

XIII Congresso Nacional de **MEIO AMBIENTE** de Poços de Caldas

www.meioambientepocos.com.br

XIII CONGRESSO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE DE POÇOS DE CALDAS

21, 22 E 23 DE SETEMBRO DE 2016

UTILIZAÇÃO DE BAINHA DE PALMITO PUPUNHA COMO BIORSORVENTE DO CORANTE TÊXTIL VERMELHO 4B

**Laianne Mayara Pezenti Crespão⁽¹⁾, Andressa Giombeli Rosenberger⁽¹⁾, Rodrigo Schneider⁽¹⁾,
Jussara Carla Conti⁽¹⁾, Douglas Cardoso Dragunski⁽¹⁾, Josiane Caetano⁽¹⁾**

⁽¹⁾ Centro de Engenharia e Ciências Exatas – Universidade Estadual do Oeste do Paraná – Rua da Faculdade, 2550 – CEP: 85903-000– Toledo- PR – Brasil – Telefone: (45) 9839-6333 – Email: laianmayara@hotmail.com, andressa_rosenberger@hotmail.com, caetanojosi@gmail.com, dcdragunski@gmail.com, rodrigo.18@outlook.com, jussara_carla@hotmail.com.

Eixo Temático: Gerenciamento de Resíduos Sólidos e Líquidos

RESUMO – O presente trabalho avaliou a capacidade de biossorção do corante Vermelho 4B utilizando bainha de palmito pupunha como material biossorvente. Foram realizadas análises em função do pH, tempo de contato e concentração. Os ensaios revelaram que solução com pH 2,0 é mais favorável à biossorção e que o tempo necessário para o sistema atingir o equilíbrio foi de 260 minutos, seguindo uma cinética descrita pelo modelo de Pseudo segunda-ordem. A capacidade máxima de biossorção foi de $6,98 \text{ mg.g}^{-1}$, ajustando-se melhor ao modelo isotérmico de Langmuir. Mediante a estes resultados, a utilização da bainha de palmito pupunha pode ser considerada uma alternativa para a remoção do corante vermelho 4B presente em efluentes aquosos.

Palavras-chave: Adsorção. Resíduo agroindustrial. Corante. Indústria têxtil.

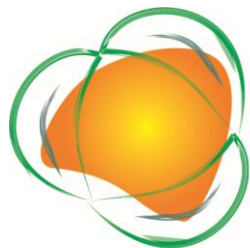
ABSTRACT – This study evaluates the biosorption capacity of the Red 4B dye using peach palm sheath as biosorbent material. Analyses were performed as a function of pH, contact time, concentration and temperature. The tests showed that the pH of the solution 2 is more favorable for bioremediation and the time required for the system to reach equilibrium was 260 minutes, followed kinetics described by the pseudo second-order model. The maximum adsorption capacity was 6.98 mg.g^{-1} , adjusting better to the Langmuir isotherm model. Through these results, the use of peach palm sheath can be considered an alternative for removal of the red 4B dye present in wastewater.

Keywords: Adsorption. Agroindustrial waste. Dye. Textile industry.

Introdução

O crescimento populacional e as necessidades de consumo levaram a um aumento no número de indústrias bem como variedade de produtos oferecidos por estas. Entretanto, a preocupação com o meio ambiente nem sempre se faz presente, tendo como resultado problemas ambientais de grandes dimensões (LEAL et al., 2008).

As indústrias têxteis são responsáveis por gerar um grande volume de efluentes contendo corantes. Seu lançamento no corpo hídrico pode acarretar na coloração do



XIII Congresso Nacional de **MEIO AMBIENTE** de Poços de Caldas

www.meioambientepocos.com.br

XIII CONGRESSO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE DE POÇOS DE CALDAS
21, 22 E 23 DE SETEMBRO DE 2016

mesmo, levando a danos estéticos e prejudicando a realização da fotossíntese, colocando em risco toda flora e fauna aquática. Além disso, alguns corantes podem ser considerados tóxicos, mutagênicos e carcinogênicos (ZANONI e CARNEIRO, 2001).

