

FIBRA DE PIAÇAVA: ADSORVENTE ALTERNATIVO NA REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO E PRETO REATIVO 5 DE SOLUÇÕES AQUOSAS

B.S.MARQUES¹, G. L. DOTTO¹,

¹ Universidade Federal de Santa Maria, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: bsmarques7@gmail.com

RESUMO – O presente trabalho teve por propósito avaliar a fibra de piaçava como adsorvente alternativo na remoção dos corantes azul de metileno (AM) e preto reativo5 (PR5) de soluções aquosas. Foram realizados estudos em relação a equilíbrio e termodinâmica, considerando ajuste dos modelos de Freundlich, Langmuir, Redlich–Peterson e Sips aos dados experimentais. Todos os ensaios foram conduzidos com volume, velocidade de agitação e quantidade de adsorvente iguais a 50 mL, 220 rpm e 0,025 g, respectivamente, durante 240 minutos. Para os estudos envolvendo equilíbrio, soluções aquosas dos corantes foram preparadas em concentrações de 30 a 300 mg L⁻¹ e ensaios foram conduzidos nas temperaturas de 25,35 e 45 °C. Verificou-se que a capacidade de adsorção foi favorecida pelo aumento da temperatura, tanto em relação ao PR5, quanto ao AM, alcançando valores iguais a 223,9 mg g⁻¹ e 427,2 mg g⁻¹, respectivamente. O modelo de Redlich-Peterson mostrou-se mais adequado para caracterizar as isotermas de equilíbrio de ambos os corantes. Já os estudos termodinâmicos mostraram que a adsorção foi espontânea, favorável e endotérmica. Os resultados obtidos indicaram potencial na remoção de corantes através da adsorção com fibra de piaçava.

1. INTRODUÇÃO

Chave na economia brasileira, o setor têxtil constitui-se como uma significativa fonte de geração de empregos. Não obstante, os efluentes têxteis gerados representam um fator de risco tanto à população humana quanto ao meio ambiente, tendo em vista o potencial mutagênico e carcinogênico de determinados compostos presentes nos efluentes produzidos. Dessa forma, órgãos regulamentadores vêm trabalhando no sentido de fomentar políticas que reduzam os impactos sociais e ambientais do setor têxtil, através de exigências legais que impliquem no tratamento adequado dos efluentes produzidos, previamente a seu descarte nos cursos d'água (Dotto *et al.*, 2013).

Dentre as possibilidades disponíveis para remoção de corantes, a adsorção revela-se uma opção interessante, devido ao baixo custo de operação aliado à eficiência na remoção de compostos indesejados. Dessa maneira, a busca por adsorventes abundantes e de baixo custo tornou-se contínua, a fim de reduzir ainda mais os custos do tratamento do efluente. Nesse sentido, uma alternativa seria a fibra de piaçava, resíduo proveniente de processos industriais voltados para a produção de vassouras, enchimento de assentos de carros, cordoaria e escovões (Avelar, 2008).

Assim, este trabalho tem por intuito avaliar a fibra de piaçava quanto a seu potencial na remoção de azul de metileno e preto reativo 5, através da operação de adsorção, com enfoque nos estudos envolvendo equilíbrio e termodinâmica, bem como na determinação das características do adsorvente.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Caracterizações do adsorvente

O adsorvente foi adquirido com auxílio da Universidade Estadual de Santa Cruz/BA. A caracterização da fibra de piaçava deu-se através da microscopia eletrônica de varredura (MEV, (Jeol, JSM 6060, Japão)), e a identificação dos grupamentos funcionais ocorreu mediante análise de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR, (Shimadzu, Prestige 21, Japão)).

