

UTILIZAÇÃO DO PÓ DE SERRAGEM COMO ADSORVENTE ALTERNATIVO NA REMOÇÃO DE VERDE DE MALAQUITA

L. F. SILVA¹, M. S. GONÇALVES², K. Q. de CARVALHO³, C. KREUTZ², F. H. PASSIG⁴, L. M. LUNARDI¹, N. C. ROMANO²

¹ Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Departamento Acadêmico de Engenharia Civil
câmpus Campo Mourão (DAECI/UTFPR).

² Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Departamento Acadêmico de Ambiental câmpus
Campo Mourão (DAAMB/UTFPR).

³ Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Departamento Acadêmico de Construção Civil
câmpus Curitiba (DACOC/UTFPR).

⁴ Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia
Ambiental (PPGCTA/UTFPR).

E-mail para contato: livia_fernanda5@hotmail.com

RESUMO – Este trabalho teve por objetivo avaliar o pó de serragem (PS) como adsorvente na remoção de verde de malaquita em solução aquosa. Os resultados da caracterização do PS foram de 92,3%, 51,3% de concentração de carbono orgânico, 0,86% de teor de cinzas, 6,9% de teor de umidade e 4,1 de pH. A remoção máxima do corante foi de 94,6%. O modelo de Lagergren de pseudo-segunda ordem apresentou melhor ajuste dos dados experimentais (R^2 de 0,9936) nos ensaios cinéticos com 7 g de PS em solução com concentração de 9,0 mg.L⁻¹ e pH de 4,22 durante 90 min. O modelo da isoterma de Freundlich descreveu melhor o comportamento dos dados experimentais (R^2 de 0,9117), enquanto que o modelo de Langmuir não foi capaz de ajustar os dados experimentais (R^2 de 0,2031) nos ensaios com 0,30 g de massa do biossorvente em 15 mL da solução aquosa com verde de malaquita (0, 3, 6, 12, 20 e 25 mg.L⁻¹). A capacidade máxima de biossorção experimental (qm) do verde de malaquita no PS foi de 1,53 mg.g⁻¹.

1. INTRODUÇÃO

A etapa do tingimento na indústria têxtil é importante para o sucesso comercial dos produtos têxteis, pois o mercado exige que a coloração deve apresentar resistência quanto aos agentes desencadeadores do desbotamento e ser ainda economicamente viável (GUARATINI; ZANONI, 1999). Para Hart (1994), a relação de água consumida no tingimento de fios acrílicos e nylon varia de 80 a 170 L/kg e para malha de algodão de 80 a 160 L/kg. Garg *et al.* (2004) afirmam que a indústria de tingimento têxtil utiliza cerca de 1000 L de água para cada 100 kg de roupa processada.

Um dos principais problemas encontrados no tratamento de efluentes têxteis é a remoção da cor da água, que causa impacto estético, impede a entrada de luz no meio, retarda a atividade

fotossintética e interfere no crescimento da biota aquática, pois os corantes podem ser tóxicos para os organismos aquáticos e trazer riscos a saúde humana (GARG *et al.*, 2004).

De acordo com Sperling (2005), o tratamento de águas residuárias deve adequar-se ao padrão de qualidade associado aos conceitos de nível e eficiência do tratamento. Os processos tradicionais de tratamento de efluentes têxteis contemplam coagulação-floculação-decantação e adsorção, que apresentam eficiência na remoção de materiais particulados e em suspensão coloidal (FREIRE; FREITAS, 2010).

O carvão ativado é o material mais utilizado para remoção de corantes de solução aquosa, devido a sua capacidade de adsorção e elevada eficiência de remoção (WANG e LI, 2007). Segundo Gupta e Suhas (2009), um adsorvente pode ser considerado de baixo custo, se requerer pouco processamento para ser empregado, estiver disponível em abundância na natureza ou apresentar-se com um subproduto industrial. Argilas, silicatos, zeólitas naturais, bagaço de frutas e restos de folhas de chá, pele de tangerina (PAVAN *et al.*, 2007), casca de castanha do Pará (BAGDA, 2012) tem sido usados como adsorventes alternativos ao carvão ativado.

O objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência do pó de serragem do gênero *Pinus sp.* como material adsorvente em substituição ao carvão ativado na remoção de cor de solução aquosa contendo verde de malaquita.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Preparo do Biossorvente e Soluções

O pó de serragem foi coletado em uma serraria no município de Campo Mourão - PR, seco em estufa a 105 °C por 24 h e peneirado em peneira de malha 50 mesh (0,3 ABNT). A solução aquosa contendo verde de malaquita foi preparada com reagente sólido PA (Nuclear).

