 30, 55 e 80°C.

Isoterma	Parâmetros	T = 30°C	T = 55°C	T = 80°C
Langmuir	q_{max}	10,4464	10,3766	10,0641
	b	0,1463	0,0837	0,1521
	χ^2	0,2177	0,6839	0,4155
	R^2	0,9682	0,9260	0,9404
Freundlich	n	6,1624	4,8955	5,3792
	k_f	4,5024	3,4604	3,8983
	χ^2	0,0476	0,0953	0,0368
	R^2	0,9930	0,9897	0,9947
Sips	a_s	0,3062	0,1547	0,1955
	k_s	4,6053	3,5475	4,1679
	β	0,3821	0,3085	0,2969
	χ^2	0,0192	0,0852	0,0265
	R^2	0,9972	0,9908	0,9962

Através da Tabela 4 verifica-se que a isoterma que melhor representou os dados de equilíbrio de adsorção do corante reativo azul 5G pelo bagaço de cana-de-açúcar para todas as temperaturas de secagem empregadas no adsorvente foi o modelo de Sips, o qual apresentou elevados valores de R^2 e menores valores de χ^2 . O parâmetro β do modelo de Sips indica que o bagaço de cana possui uma superfície heterogênea devido ao seu valor próximo a zero. Segundo Apiratikul & Pavasant (2008), o expoente do modelo de Sips varia entre 0 e 1, sendo que valores próximo a unidade indicam sistemas homogêneos, ao passo que valores tendendo à zero indicam sistemas heterogêneos.

Comparativamente, Lambrecht *et al.* (2007), obtiveram valores de capacidade máxima de adsorção do corante reativo Azul 5G de 0,88 mg g⁻¹ e 1,23 mg g⁻¹, utilizando carvão ativado e resíduo de óleo de xisto pirolisado, respectivamente. O bagaço de cana de açúcar, portanto, apresenta-se como um material com elevada capacidade de adsorção para este corante.

5. CONCLUSÕES

A caracterização do bagaço de cana-de-açúcar indicou que este é um material não poroso e possui ponto de carga zero de 6,0. Os testes preliminares indicaram que o pH da solução exerce influência na interação entre o adsorvente, o qual fica carregado positivamente em valores ácidos, e o corante aniônico. O bagaço pode ser inteiramente aproveitado utilizando-se sua mistura

granulométrica. A temperatura de adsorção 30°C e velocidade de agitação 150 rpm apresentaram-se mais adequados. Finalmente, o bagaço pode ser seco em uma ampla faixa de temperatura de secagem, entre 30 e 80°C. A avaliação da cinética de adsorção indicou um tempo de equilíbrio de 48 h, sendo que o modelo de Elovich, característico de quimissorção em superfícies heterogêneas, melhor se ajustou aos dados experimentais. Os resultados de equilíbrio confirmaram que a temperatura de secagem não influencia sobre a capacidade de adsorção do bagaço, alcançado valores de aproximadamente 10,5 mg g⁻¹. A isoterma de Sips melhor representou os dados de equilíbrio para todas temperaturas avaliadas, indicando um processo em monocamada em superfícies heterogêneas. O bagaço de cana-de-açúcar, portanto, apresentou um elevado potencial de remoção do corante reativo Azul 5G, devido à capacidade de adsorção apresentada aliada à elevada disponibilidade deste resíduo, e sua possibilidade de utilização sem nenhum tratamento prévio, a não ser a sua secagem, a qual pode ser realizada em uma ampla faixa de temperatura.

6. REFERÊNCIAS

- AL-DEGS, Y.S.; EL-BARGHOUTHI, M.I.; EL-SHEIKH, A.H.; WALKER, G.M. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. *Dyes and Pigments*, v.77, p.16-23, 2008.
- APIRATIKUL, R.; PAVASANT, P. Batch and column studies of biosorption of heavy metals by *Caulerpa lentillifera*. *Bioresour. Technol.*, v.99, p.2766–2777, 2008.
- CARDONA, C.A.; QUINTERO, J.A.; PAZ, I.C. Production of bioethanol from sugarcane bagasse: Status and perspectives, *Bioresour. Technol.*, v.101, p.4754–4766, 2010.
- FIorentin, L. D.; TRIGUEROS, D.E.G.; MODENES, 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.
- GHAEDI, M.; GHAEDI, A.M.; HOSSAINPOUR, M.; ANSARI, A.; HABIBI, M.H.; ASGHARI, A.R. Least square-support vector (LS-SVM) method for modeling of methylene blue dye adsorption using copper oxide loaded on activated carbon: Kinetic and isotherm study. *J. Ind. Eng. Chem., In press*, 2013.
- GUSMÃO K.A.G.; GURGEL L.V.A.; MELO T.M.S.; GIL A.L.F. Application of succinylated sugarcane bagasse as adsorbent to remove methylene blue and gentian violet from aqueous solutions - Kinetic and equilibrium studies. *Dyes and Pigments*, v.92, p.967-974, 2012.
- LAMBRECHT, R.; BARROS, M.A.S.D.; COSSICH, E.S.; SILVA, E.A.; MATTA, G.K.L.; STACHIW, R. Adsorption of reactive blue 5G dye by activated carbon and pyrolyzed shale oil residue. *Adsorpt Sci Technol.*, v.25, p.741–749, 2007.
- MÓDENES, A.N.; ROSS, A.A.; SOUZA, B.V.; DOTTO, J.; GERALDI, C.Q.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; KROUMOV, A.D. Biosorption of BF-4B Reactive Red Dye by using Leaves of Macrophytes *Eichhornia crassipes*. *Int. J. Bioautomation*, v.17(1), p.33-44, 2013.
- RAFATULLAH, M.; SULAIMAN, O.; HASHIM, R.; AHMAD, A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. *J. Hazard. Mater.*, v.177, p.70–80, 2010.
- REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation, University of Illinois: Chicago, 2004.
- VIEIRA, A.P.; SANTANA, S.A.A.; BEZERRA, C.W.B.; SILVA, H.A.S.; CHAVES, J.A.P.; MELO, J.C.P.; SILVA FILHO, E.C.; AIROLDI, C. Removal of textile dyes from aqueous solution by babassu coconut epicarp (*Orbignya speciosa*). *Chem. Eng. J.*, v.173, p.334– 340, 2011.