

TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO VERDE MALAQUITA UTILIZANDO PALHA DE MILHO MODIFICADA VIA ULTRASSOM

L. KLEIN¹, D. R. LIMA¹ e G. L. DOTTO¹

¹Universidade Federal de Santa Maria, Departamento de Engenharia Química.
E-mail para contato: laura_klein83@hotmail.com

RESUMO – O presente trabalho teve como objetivo estudar a remoção do corante verde malaquita de águas residuais através da adsorção utilizando palha de milho *in natura* e tratada via ultrassom. O modelo de pseudo-segunda ordem foi adequado para a cinética de adsorção e o modelo de Freundlich foi apropriado para representar o equilíbrio. A máxima capacidade de adsorção encontrada para os experimentos com efluente sintetizado em concentração de 200 mg L⁻¹ foi de 257,1 mg g⁻¹ para a palha de milho *in natura* e de 283,8 mg g⁻¹ para o adsorvente modificado, gerando 66,6 % e 73,3 % de remoção, respectivamente, enquanto para os experimentos com o efluente real obteve-se 56,3 % e 63,2%, respectivamente.

1. INTRODUÇÃO

Com o desenvolvimento industrial, agravam-se os problemas ambientais devido à eliminação de rejeitos tóxicos. Efluentes industriais contendo corantes sintéticos são gerados em diferentes setores industriais, tais como têxtil, papel, couro, plástico e processamento mineral, e o seu despejo é uma das principais fontes de poluição aquática (Khataee *et al.*, 2015). Esses rejeitos, quando eliminados sem um tratamento adequado, representam perigo ao meio ambiente (Srinivasan e Viraraghavan, 2010). Existem diversos métodos de tratamento para a remoção de corantes de efluentes aquosos. Uma das técnicas mais eficientes é a adsorção, devido ao seu baixo custo, baixa necessidade energética e simples operação (Esquerdo *et al.*, 2014). Devido à necessidade de um adsorvente presente em larga escala, reutilizável e de baixo custo, resíduos agroindustriais vêm sendo pesquisados na remoção de corantes. Neste trabalho, objetivou-se estudar a adsorção do corante Verde Malaquita, utilizando palha de milho *in natura* e modificada via ultrassom.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Desenvolvimento do adsorvente

A palha de milho foi obtida em uma propriedade rural no estado do Rio Grande do Sul. O material passou por lavagem com água destilada, secagem em estufa por 24 h a 40 °C, moagem e peneiramento até atingir a faixa granulométrica de 68 a 75 µm. Em seguida, o pó resultante foi lavado novamente com água deionizada, até atingir pH 7, e seco em estufa por 24 h a 40 °C. A modificação via ultrassom da palha de milho realizou-se em um processador ultrassônico (UP400S, Hielscher, Alemanha) de 400 W, equipado com um sonotrodo de titânio,

durante 1 h a 24 kHz. Os parâmetros utilizados foram: ciclo de 1, amplitude de 90% e temperatura de 25 °C. Após o tratamento, a palha de milho foi separada por filtração e sua secagem foi realizada em estufa. Os adsorventes *in natura* e modificado via ultrassom foram caracterizados via microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Jeol, JSM-6610LV, Japão) e espectroscopia em infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) (Prestige, 21210045, Japão) e ponto de carga zero (pH_{PCZ}).

2.2 Ensaios de adsorção

Para o preparo das soluções sintéticas, utilizou-se o corante verde malaquita (C₂₃H₂₅ClN₂, massa molecular de 364,9 g mol⁻¹, pureza de 98%), fornecido pela Synth, Brasil. O efluente real, gerado através de descartes laboratoriais, consiste em uma mistura de corantes. Entre eles estão o verde malaquita, cristal violeta e azul de metileno, em concentração desconhecida. Todos os testes de adsorção foram realizados em batelada em um agitador termostatizado (Marconi, MA 093, Brasil), com agitação constante de 200 rpm. O volume de solução foi fixado em 50 mL, a massa de adsorvente em 0,025 g e a temperatura em 25 °C. O pH foi ajustado para 6. Para o estudo cinético, utilizou-se uma solução de verde malaquita com concentração de 25 mg L⁻¹ variando-se o tempo de contato em 2, 6, 10, 20, 30, 60, 90, 120 e 240 minutos. Para a construção das isoterma de adsorção, o adsorvente ficou em contato com a solução por 4 h, variando-se a concentração inicial do adsorbato em 25, 50, 100 e 200 mg L⁻¹. Após estes testes, amostras foram coletadas e centrifugadas (Centribio, 80-131 2B, Brasil) a 5000 rpm por 30 minutos, e a concentração remanescente de verde malaquita na fase aquosa foi determinada por espectrofotometria em λ=617nm (Biospectro SP-22, Brasil). Com os resultados das análises, calculou-se a capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) de cada amostra, conforme a equação 1.