2.2 Caracterização do Pó de Serragem

Para caracterização do pó de serragem, foram determinados matéria orgânica, concentração de carbono orgânico e teor de cinzas, através do método proposto por Kiehl e Porta (1980); teor de umidade e pH determinados segundo metodologia de Tedesco *et al.* (1995) em triplicata (Tabela).

Tabela 1 - Caracterização do biossorvente

Parâmetros	Valores
Matéria Orgânica (%)	92,3
Concentração de Carbono Orgânico (%)	51,3
Teor de Cinzas (%)	0,86
Teor de Umidade (%)	6,9
pH	4,1

2.3 Estudos Cinéticos

O experimento cinético foi conduzido em batelada a 30 °C e 250 rpm. Foram utilizados 7 g do bioissorvente em 1000 mL de solução de verde de malaquita com concentração inicial de 9 mg.L⁻¹ e pH inicial de 4,22. O tempo de adsorção variou de 0 a 90 min, com coleta de amostras em intervalos de tempo de 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30 40, 60 e 90 min., filtradas e quantificadas por espectrofotometria UV-VIS em um espectrofotômetro Hach DR 5000 UV-VIS. As medidas de absorbância foram lidas no comprimento de onda de 617 nm, correspondente a máxima absorção do corante, identificado por experimento de varredura ao longo da faixa espectral de interesse.

Com os resultados do estudo cinético foram obtidos a eficiência de remoção e o tempo ótimo de remoção. A quantidade de corante adsorvido (q), em mg.g⁻¹, foi obtida pela Equação 1.

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

Em que: C_0 e C_e são a concentração de verde de malaquita inicial e no equilíbrio (mg.L⁻¹), respectivamente; V é o volume de solução (L) e m é a quantidade de bioissorvente usado (g).

2.4 Isotermas de Bioissorção

Para obtenção das isotermas de bioissorção, 0,30 g de massa do bioissorvente foi adicionada em 15 mL de solução aquosa contendo verde de malaquita em diferentes concentrações iniciais (0, 3, 6, 12, 20 e 25 mg.L⁻¹). As amostras de cada concentração foram mantidas em agitação de 250 rpm a 30 °C. Após o tempo de equilíbrio (90 min), as amostras foram submetidas à centrifugação a 3320 rpm por 10 min e o sobrenadante analisado quanto à concentração de verde de malaquita.

Todos os testes foram realizados em triplicata e os resultados experimentais foram ajustados aos modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin nas suas formas linearizadas (Equações 2, 3 e 4), respectivamente.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\text{máx.}} b} + \frac{C_e}{q_{\text{máx.}}} \quad (2)$$

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3)$$

$$q_e = B \ln(K_T C_e) \quad (4)$$

Em que: $q_{\text{máx.}}$ é a capacidade máxima de adsorção (mg.g⁻¹); b é a constante de bioissorção (L.mg⁻¹); K_F e n são as constantes da isoterma de Freundlich para a capacidade de bioissorção e intensidade de bioissorção, respectivamente; B é a constante de Temkin que relaciona o calor de adsorção com o número total de sítios (mg.g⁻¹) e K_T é a constante de Temkin (L.mg⁻¹).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Estudos Cinéticos

Com os resultados do estudo cinético observou-se que o tempo ótimo de remoção foi de 90 min, e que após este tempo a eficiência na remoção do corante passa a diminuir, em decorrência do processo de dessorção (Gráfico 1 e Tabela 2).

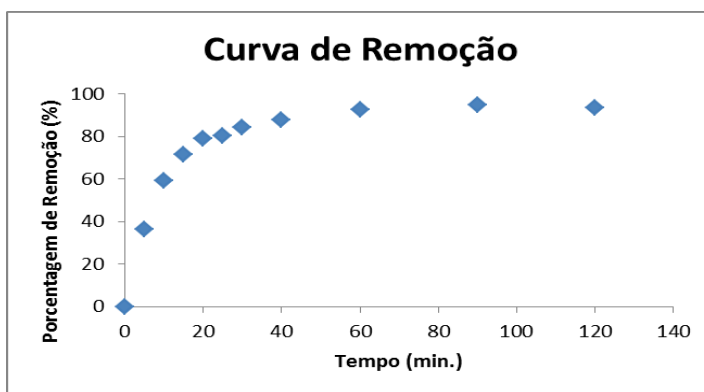


Figura 1. Cinética de biossorção para o verde de malaquita.

