

USO DE RESÍDUOS DA AGROINDÚSTRIA NA REMOÇÃO DO CORANTE VIOLETA CRISTAL

JORDANA GEORGIN¹, LETÍCIA CABRAL¹, PAOLA HERNANDES¹, DANIEL ALLASIA e GUILHERME LUIZ DOTTO¹

¹ Universidade Federal de Santa Maria, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: guilherme_dotto@yahoo.com.br

RESUMO – Neste trabalho foi utilizada a casca de Nóz pecã na remoção do corante catiônico, violeta cristal. Foram estudadas as curvas cinéticas o efeito da massa e o efeito do pH a partir da avaliação de diferentes parâmetros, bem como o tempo de contato. A capacidade de adsorção foi favorecida em pH ácido, sendo que a máxima capacidade de adsorção foi de 147,3 mg/g. O modelo pseudo-primeira ordem foi o mais adequado para representar as curvas cinéticas de adsorção.

1. INTRODUÇÃO

Um dos grandes problemas do mundo moderno é a poluição de águas superficiais proveniente, na maioria das vezes, do descarte inadequado de resíduos industriais e agrícolas (SANTOS et al., 1997; CORBI et al., 2006).

Os corantes são substâncias com elevado potencial de aplicação nas mais diversas áreas, utilizados para colorir os produtos finais de industriais têxteis, de pedras preciosas, couro, papéis, plásticos e alimentos. Estima-se que são mais de 100.000 corantes sintéticos no mercado, com uma produção anual de mais de 700.000 toneladas em todo o mundo (AL-FAWWAZ e ABDULLAH, 2016).

Os métodos para tratamento de efluentes industriais mais utilizados envolvem processos físicos e/ou químicos, como oxidação, troca iônica, adsorção por carvão ativado, separação por membrana, processos biológicos, eletroquímicos, fotoquímicos, neutralização/precipitação química, etc. (POLPRASET et al., 2012; MOHAN et al, 2008). Os procedimentos baseados na adsorção têm a vantagem de serem versáteis e acessíveis, entretanto o material adsorvente pode encarecer o processo.

O emprego de biossorventes torna-se ainda mais relevante quando são derivados de resíduos agroindustriais, os quais dependendo do volume produzido se tornam um problema ambiental. Dessa forma, dentre as vantagens deste material como biossorvente podemos citar sua abundância, baixo custo e a facilidade de obtenção, logo neste trabalho foi utilizado à casca da Noz pecã, visando verificar a eficiência deste biossorvente na remoção do corante violeta cristal.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Preparação e Caracterização do Biossorvente

As cascas da nóz pecã foram coletadas e lavadas com água destilada, e secadas durante 12 horas a 100 °C no forno. Em seguida as amostras foram trituradas em um moinho de facas e depois peneiradas separando as partículas menores que 2 mm. O biossorvente foi caracterizado mediante os seguintes métodos: microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raio-X, através do difratômetro Rigaku Miniflex 300.

2.2. Experimentos de Biossorção

O corante Violeta cristal utilizado nos experimentos tem as seguintes características: (407.9 g/mol; número CAS 548-62-9; fórmula empírica $C_{25}H_{30}N_3Cl$) é um corante usado como indicador de pH, para a coloração de Gram, como agente bactericida, como desinfetante de pele de animais e seres humanos, para a identificação das impressões digitais e para tingimento de algodão e seda. Os experimentos de biossorção foram realizados em um agitador com controle de temperatura (Marconi, MA 093, Brazil) a 200 rpm, utilizando as seguintes massas: 0,5; 0,8; 1; 1,5 e 2,0 g/L de biossorvente, na temperatura ambiente (25°C) no pH próprio da solução, em contato com 100 mL de uma solução de 100 mg/L de cada corante, e deixado sob agitação por 4 h.

O efeito do pH foi verificado nas faixas de 2; 4; 6,5; 8 e 10 na temperatura ambiente (25°C), concentração inicial do corante de 100 mg/L e tempo de contato de 1 h, objetivando garantir o equilíbrio entre as duas fases (biossorvente/adsorbato). As curvas cinéticas foram obtidas nas mesmas condições, porém na massa já determinada e no melhor pH, variando o tempo nos seguintes intervalos: 2, 6, 10, 15, 20, 40, 60, 90 e 120 min, também foram utilizadas soluções de 100, 200 e 300 mg/L.