Um dos corantes mais utilizados pelas indústrias têxteis é o corante aniônico vermelho 4B (Figura 1). Pertencente à classe dos reativos, este corante apresenta uma grande reatividade com as fibras e estabilidade de cor (GUARATINI e ZANONI, 2000).

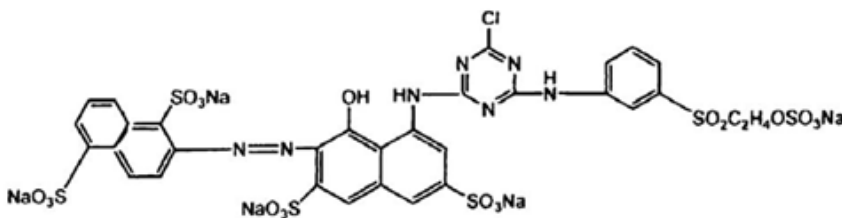


Figura 1 - Estrutura molecular do corante vermelho 4B

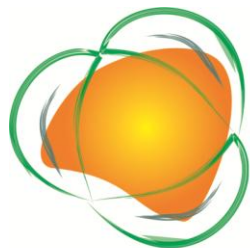
Fonte: DURSUN e PETE (2011)

Uma forma eficiente de tratamento para efluentes coloridos é o processo de adsorção, onde a remoção do contaminante é feita através da interação deste com algum material adsorvente (COELHO et al., 2014). Diferentes materiais adsorventes vêm sendo testados visando reduzir os custos deste processo, entre eles a bainha de palmito pupunha, um subproduto agroindustrial encontrado em grandes quantidades e por um preço baixo, uma vez que o Brasil é considerado um dos maiores produtores mundiais (VALDMAN et al., 2001). A utilização deste material vem se mostrando como uma opção viável e eficiente, como mostram os estudos de Honorato et al. (2015) e Massocatto et al. (2015). Sendo assim, este estudo visa avaliar a capacidade da bainha de palmito pupunha na biossorção do corante reativo Vermelho 4B.

Material e Métodos

O resíduo de palmito pupunha utilizado neste trabalho, foi obtido na região de Umuarama-PR. Inicialmente o material foi seco em estufa com temperatura controlada a 85°C por um período de 24 horas, sendo em seguida triturado e peneirado (peneira Bertel, 35 mesh) visando obter uma granulometria mais homogênea.

A medida do potencial de carga zero (PCZ), representa o pH em que a superfície do biossorvente apresenta carga neutra, sua determinação baseou-se na metodologia de Boas et al. (2012), onde 0,4 g de biossorvente foram adicionados a 40 mL de solução aquosa de Cloreto de Potássio (KCl) com concentração de 0,5 molL⁻¹, sendo o pH inicial da solução ajustado variando de 2 a 9. Após 24 horas de agitação constante em agitador orbital (250 rpm) e temperatura ambiente (25°C) a solução foi filtrada em papel filtro analítico, e verificou-se então o pH final da solução. Os valores obtidos foram expressos por meio do gráfico de pH final-pH inicial versus pH inicial, sendo que



XIII Congresso Nacional de **MEIO AMBIENTE** de Poços de Caldas

www.meioambientepocos.com.br

XIII CONGRESSO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE DE POÇOS DE CALDAS

21, 22 E 23 DE SETEMBRO DE 2016

o PCZ corresponde ao valor que intercepta o eixo X, ou seja, onde o pH da solução se mantém constante ($pH_f - pH_i = \text{zero}$).