Tabela 2 – Tempo e porcentagem de remoção do verde de malaquita

Tempo (min.)	Remoção (%)
0	0,00
5	36,3
10	59,2
15	71,7
20	78,8
25	80,3
30	84,4
40	87,9
60	92,5
90	94,6
120	93,7

A maior porcentagem de remoção alcançada no experimento foi de 94,6%, o que indica a possibilidade do uso do pó de serragem no processo de remoção do corante verde de malaquita em solução aquosa. Resultados similares foram observados por Leite et al. (2009) de 90% utilizando espuma de poliuretano como adsorvente; Alves (2013) com 95,6% utilizando caulinita, 99,3% para

bentonita, e 99,4% para bentonita N₆; Bustos (2012) com 90% utilizando extratos naturais de mandioca; Anais (2010) de 100% com cascas de noz pecã.

Para Alves (2013) *apud* Nandi *et al.* (2009), o pH da solução pode modificar a carga da superfície do adsorvente, o grau de ionização da molécula de adsorvato e o grau de dissociação de grupos funcionais sobre os sítios ativos do adsorvente. Neste estudo o pH do bioissorvente pó de serragem foi de 4,1. De acordo com Kollmann (1959), a madeira é um material ácido com pH variável de 3,3 a 6,5. Valores similares a 6,5 foi observado por Rangel *et al.* (2013) para pó de serragem. Antunes (2010) observou pH de 4,4 no pó de serragem de madeira para fins de adsorção. O pH da solução inicial contendo verde de malaquita foi de 4,22, entretanto, após o ensaio cinético e a decantação do bioissorvente por 15 min, o pH final da solução foi de 4,85, com aumento em torno de 15%.

Os dados cinéticos foram ajustados aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem de Lagergren (Tabela 3). O modelo de pseudo-segunda ordem apresentou melhor ajuste dos dados experimentais na adsorção do corante verde de malaquita, com coeficiente de determinação de 0,9936. Além disso, este modelo apresentou resultados mais aproximados entre os valores da quantidade bioisorvida no equilíbrio (q_e) experimental e calculada.

Tabela 3 – Parâmetros cinéticos de bioissorção do corante verde de malaquita em pó de serragem

Constantes Cinéticas de Bioissorção						
Pseudo primeira-ordem				Pseudo segunda-ordem		
q_e (exp.) (mg.g ⁻¹)	q_e (calc.) (mg.g ⁻¹)	k_1 (min ⁻¹)	R ²	q_e (calc.) (mg.g ⁻¹)	k_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	R ²
1,20	0,8808	0,0607	0,9749	1,2667	0,1463	0,9936

O modelo de pseudo segunda-ordem descreve os processos de adsorção química que envolvem doação ou troca de elétrons entre o adsorvato e o adsorvente, como forças covalentes e trocas iônicas (HO, 2006; HO; MCKAY, 2000). Neste estudo, a taxa de bioissorção de pseudo-segunda ordem (k_2) para o verde de malaquita em pó de serragem foi de 1,2667 g.mg⁻¹.min⁻¹. Alves (2013) encontrou valores de K_2 de 4,6704 e de 0,9829 para adsorção de verde de malaquita, utilizando caulinita e bentonita N₆, respectivamente, como adsorventes.

3.2 Isotermas de Bioissorção

Os resultados experimentais obtidos foram ajustados às isotermas de bioissorção conforme os modelos de Temkin, Langmuir e Freundlich nas suas formas linearizadas (Tabela 4), entretanto, o modelo de Langmuir não foi capaz de ajustar os dados experimentais (R² de 0,2031). O parâmetro K_F é a constante de Freundlich e o parâmetro $1/n$ fornece informações sobre a isoterma e indica se a adsorção é favorável (valores entre 0 e 1) ou desfavorável (Lázaro *et al.*, 2008). Para a isoterma de Temkin, K_T é a constante da isoterma de Temkin e B é a constante relacionada ao calor de bioissorção.