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

O experimento de adsorção com o resíduo de corantes gerado em laboratório foi realizado com um tempo de contato de 4 h e após encaminhado para varredura espectral (SHIMADZU, UV-2600). Através do cálculo da área abaixo das curvas geradas antes e após adsorção e aplicação na equação 2, obteve-se o percentual de remoção:

$$R = \frac{A_R - A_B}{A_R} 100\% \quad (2)$$

2.3 Cinética e isoterma

Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, representado pela equação 3, e pseudo-segunda ordem, conforme a equação 4, foram usados para representar a cinética de adsorção.

$$q_e = q_1(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (3)$$

$$q_e = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_2^2} + \frac{t}{q_2}} \quad (4)$$

Os dados experimentais obtidos no estudo do equilíbrio foram ajustados aos modelos de isotermas de Langmuir e de Freundlich, representados pelas equações 5 e 6, respectivamente.

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (5)$$

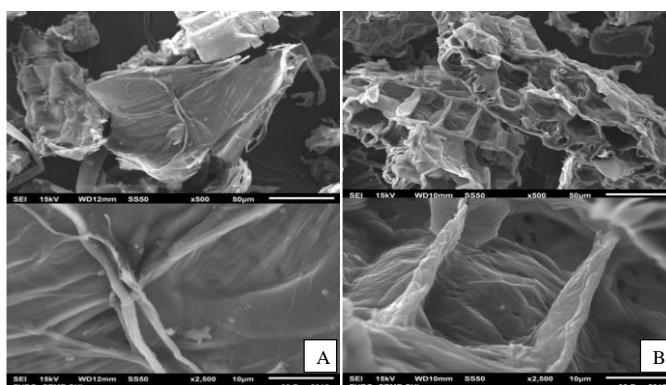
$$q_e = k_F C_e^{1/n_F} \quad (6)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização do adsorvente

O FT-IR dos adsorventes apresentou similaridade, indicando que não houve degradação dos grupos funcionais devido ao tratamento ultrassônico. Os principais grupos funcionais identificados foram hidroxila, carboxila e lactonas. As imagens obtidas via MEV estão apresentadas nas Figuras 1A e 1B. Observa-se que a palha de milho *in natura* (2A) possui uma estrutura não-porosa, enquanto que o adsorvente com tratamento ultrassônico (2B) apresentou cavidades e protuberâncias. Isto aponta que a modificação via ultrassom foi adequada para alterar as características estruturais da palha de milho. O ponto de carga zero correspondeu ao pH 2,3, mostrando que o corante verde malaquita é propício a ser adsorvido pela palha de milho.

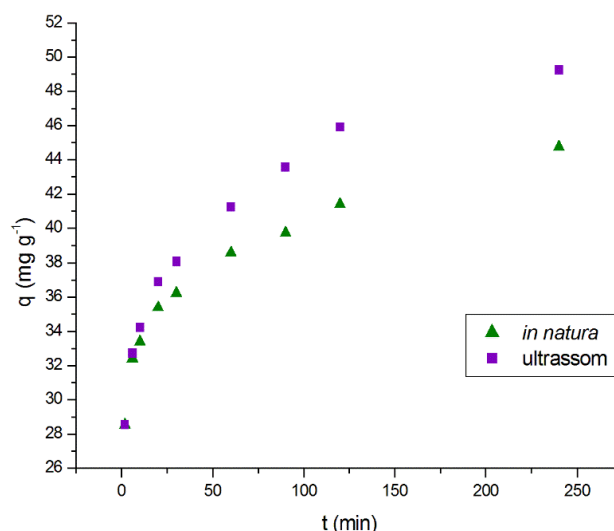
Figura 1: Microscopia eletrônica de varredura para (A) palha de milho *in natura* (B) Modificada via ultrassom.