Os ensaios de bioissorção foram realizados em função do pH, tempo de contato e concentração, onde 40 mL de solução sintética de Vermelho 4B na concentração de 50 mgL^{-1} (com exceção da isoterma), foram adicionados a 0,4 g de bioissorvente, sendo estes agitados em agitador orbital (250 rpm) e temperatura ambiente (25°C). Para avaliar a bioissorção do corante em função do pH, a solução teve seu pH ajustado variando de 2,0 a 9,0 sendo então as amostras submetidas a agitação constante por 24h. Em seguida, para a cinética de bioissorção, o tempo de contato variou de 10 a 700 minutos. O ensaio isotérmico foi realizado variando a concentração da solução de 30 a 1450 mgL^{-1} . Ambos os ensaios foram realizados com solução em pH 2,0 e tempo de agitação de 260 min, conforme determinado experimentalmente.

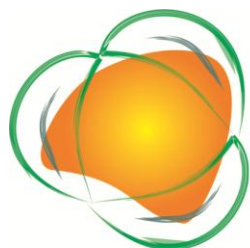
Todas as medidas foram realizadas em duplicada e ao final de cada experimento o líquido sobrenadante de cada amostra foi centrifugado durante 10 minutos numa velocidade de 5000 rpm, e analisado utilizando espectrofotômetro T80 + (PG Instruments). Após calculadas as concentrações, determinou-se a quantidade de corante adsorvido por grama de bioissorvente através da Equação (1).

$$Q_{eq} = (C_0 - C_{eq}) * V / M \quad (1)$$

Em que, C_0 e C_{eq} são as concentrações iniciais e finais do corante vermelho 4B em solução (mg L^{-1}), respectivamente, V é o volume da solução (L) e M a massa seca do bioissorvente (g).

Resultados e Discussão

A carga da superfície do bioissorvente pode influenciar no processo de bioissorção, justificando a importância da determinação do ponto de carga neutra (pH_{pcz}). Soluções com pH abaixo do valor de pH_{pcz} proporcionará ao bioissorvente uma carga superficial positiva, podendo favorecer a bioissorção de ânions, em contra partida, soluções com valores de pH acima do pH_{pcz} acarretará em um bioissorvente com carga superficial negativa, favorecendo a bioissorção de cátions (TAGLIAFERRO et al., 2011). Verifica-se na Figura 2 que o bioissorvente de palmito pupunha apresenta valor de pH_{pcz} igual a 3,5.



XIII Congresso Nacional de MEIO AMBIENTE de Poços de Caldas

www.meioambientepocos.com.br

XIII CONGRESSO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE DE POÇOS DE CALDAS
21, 22 E 23 DE SETEMBRO DE 2016

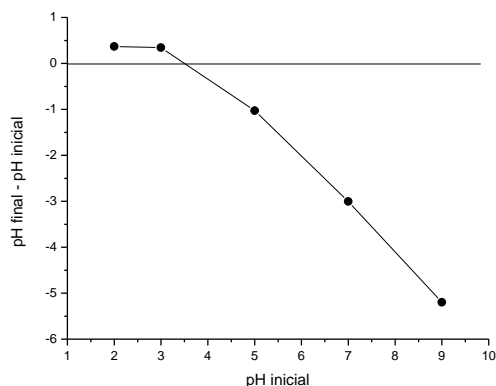


Figura 2 - Determinação do potencial de carga zero (pH_{pcz}) para o biossorvente de (●) palmito pupunha. ($\text{KCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$; 24 h. de agitação à 25°C)

Com relação a influência do pH da solução, observa-se na Figura 3 que a melhor biossorção ocorreu em pH 2,0. Este resultado corrobora com o encontrado no pH_{pcz} , pois ao utilizar a solução com pH 2,0, a carga predominante na superfície do biossorvente tende a ser positiva, uma vez que o valor de $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcz}}$, sendo assim, o corante vermelho 4B por se tratar de um corante aniônico, pode ter sua biossorção favorecida.