2.2 Ensaios de adsorção

A adsorção foi realizada em incubadora (Shaker SL 222-SOLAB), a 220 rpm, sendo todos os ensaios conduzidos em soluções aquosas de volume igual a 50 mL. Foram preparadas soluções de AM e PR5 nas concentrações de 30, 50, 100, 200 e 300 mg L⁻¹. Previamente à realização dos ensaios, foi efetuado o ajuste das soluções de AM e PR5 para os pHs 10 e 2, respectivamente. A quantidade de adsorvente em cada amostra foi fixada em 0,025 g, de acordo com referências de estudos anteriores. Os ensaios ocorreram nas temperaturas de 25°C, 35°C e 45°C, durante períodos de 240 minutos. As amostras coletadas nos ensaios foram filtradas e quantificadas em espectrofotômetro (UV mini-1240). As capacidades de adsorção (q_e , mg g⁻¹) foram obtidas a partir da Equação 1:

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

onde, C_0 e C_e (mg L⁻¹) são as respectivas concentrações dos corantes no início e no equilíbrio, m (g) é a massa de adsorvente e V (L) é o volume de solução.

2.3 Modelos de equilíbrio

Para ajuste aos dados experimentais das isotermas, utilizaram-se os modelos de Freundlich (Freundlich, 1906), Langmuir (Langmuir, 1918), Sips (Sips, 1948) e Redlich-Peterson, representados nas Equações 2, 3, 4 e 5, respectivamente:

$$q_e = k_F C_e^{1/n_F} \quad (2) \quad q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + (k_L C_e)} \quad (3) \quad q_e = \frac{q_S (k_S C_e)^m}{1 + (k_S C_e)^m} \quad (4) \quad q_e = \frac{k_{RP} C_e}{1 + (a_{RP} C_e)^\beta} \quad (5)$$

onde k_F ((mg g⁻¹)(mg L⁻¹)^{-1/n_F}), k_L (L mg⁻¹), k_S (L mg⁻¹) e k_{RP} (L g⁻¹) são as constantes de Freundlich, Langmuir, Sips e Redlich-Peterson, respectivamente. As capacidades máximas de adsorção dos modelos de Langmuir e Sips estão representadas por q_m e q_S (mg g⁻¹), $1/n_F$ corresponde ao fator de heterogeneidade, m é o expoente do modelo de Sips e a_{RP} (L mg⁻¹)^β e β equivalem a constantes de Redlich-Peterson.

2.4 Parâmetros termodinâmicos

Com o intuito de analisar o comportamento termodinâmico da adsorção, os valores das variações da energia livre de Gibbs (ΔG^0 , kJ mol⁻¹), entalpia (ΔH^0 , kJ mol⁻¹) e entropia (ΔS^0 , kJ mol⁻¹ K⁻¹) foram estimados pelas Equações 6, 7 e 8:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (6)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (7)$$

$$\ln K = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (8)$$

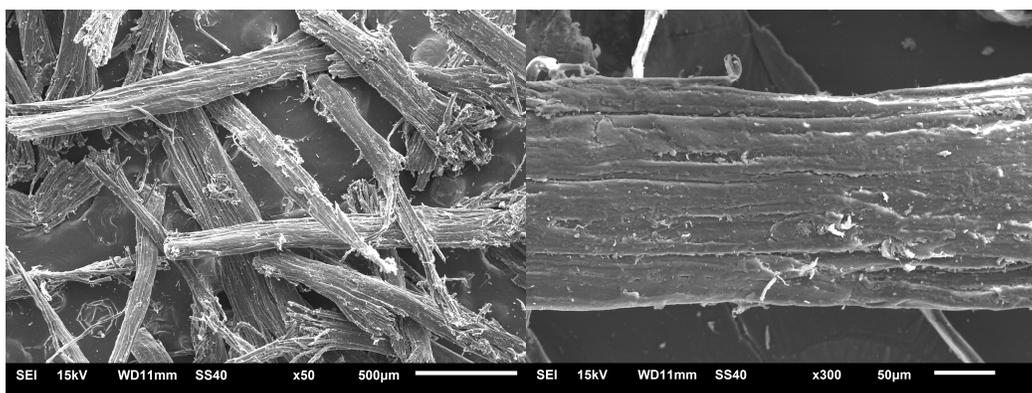
onde T é a temperatura (K); R é a constante universal dos gases (8,314 J mol⁻¹ K⁻¹) e K é a constante de equilíbrio.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Características do adsorvente