Tabela 4 – Parâmetros das isotermas de Temkin e Freundlich para bioadsorção de verde de malaquita

Modelos Matemáticos					
Temkin			Freundlich		
B	K_T	R^2	K_F	$1/n$	R^2
0,3614	7,4470	0,8041	0,5159	0,6136	0,9117

O parâmetro K_F de 0,5159 indica a capacidade de adsorção e o parâmetro $1/n$ de 0,6136 mostra que a adsorção do verde de malaquita em pó de serragem é favorável, estando o valor entre 0 e 1. Peruzzo (2003) obteve valores para K_F de 17,5741 e $1/n$ de 0,2212 na adsorção de verde de malaquita em carvão ativado, em solução de pH neutro. Alves (2013) em experimento realizado para verificação da adsorção de verde de malaquita em caulinita, encontrou para a isoterma de Freundlich, R^2 de 0,9867, K_F de 3,9765 e $1/n$ de 0,3267; em bentonita N₃, R^2 de 0,9616, K_F de 26,347 e $1/n$ de 0,3611; em bentonita N₆, R^2 de 0,9883, K_F de 59,2825 e $1/n$ de 0,2479. Para Temkin foi encontrado valor de K_T igual a 0,0041 para caulinita.

O maior valor do coeficiente de determinação (R^2) foi observado para o modelo de Freundlich, sendo assim, o que mais se ajusta ao comportamento adsorptivo do corante verde de malaquita utilizando o pó de serragem como bioadsorvente. Através das isotermas de bioadsorção obtidas, pode-se comparar os modelos de Temkin e Freundlich com os dados experimentais (Figura 2).

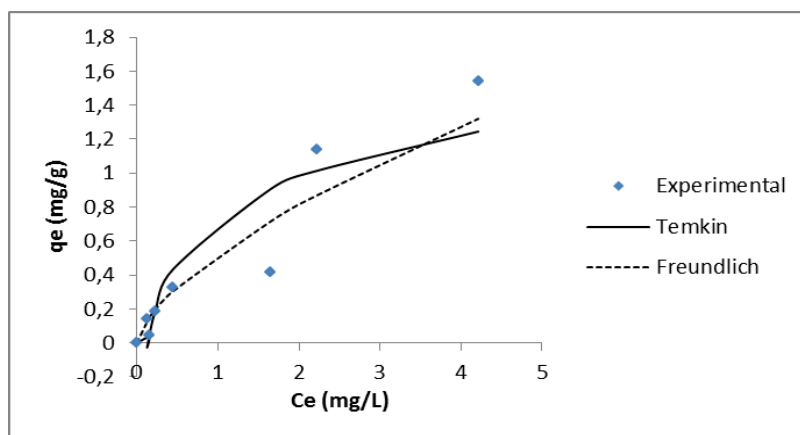


Figura 2 - Isotermas de bioadsorção do verde de malaquita em pó de serragem estimadas pelos modelos de Temkin e Freundlich.

O modelo de Freundlich descreveu melhor o comportamento dos dados experimentais em relação à bioadsorção de verde de malaquita em pó de serragem, confirmando os resultados mostrados na Tabela 3, com base nos coeficientes de determinação (R^2). Nota-se, ainda, que para concentrações mais elevadas de verde de malaquita, o modelo de Temkin tende a subestimar os valores de bioadsorção do corante.

O valor experimental para a capacidade máxima de bioadsorção (q_m) foi de 1,53 mg.g⁻¹ com concentração inicial de até 25 mg.L⁻¹ de verde de malaquita. Alves (2013) obteve 290,77 mg.g⁻¹ para

bentonita N₆, 274,73 mg.g⁻¹ para bentonita N₃ e 59,7 mg.g⁻¹ para caulinita ao utilizar argila como bioissorvente em concentração inicial de até 400 mg.L⁻¹ de verde de malaquita.

4 CONCLUSÃO

Foi verificada eficiência de remoção de 94,6% de verde de malaquita com do pó de serragem, sendo um indicativo da possibilidade do seu como bioissorvente alternativo em processos adsorptivos no tratamento de efluentes. O modelo cinético de Lagergren de pseudo-segunda ordem foi o que obteve melhor ajuste dos dados experimentais na adsorção do corante verde de malaquita (0,9936). O modelo de Freundlich descreveu melhor o comportamento dos dados experimentais e a capacidade máxima de bioissorção (q_m) experimental em pó de serragem, com concentração inicial de até 25 mg.L⁻¹ de verde de malaquita, foi de 1,53 mg.g⁻¹.

5. REFERÊNCIAS

ALVES, F. C. **Estudo dos processos de adsorção utilizando argilas como adsorventes para remoção do corante verde de malaquita**. 2013. 102 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica), Universidade Federal de Lavras, Lavras, Brasil, 2013.