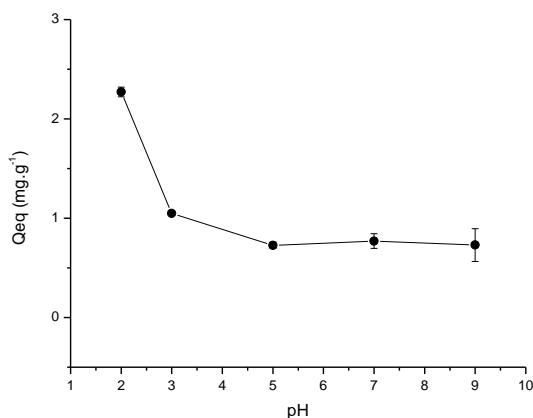
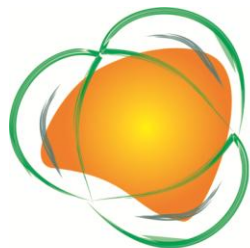


Figura 3 - Influência do pH na biossorção do corante vermelho 4B pelo biossorvente de (●) palmito pupunha. (Concentração inicial 50 mgL^{-1} ; 24h. de agitação à 25°C)

Observa-se na Figura 4, que nos minutos iniciais ocorre a maior taxa de biossorção uma vez que os sítios ativos do biossorvente encontram-se disponíveis para adsorção das moléculas de corante. Conforme esta disponibilidade diminui, o equilíbrio



XIII Congresso Nacional de MEIO AMBIENTE de Poços de Caldas

www.meioambientepocos.com.br

XIII CONGRESSO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE DE POÇOS DE CALDAS

21, 22 E 23 DE SETEMBRO DE 2016

de biossorção vai sendo atingido, sendo que a partir de 260 min, não são observadas variações significativas, indicando que o sistema tende ao equilíbrio dinâmico (IBRAHIM et al., 2010).

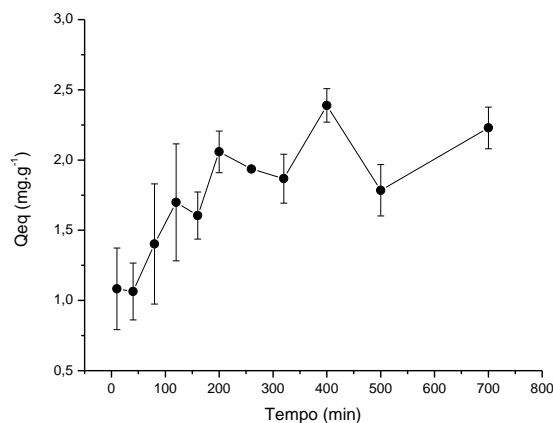
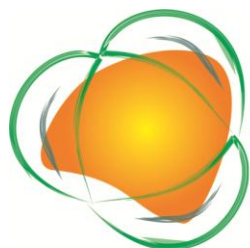


Figura 4 - Influência do tempo na biossorção do corante vermelho 4B pelo biossorvente de (●) palmito pupunha. (Concentração inicial 50 mgL⁻¹; pH 2, 25°C)

Para entender melhor o mecanismo de biossorção, aplicaram-se os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e Difusão intrapartícula (Ho e McKay, 1999; Honorato et al., 2015). Os valores calculados estão apresentados na Tabela 1, onde a análise dos modelos é realizada considerando o melhor ajuste do coeficiente de linearidade (R²), e a proximidade dos valores de Qeq calculado pelos modelos com os valores obtidos experimentalmente (Qeq exp) (FREBIANTO et al., 2009).

Pode-se observar que o modelo de pseudo-segunda ordem é o que melhor descreve a cinética de biossorção, apresentando R² de 0,963. Este modelo indica o caráter químico do processo de biossorção, com uma forte interação entre o biossorvente o corante através do compartilhamento ou troca de elétrons (Ho e McKay, 1999). Além disso, nota-se que o valor de Qeq deste modelo ficou próximo ao obtido experimentalmente (2,39 mg.g⁻¹).