2.3. Modelos Cinéticos

Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (Lagergren, 1898), pseudo-segunda ordem (Ho e McKay, 1998) e Elovich (Elovich, 1957) foram utilizados para ajustar os dados experimentais, como mostram as Equações 1, 2 e 3, respectivamente:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \quad (1)$$

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2 \quad (2)$$

Sendo, q_1 e q_2 (mg/g), são as capacidades de biossorção estimadas pelos modelos, k_1 (min^{-1}) e k_2 (g/mg.min) são as constantes da taxa de biossorção e t (min) é o tempo.

$$qt = \frac{1}{t} \ln(1 + abt) \quad (3)$$

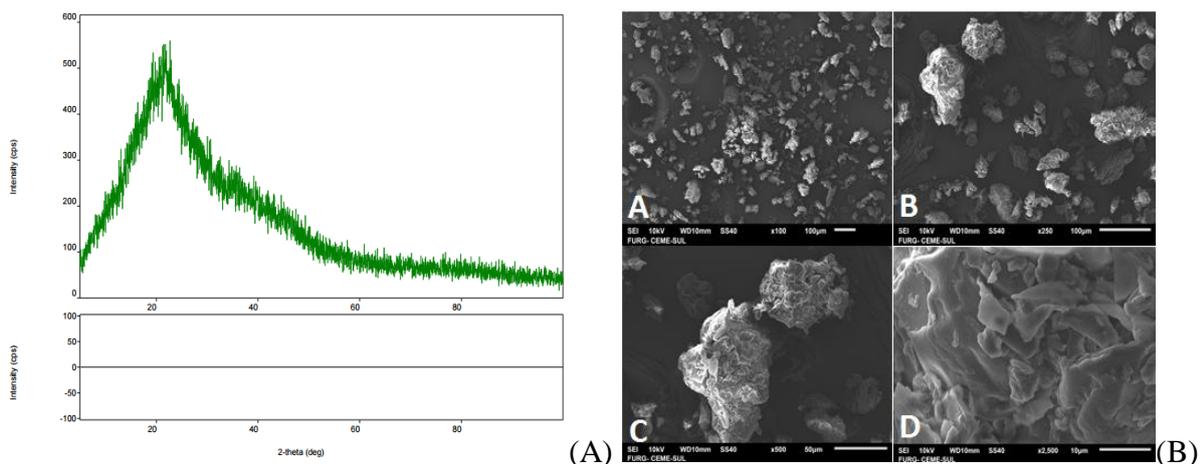
Onde, a é a taxa inicial devido $(dq/dt)=a$, quando $qt=0$ (mg/g.min) e b é a constante de desorção do modelo de Elovich (g/mg) que indica a extensão da cobertura da superfície (WU et al., 2009).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Características do Biossorvente

A primeira técnica utilizada para caracterizar o biossorvente foi o DRX, (Figura 1A) aonde é possível observar no difratograma que a casca de Noz pecã apresenta-se como um material amorfo. Observa-se um pico centrado em $2\theta = 21,36^\circ$ não havendo a formação de outras fases, indicando a ausência de fases cristalinas (LIOU, 2004; OLIVEIRA, et al. 2007; VLAEV, et al. 2011). Também foi realizado uma análise morfológica da amostra (MEV) (Figura 1B), aonde pode-se visualizar partículas não porosas e formas irregulares, além de tamanhos variados.

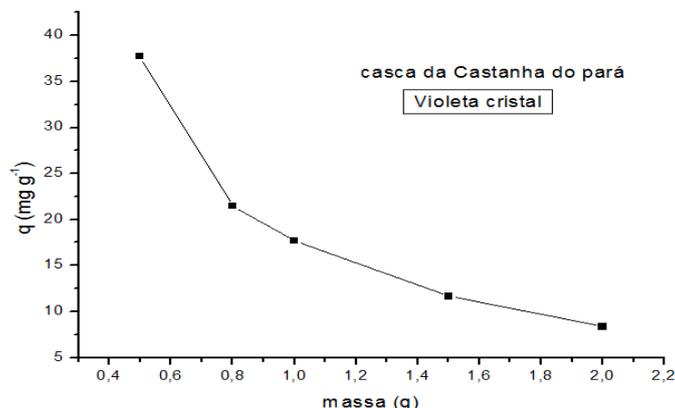
Figura 1- Difratograma da casca de Noz pecã (A), e análise morfológica (B).



3.2. Efeito da Massa

Analisando os valores encontrados no estudo de massa, observa-se que a melhor quantidade de massa encontrada para biossorção do violeta cristal foi de 0,5 g o que corresponde a 35,5 mg/g da capacidade de remoção.