ANAIS DO SALÃO INTERNACIONAL DE ENSINO, PESQUISA E EXTENSÃO, 2010, Rio Grande do Sul. Cascas de noz pecã. Um bioissorvente barato e eficiente para a remoção do corante catiônico verde malaquita de soluções diluídas, v. 2, n.1, 2010. Disponível em: <<http://seer.unipampa.edu.br/index.php/siepe/article/view/5039>>. Acesso em: 10 jan. 2014.

ANTUNES, M. L. P.; CAMARGO, S. R. G. de; JESUS, C. P. de; RUSSO, A. N. Estudo da utilização de serragem de madeira como adsorvente para tratamento de efluentes têxteis. *Revista de Estudos Ambientais*, v. 12, n. 2, p. 6-14, 2010.

BAGDA, E. The feasibility of using rosa canina galls as an effective new bioisorbent for removal of methylene blue and Crystal violet. *Journal of Hazardous Materials*, v. 43, n. 1-3, p. 63-75, 2012.

BUSTOS, J. A. R. **Uso dos extratos naturais de mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) para tratamento de águas contendo resíduos orgânicos**. 2012. 124 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2012.

FREIRE, F.B.; FREITAS, L. de S. Avaliação da Remoção de Cor de um Efluente Têxtil Sintético. Umuarama. *Engenharia Ambiental – Espírito Santo do Pinhal*, v. 7, n. 3, p. 241-249, 2010.

GARG, V. K.; AMITA, M.; KUMAR, R.; GUPTA, R. Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using Indian Rosewood sawdust: a timber industry waste. *Dyes and Pigments*, v. 63, n. 3, p. 243-250, 2004.

GUARATINI, C. I. C.; ZANONI, B. V. M. Corantes Têxteis. *Química Nova*, v. 23, n. 1, p. 71-78, 1999.

- GUPTA, V. K.; SUHAS, I. Application of low-cost adsorbents for dye removal. *Journal of Environmental management*, v. 90, n. 8, p. 2313-2342, 2009.
- HART, E. Reciclagem de Água, um Programa Economicamente Viável e Tecnicamente Inovativo. *Química Têxtil*, p. 07-10, 1994.
- HO, Y. S.; MCKAY, G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Resources*, v. 34, n. 3, p. 735-742, 2000.
- HO, Y. S. Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials, Amsterdam*, v. 136, n. 3, p. 681-689, 2006.
- KIEHL, E. J.; PORTA, A. *Análises de lixo e composto*. 1 ed. Piracicaba: Departamento de solos, geologia e fertilizantes, ESALQ, 1980.
- KOLLMANN, F. Tecnologia de La Madeira y Sus Aplicaciones. Madrid: *Instituto forestal de Investigaciones y experiencias y servicio de la madera*. Madrid, v. 1, 1959.
- LÁZARO, D.A.; MANSUR, M.B.; FRANCA, A.S.; OLIVEIRA, L.S.; ROCHA, S.D.F. Performance of cold-pressed cake from *Raphanus sativus* (L.Var.) oilseeds, a solid residue from biodiesel production, as adsorbent for basic dyes. *International Journal of Chemical Engineering*, v.1, p. 289-302, 2008.
- LEITE, B.T.; ROBAINA, F. N.; CASSELLA J. R. Estudo da remoção do corante catiônico verde de malaquita em meio aquoso empregando espumas de poliuretano. **Sociedade Brasileira de Química**, 31, 2009.
- PERUZZO, Lucile C. **Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluente da indústria têxtil em colunas de leito fixo**. 2003. 80 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2003.
- RANGEL, F.; CARVALHO, K.Q. de; BAETTKER, E.C.; FREIRE, F.B. Caracterização físico-química do carvão ativado e do pó de serragem para adsorção. Campo Mourão, 2013.
- SPERLING, Marcos V. **Introdução à Qualidade da Água e ao Tratamento de Esgoto, Princípio do Tratamento Biológico de Águas Residuárias**. 3 ed: Belo Horizonte, 2005.
- TEDESCO, M. J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C. A. et al. Análises de solo, plantas e outros materiais. Porto Alegre: Departamento de solos, UFRGS. 1995. (Boletim Técnico n. 5) 174p. Disponível em: < <http://pt.scribd.com/doc/41082320/Tedesco-et-al-1995>>. Acesso em: 2 ago. 2013.
- WANG, S.; LI, H. Kinetic modelling and mechanism of dye adsorption on unburned carbon. *Dyes and pigments*. v. 72, n.3, p. 308-314, 2007.