A relação entre a quantidade de corante adsorvido por grama de biossorvente (Qeq) e a concentração da solução aquosa no equilíbrio (Ceq), esta representada na Figura 5 através da isoterma de biossorção, onde a capacidade máxima de biossorção encontrada para o palmito pupunha foi de 6,98 mg.g⁻¹.



XIII Congresso Nacional de MEIO AMBIENTE de Poços de Caldas

www.meioambientepocos.com.br

XIII CONGRESSO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE DE POÇOS DE CALDAS

21, 22 E 23 DE SETEMBRO DE 2016

Tabela 1. Parâmetros cinéticos obtidos através da linearização dos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e Difusão intra-partícula.

Modelos Cinéticos	Valores
	Qeq (mg g ⁻¹) Exp. 2,39
Pseudo-primeira ordem	K ₁ (min ⁻¹) 2,46 E ⁻³
$\log(q_{eq} - q_t) = \log q_{eq} \frac{K_1 x t}{2,303}$	Qeq (mg g ⁻¹) 1,098
	R ² 0,652
Pseudo-segunda ordem	K ₂ (gmg ⁻¹ min ⁻¹) 0,012
$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_{eq}^2} + \frac{t}{q_{eq}}$	Qeq (mg g ⁻¹) 2,23
	R ² 0,963
Elovich	A 0,204
	B 0,303
Qt = A + B lnt	R ² 0,736
Difusão Intra-partícula	K _{id1} (mg g ⁻¹ min ^{-1/2}) 0,052
	C _{i1} (mg g ⁻¹) 0,983
qt = K _{id} t ^{1/2} + Ci	R ² 0,697

q_{eq} e q_t = quantidade de adsorvato adsorvida em um determinado tempo (t), K₁ e K₂ = constante pseudo primeira e segunda ordem respectivamente, A e B = constantes de elovich, K_{id} = taxa constante de difusão intra-partícula, c = constante que indica o efeito da camada limite.

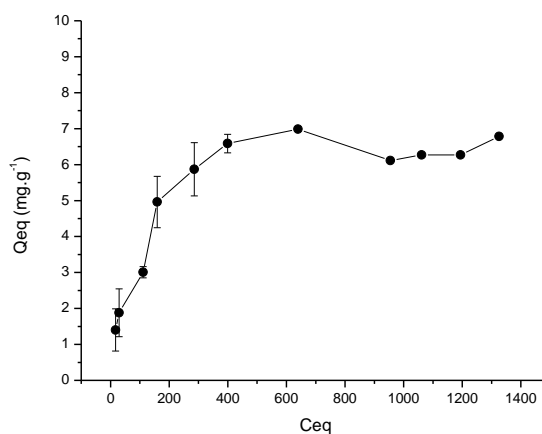
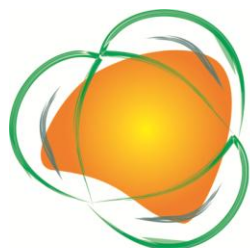


Figura 5 - Isotherma de biossorção do corante vermelho 4B pelo biossorvente de (●) palmito pupunha. (260 min. de agitação, pH2, à 25°C)



XIII Congresso Nacional de MEIO AMBIENTE de Poços de Caldas

www.meioambientepocos.com.br

XIII CONGRESSO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE DE POÇOS DE CALDAS

21, 22 E 23 DE SETEMBRO DE 2016

De modo a compreender a isoterma de bioissorção, e verificar o tipo de interação entre adsorvente e adsorvato, foram aplicados os modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich, Dubinine Radushkevich (DER) e Temkin. (Temkin e Pyzhev, 1940; Massocatto et al, 2015;), onde os resultados obtidos encontram-se na Tabela 2.