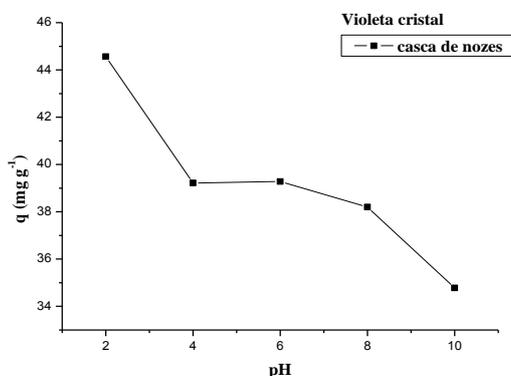
Figura 3 - Estudo de massas do biossorvente. Condições experimentais: concentração inicial do corante = 100 mg/L ; pH= 6,8 próprio da solução; temperatura = 25°C; volume = 100 mL; massas: 0,5; 0,8; 1; 1,5 e 2,0 g/L.



3.3. Efeito do pH

O pH é um dos fatores mais importantes relacionados com o processo de adsorção, uma vez que pode afetar a carga de superfície do adsorvente e, também, o grau de ionização do adsorbato (DOTTO; VIEIRA; PINTO, 2012). A Figura a seguir apresenta a relação entre o pH e a capacidade de adsorção.

Figura 4 - Efeito do pH na adsorção dos corantes Violeta cristal e Azul de metileno. Condições experimentais: concentração inicial do corante = 100 mg/L ; temperatura = 25°C; massa de bioadsorvente = 0,05 g; volume = 100 mL.

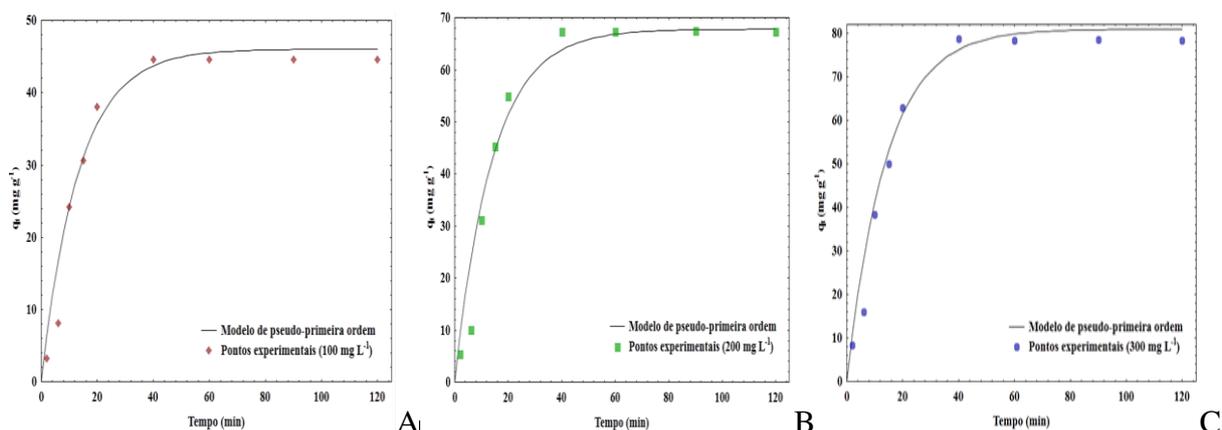


Os gráficos mostram os efeitos do pH do bioadsorvente na bioadsorção do corante Violeta cristal neste, dois aspectos podem ser visualizados. A capacidade de bioadsorção foi favorecida com a diminuição do pH, sendo os valores máximos obtidos a pH=2 o qual permaneceu na faixa de 45 mg/g logo, com o aumento do pH a remoção diminuiu significativamente, a razão para isto é que o bioadsorvente em meio básico acaba sofrendo um ataque no qual as moléculas presentes na casca, principalmente as fibras como a celulose, lignina e hemicelulose, se dissolvem quase que por completo, ocupando os sítios adsorptivos presentes no bioadsorvente, logo a adsorção acaba sendo prejudicada. Maior capacidade de bioadsorção com o uso de corantes catiônicos em pH's inferiores também foi obtido por Ulker et al. (2016), onde foi utilizado algas na bioadsorção do corante violeta cristal.

3.4. Curvas cinéticas

As curvas cinéticas de biossorção estão apresentadas na Figura 5 a seguir.

Figura 5 - Curvas cinéticas para a adsorção do corante Violeta cristal (A, B e C). Condições experimentais: pH = 2,5; temperatura = 25°C; massa de adsorvente = 0,5 g; volume = 100 mL; concentração inicial do corante = 100, 200 e 300 mg/L.