3.2 Estudo cinético e de equilíbrio

A Figura 2 apresenta a capacidade de adsorção de verde malaquita, para o adsorvente *in natura* e modificado, em função do tempo.

Figura 2: Cinética da adsorção de verde malaquita em palha de milho *in natura* e modificada via ultrassom ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $0,025\text{ g}$ de adsorvente, $C_0 = 25\text{ mg L}^{-1}$, pH 6).



Os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foram ajustados aos dados experimentais. Os parâmetros obtidos nos ajustes estão apresentados na Tabela 1 e 2. O modelo que melhor descreveu o comportamento cinético do processo foi o de pseudo-segunda ordem, tanto para a palha de milho *in natura*, como para o adsorvente com tratamento ultrassônico. A capacidade teórica de adsorção obtida no modelo foi de $39,9\text{ mg g}^{-1}$ para o adsorvente *in natura*, e de $43,55\text{ mg g}^{-1}$ para o adsorvente modificado.

Tabela 1: Parâmetros cinéticos

Pseudo-primeira ordem		
Parâmetro	<i>in natura</i>	Modificado
$q_1\text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	37,9	40,8
$k_1\text{ (min}^{-1}\text{)}$	0,633	0,484
R^2	0,9582	0,9363
EMR (%)	7,40	10,09
Pseudo-segunda ordem		
Parâmetro	<i>in natura</i>	Modificado
$q_2\text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	39,8	43,5
$k_2 \times 10^3\text{ (g mg}^{-1}\text{ min}^{-1}\text{)}$	0,0233	0,0145
R^2	0,9798	0,9699
EMR(%)	5,28	7,13

Os dados experimentais obtidos no estudo do equilíbrio estão apresentados na Figura 3. A máxima capacidade experimental de adsorção foi, para uma concentração inicial de 200 mg L^{-1} , de $257,10\text{ mg g}^{-1}$ para a palha de milho *in natura* e de $283,81\text{ mg g}^{-1}$ para a palha de milho modificada, com 66,64 % e 73,32 % de remoção, respectivamente. Isto indica uma melhoria

nas características estruturais do adsorvente causada pelo tratamento ultrassônico. Os modelos de Freundlich e Langmuir foram ajustados aos dados experimentais, estando os parâmetros apresentados na tabela 2. O modelo que melhor representou o equilíbrio de adsorção, para o adsorvente *in natura* e também com tratamento ultrassônico, foi a isoterma de Freundlich, devido aos maiores valores de R^2 e menores valores do erro médio padrão.

Figura 3: Isotermas de adsorção de verde malaquita em palha de milho *in natura* e modificada via ultrassom.

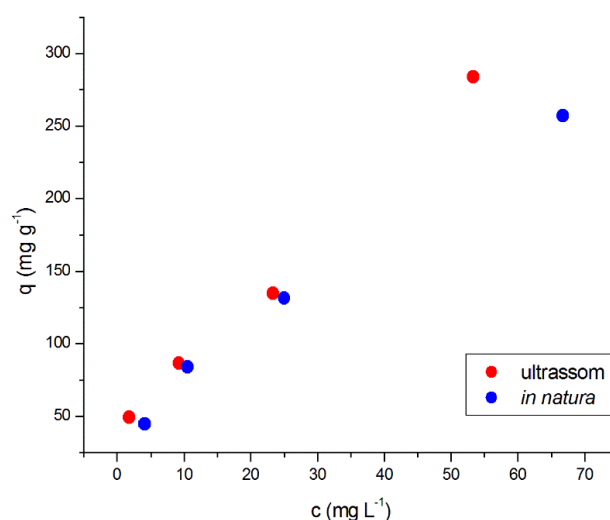


Tabela 2: Parâmetros de equilíbrio

Modelo de Freundlich		
Parâmetro	<i>in natura</i>	Modificado
$k_F ((\text{mg g}^{-1}) (\text{mg L}^{-1}))^{1/n_F}$	17,93	17,77
$1/n_F$	0,63	0,69
R^2	0,9992	0,9892
EMR(%)	2,47	13,70
Modelo de Langmuir		
Parâmetro	<i>in natura</i>	Modificado
$q_m (\text{mg g}^{-1})$	460,14	737,97
$k_L (\text{L mg}^{-1})$	0,0184	0,0114
R^2	0,9944	0,9801
EMR(%)	10,04	20,96