As Figuras 1 e 2 apresentam respectivamente as imagens de MEV e o espectro FTIR das fibras de piaçava. As Figuras 1 (a) e 1 (b) mostram que a piaçava tem uma estrutura fibrosa, composta por fibrilas menores. Os comprimentos das fibras são variados e o diâmetro é na ordem de 80-100 micrômetros. No espectro FTIR da Figura 2, as principais bandas foram observadas em 3300, 2950, 1750 e na região de 1500-1000 cm⁻¹. A banda intensa em 3300 cm⁻¹ pode ser atribuída ao estiramento de ligações OH presentes na lignina, celulose ou hemicelulose. A banda em 2950 cm⁻¹ é relativa a vibrações simétricas ou assimétricas de -CH₂. A banda em 1750 cm⁻¹ está relacionada com o C=O da carbonila, que juntamente com o ombro ao redor de 1100 cm⁻¹ sugere a presença de ácidos, ésteres ou lactonas ligadas a anéis aromáticos. A banda na região de 1000 cm⁻¹ é relativa aos estiramentos de C-O da lignina, celulose ou hemicelulose ou ainda C-O-C da celulose ou hemicelulose. Na região de 1500-1000 cm⁻¹ podem-se observar as vibrações de anéis guaiacilicos da lignina. Estes grupos funcionais podem ser potenciais sítios para a adsorção de corantes, fazendo da fibra de piaçava uma alternativa viável.

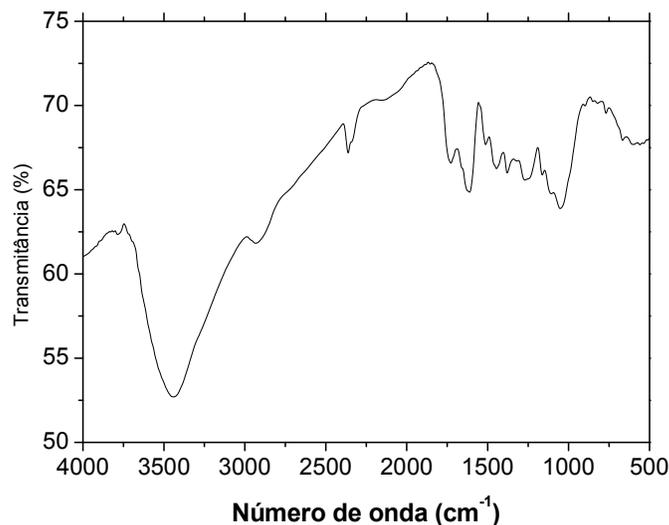
Figura (1) – Imagens de MEV das fibras de piaçava.



(a)

(b)

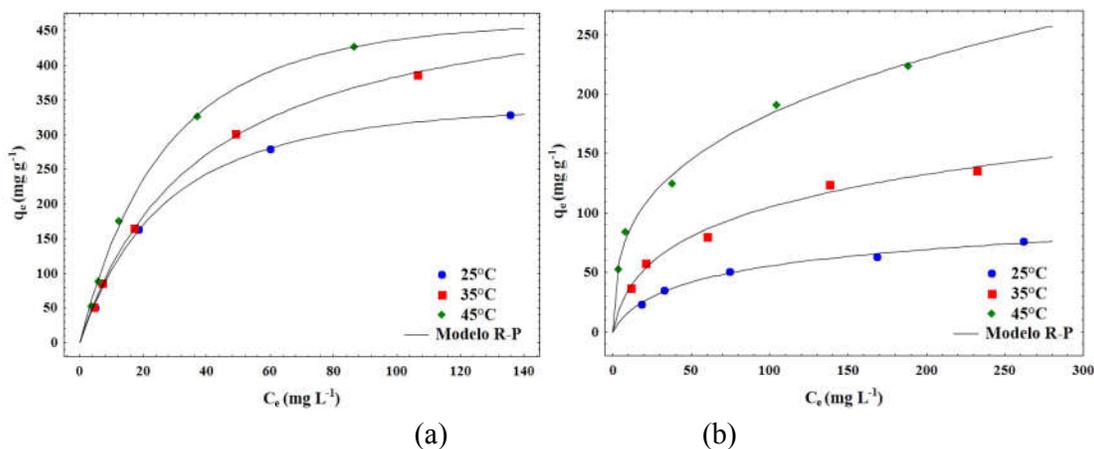
Figura (2) – Espectro FTIR das fibras de piaçava.