Nos primeiros minutos as curvas cinéticas iram se sobrepor, com um aumento da capacidade de biossorção. Após este período, a taxa de biossorção se estabelece consideravelmente, sendo o equilíbrio atingido a cerca de 20 min. As curvas cinéticas de biossorção do corante Violeta cristal foram ajustadas aos modelos pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich. E, para garantir a qualidade do ajuste, foi estimado o coeficiente de determinação (R^2) e o erro relativo médio (ARE), ambos apresentados na Tabela abaixo.

Tabela 1 – Violeta cristal para a casca de nozes

C_0 (mg/L)	100	200	300
<u>Pseudo-first order model</u>			
q_1 (mg/g)	46,019	67,79	80,95
k_1 (min^{-1})	0,0748	0,071	0,071
R^2	0,9473	0,9407	0,949
ARE (%)	23,7	24,36	15,23
<u>Pseudo-second order model</u>			
q_2 (mg/g)	52,1673	78,41	89,788
k_2 (g/mg.min)	0,001715	0,001	0,0011
R^2	0,9129	0,9031	0,9147
ARE (%)	32,2	33,089	22,7653
<u>Elovich</u>			
A	0,0844	0,0554	0,04781
B	7,512	9,955	12,73
R^2	0,8616	0,8571	0,87018
ARE (%)	41,3	39,99	28,11

Com base na tabela acima, verifica-se que o modelo de pseudo-primeira ordem foi o mais adequado para representar a biossorção, tendo em vista os valores mais elevados de R^2 e mais baixos de ARE em relação aos demais modelos ajustados. Uma vez que o modelo em

questão é aplicável aos estágios iniciais de adsorção, e que o tempo de contato necessário para atingir o equilíbrio foi em torno de 20 minutos, os resultados revelam-se coerentes.

4. CONCLUSÃO

Os resultados mostraram que o pH 2,5 foi o mais adequado para a biossorção. O modelo de pseudo-primeira ordem foi adequado para representar os dados cinéticos. A capacidade máxima de biossorção foi de 147,3 mg/g para o violeta cristal. Portanto os resultados mostraram-se eficazes na remoção do corante, logo, o processo de adsorção pode ser uma alternativa de tratamento às indústrias que utilizam esses corantes em seus processos produtivos.

5. REFERÊNCIAS

- AL-FAWWAZ, A. T.; ABDULLAH, M. Decolorization of Methylene Blue and Malachite Green by Immobilized *Desmodesmus* sp. Isolated from North Jordan. *International Journal of Environmental Science and Development*, v. 7, n. 2, p. 95–99, 2016.
- CORBI, J. J.; STRIXINO, S. T.; Santos, A.; Grande, M. D. *Quim. Nova* 2006, 29, 61.
- DOTTO, G.L.; VIEIRA, M.L.G.; PINTO, L.A.A. Kinetics and mechanism of tartrazine adsorption onto chitin and chitosan. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 51, p. 6862– 6868, 2012.
- LIOU, T. H.; Preparation and characterization of nano-structured silica from rice husk. *Materials Science and Engineering*, vol. A364, p. 313-323, 2004.
- MOHAN, D.; SINGH, K. P.; SINGH, V. K. *J. Hazard. Mater.* 2008, 152, 1045.
- OLIVEIRA, A. P. N. de; MONTEDO, O. R. K.; JUNKES J. A.; DELLA, V. P.; HOTZA, D.; Obtenção de sílica amorfa a partir da casca de arroz. Patente: PI 0504966-0 A, Data de Publicação: 07/08/2007.
- POLPRASERT, C.; SHARMA, K.; KOOTTATEP, T.; *Water science and technology* 2012, 52, 1.
- SANTOS, M. L. P.; SANTOS, J. S.; SANTOS, J. R.; OLIVEIRA, L. B. *Quim. Nova* 2008, 31, 1997.
- ULKER, A. G.; MEHTAP, E.; TUNCELA, E.; FERIDE, D. Mono and simultaneous removal of crystal violet and safranin dyes from aqueous solutions by HDTMA-modified *Spirulina* sp. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 99, p. 194-206, 2016.
- VLAEV, L.; PETKOV, P.; DIMITROV, A.; GENIEVA, S.; Cleanup of water polluted with crude oil or diesel fuel using Rice husks ash. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 42, p. 957-964, 2011.
- WU, F.C.; TSENG, R.L.; JUANG, R.S. Characteristics of Elovich Equation Used for the Analysis of Adsorption Kinetics in Dye Chitosan Systems. *Chemical Engineering Journal*, v. 150, p. 366-373, 2009b.