3.4 Estudo com efluente gerado em laboratório

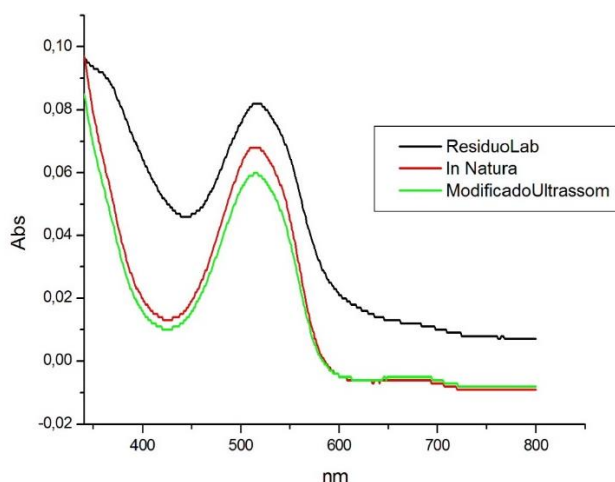
O resultado dos ensaios com o efluente gerado em laboratório está ilustrado na figura 4. A remoção percentual foi calculada através da equação 2, a partir do valor das áreas abaixo das bandas de adsorção. Obtiveram-se 56,34 % de remoção para a palha de milho *in natura* e

63,16% para o adsorvente modificado. O adsorvente mostrou-se, portanto, adequado para o tratamento desse efluente.

4. CONCLUSÃO

O presente estudo mostrou que a palha de milho pode ser empregada como um adsorvente promissor na remoção do corante verde malaquita de soluções aquosas, assim como no tratamento de efluentes contendo diversos corantes. A cinética foi melhor representada pelo modelo de pseudo-segunda ordem e o equilíbrio foi descrito mais adequadamente pela isoterma de Freundlich. As capacidades de adsorção foram de $257,1 \text{ mg g}^{-1}$ para a palha de milho *in natura* e de $283,8 \text{ mg g}^{-1}$ para a palha de milho modificada. O adsorvente também se mostrou adequado para o tratamento de efluentes contendo misturas de corantes em solução aquosa.

Figura 4: Varredura espectral do resíduo sem tratamento e após o processo de adsorção com os adsorventes *in natura* e modificado.



5. REFERÊNCIAS

- ESQUERDO, T. R. S.; CADAVAL, G. L.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Chitosan scaffold as an alternative adsorbent for the removal of hazardous food dyes from aqueous solutions. *Colloid Interface Sci.* v. 424, p. 7-15, 2014.
- KHATAEE, A.; SHEYDAEI, M.; HASSANI, A.; TASEIDIFAR, M. KARACA, S. Sonocatalytic removal of an organic dye using TiO_2 /montmorillonite nanocomposite. *Ultrason. Sonochem.* v. 22, p. 404-411, 2015.
- SILVA, F. M.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. S.; Adsorção do Corante Têxtil Azul de Remazol R por Pseudocaule da Bananeira (*Musa* sp). *Cad. Pesq.*, v. 17 n. 3, p. 71-77, 2010
- SRINIVASAN, A.; VIRARAGHAVAN, T. Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: A review. *J. Environ. Manage.* v. 91, p. 1915-1929, 2010.
- ZHANG, P.; WANG, T.; QIAN, G.; WU, D.; FROST, R. L. Removal of methyl orange from aqueous solutions through adsorption by calcium aluminate hydrates. *Colloid Interface Sci.* v. 426, p. 44-47, 2014.