3.2 Isotermas de equilíbrio

Na Figura (3), são apresentadas as isotermas de adsorção para o azul de metileno (a) e preto reativo 5(b), nas temperaturas de 25°C, 35°C e 45°C. Observa-se na Figura (3) que, em ambos os casos, a capacidade de adsorção é favorecida pelo aumento da temperatura. Assim, as capacidades máximas de adsorção foram observadas em 45°C, atingindo 223,9 mg g⁻¹ para o PR5 e 427,9 mg g⁻¹ para o AM. Especialmente no caso do AM, nota-se que em comparação à capacidade máxima de adsorção obtida para outros materiais a 25°C, como palha de milho (102,8 mg g⁻¹) e resíduo do palmito pupunha (50,9 mg g⁻¹)(Honorato *et al.*, 2015) e fibra de ouricuri (29,8 mg g⁻¹)(Silva *et al.*, 2015), o desempenho alcançado com a fibra de piaçava revelou-se muito superior (328,8 mg g⁻¹).

Figura (3) - Isotermas de equilíbrio e modelo Redlich-Peterson ajustado aos pontos experimentais, em 25, 35 e 45°C, para a) AM e b) PR5.



Ainda na Figura (3), a capacidade de adsorção observada no AM a 45°C foi superior a do PR5 na mesma temperatura. É provável que, sendo o PR5 maior em sua estrutura molecular do que o AM, a interação com o adsorvente tenha sido dificultada, reduzindo assim a capacidade de adsorção. Observação similar foi realizada em trabalho de Dotto *et al*(2013), durante estudo sobre a adsorção de corantes alimentícios em filmes de quitosana.

Os parâmetros dos modelos ajustados aos dados experimentais constam na Tabela 1, bem como os respectivos valores de R² e EMR. A partir da Tabela 1, faz-se perceptível que tanto o modelo de Redlich-Peterson quanto o de Sips poderiam descrever adequadamente os pontos experimentais de ambos os corantes, tendo em vista os valores do coeficiente de determinação (R²> 0,99) e erro médio relativo (EMR< 4,7 %).

Tabela 1– Parâmetros de equilíbrio para a adsorção do AM e do PR5.

Temperatura	Azul de metileno			Preto reativo 5		
	25°C	35 °C	45 °C	25 °C	35 °C	45 °C
<i>Freundlich</i>						
K _F (mg g ⁻¹)(mg L ⁻¹)	40,8	35,5	42,7	8,67	16,03	37,5
1/n _F	0,44	0,52	0,53	0,392	0,400	0,343
R ²	0,964	0,981	0,974	0,991	0,988	0,996
EMR (%)	17,61	14,18	17,93	4,95	6,19	4,44
<i>Langmuir</i>						
q _m (mg g ⁻¹)	399,6	521,6	579,5	87,6	159,8	228,8
k _L (L mg ⁻¹)	0,04	0,03	0,03	0,019	0,023	0,054
R ²	0,998	0,999	0,998	0,994	0,984	0,957
EMR (%)	4,36	2,88	5,35	2,70	6,70	13,29
<i>Redlich-Peterson</i>						
k _{RP} (L g ⁻¹)	13,1	13,9	17,4	2,49	7,09	161,51
a _{RP} (L mg ⁻¹) ^β	0,019	0,026	0,016	0,079	0,179	3,894
B	1,00	0,99	1,00	0,823	0,753	0,675
R ²	0,999	0,999	0,999	0,997	0,991	0,996
EMR (%)	3,40	2,93	3,44	2,73	4,64	4,01
<i>Sips</i>						
q _{mS} (mg g ⁻¹)	370,9	502,8	518,4	105,9	220,8	774,5
k _S (L mg ⁻¹)	0,04	0,03	0,04	0,012	0,009	0,001
m _S	1,14	1,04	1,15	0,772	0,686	0,418
R ²	0,999	0,999	0,999	0,996	0,992	0,996
EMR (%)	2,73	2,44	1,70	2,93	4,61	3,86

3.3 Análise termodinâmica

A Tabela 2 apresenta os parâmetros termodinâmicos para a adsorção de AM e PR5, estimados a partir do modelo de Redlich-Peterson.

Verifica-se na Tabela 2 que, para os dois corantes, a adsorção foi espontânea e favorável, a julgar pelos valores negativos de ΔG⁰. É também assinalável que os valores de ΔG⁰ tendem a ficar ainda mais negativos conforme o aumento da temperatura, sendo a adsorção mais favorecida em 45°C. Os valores positivos de ΔH⁰ e ΔS⁰ indicam que a adsorção é endotérmica e que a desordem aumenta após a operação.

Tabela 2 - Parâmetros termodinâmicos.

Temperatura (°C)	ΔG^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔS^0 (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)
Azul de metileno			
25	-23,5		
35	-24,3	11,2	0,12
45	-25,8		
Preto reativo 5			
25	-19,3		
35	-22,7	163,1	0,61
45	-31,7		

3. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Para ambos os corantes, verificou-se que a adsorção foi favorecida pelo aumento da temperatura de operação, com capacidades máximas de adsorção registradas em 45°C, sendo iguais a 427,9 mg g⁻¹ e 223,9 mg g⁻¹ para AM e PR5, respectivamente. Nos dois casos, o modelo de Redlich-Peterson revelou-se como mais conveniente para ajuste das isotermas de adsorção. A adsorção foi espontânea, favorável e endotérmica. Em vista de todos estes aspectos, pode-se afirmar que a fibra de piaçava apresenta potencial para retenção de corantes têxteis em meio aquoso.

3. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AVELAR, F.F.; Utilização de fibra de piaçava na preparação de carvões ativados. 2008. 88f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica). Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais. 2008.

DOTTO, G.L.; MOURA, J.M; CADAVAL, T.R.S. ; PINTO, L.A.A. Application of chitosan films for the removal of food dyes from aqueous solutions by adsorption. *Chemical Engineering Journal*, v.214, p.8–16, 2013.

FREUNDLICH, H.; Over the adsorption in solution, *Z. Phys. Chem. A57*, p. 358–471, (1906).

HONORATO, A. C., MACHADO, J. M., CELANTE, G., BORGES, W. G., DRAGUNSKI, D. C.; CAETANO, J. Biossorção de azul de metileno utilizando resíduos agroindustriais. *Rev. Bras. Eng. Agríc. Ambiental*, v. 19, n. 7, p. 705-710, 2015.

LANGMUIR, I.; The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum; *J. Am. Chem. Soc.* 40; p. 1361–1403; (1918).

REDLICH, O.; PETERSON, D. L.; A useful adsorption isotherm, *J. Chem. Phys.* 63; p. 1024–1027.1959.

SILVA, T. S. D; HENRIQUE, D. C; MEILI, L.; SOLETTI, J. I.; CARVALHO, S. H.A. D. Utilização da fibra de ouricuri (*Syagrus coronata*) na remoção do corante azul de metileno: variáveis de processo e isoterma de adsorção. *Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados*. São Carlos, 2015.

SIPS, R. *J. Chem. Phys.*, v. 16, p. 490- 495, 1948.