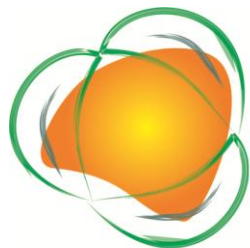
Analisando os valores da Tabela 2, o modelo de Langmuir é o que melhor descreve a isoterma de bioissorção da bainha de palmito pupunha, apresentando o coeficiente de linearidade (R^2) igual a 0,989, sendo este o mais próximo de 1. O modelo de Langmuir assume que a bioissorção ocorre em monocamada e os sítios de bioissorção são considerados homogêneos, tendo todos a mesma energia (TAGLIAFERRO et al., 2011).

Tabela 2. Parâmetros Isotérmicos obtidos através da linearização dos modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinine (DER).

Modelos Isotérmicos	Valores
	Q_{eq} (mg g ⁻¹) Exp. 6,98
Langmuir	q_m (mg. g ⁻¹) 6,88
$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_{eq}}{q_m}$	b (L mg ⁻¹) 0,014
	R^2 0,989
Freundlich	K_f (mg.g ⁻¹) 0,620
$\log q_{eq} = \log K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_{eq}$	n 2,838
	R^2 0,870
Temkin	k_t (K.J.mg ⁻¹) 0,193
$q = B_1 \ln K + B_1 \ln c$	B_1 (dm ³ .mg ⁻¹) 1,272
	R^2 0,873
Dubinini (DER)	q_d 5,55
$\ln q_e = \ln q_d - B_d E^2$	B_d 7,899 E ⁻⁵
	E 79,55
	R^2 0,705

b = constante de equilíbrio de adsorção, q_m = quantidade máxima de adsorvato por unidade de massa do bioissorvente, k_f e n = constantes de Freundlich, k = constante de equilíbrio de ligação, correspondente à energia de ligação máxima, b_1 = calor da adsorção, b_d = constante relacionada à energia livre média de adsorção por mols do adsorvato, q_d = capacidade da saturação teórica.

Conclusões



XIII Congresso Nacional de **MEIO AMBIENTE** de Poços de Caldas

www.meioambientepocos.com.br

XIII CONGRESSO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE DE POÇOS DE CALDAS

21, 22 E 23 DE SETEMBRO DE 2016

Os ensaios revelaram que a bainha de palmito pupunha apresenta boas propriedades adsorptivas, podendo esta ser utilizada como material alternativo na remoção do corante vermelho 4B presente em efluentes aquosos.

Referências Bibliográficas

BOAS, N.V.; CASARIN, J.; CAETANO, J.; GONÇALVES JUNIOR, A.C.; TARLEY, C.R.T.; DRAGUNSKI, D.C. Biossorção de cobre utilizando-se o mesocarpo e o endocarpo da macadâmia natural e quimicamente tratados. **Revista Brasileira Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 16, n.12, p.1359-1366, 2012.

COELHO, G.F.; JÚNIOR, A.C.G.; SOUZA, R.F.B.; SCHWANTES, D.; MIOLA, A.J.; DOMINGUES, C.V.R. Uso de técnicas de adsorção utilizando resíduos agroindustriais na remoção de contaminantes em águas. **Journal of Agronomic Sciences**, v.3, n. especial, p. 291-317, 2014.

DURSUN, A.Y.; TEPE, O. Removal of Chemazol Reactive Red 195 from aqueous solution by dehydrated beet pulp carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 194, p. 303-311, 2011.

FEBRIANTO, J.; KOSASIH, A.N.; SUNARSO, J.; JU, Y.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, n. 2, p. 616-645, 2009.

GUARATINI, C.C.; ZANONI, M.V.B. Corantes Têxteis. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p.71-78, 2000.

HO, S.Y.; MCKA, Y.G. Pseudo-second order model for sorption process. **Process Biochemistry**, n.34, p.451-465, 1999.

HONORATO, A.C.; MACHADO, J.M.; CELANTE, G.; BORGES, W.G.P.; DRAGUNSKI, D.C.; CAETANO, J. Biossorção de azul de metileno utilizando resíduos agroindustriais. **Revista Brasileira Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.19, n.7, p.705-710, 2015.

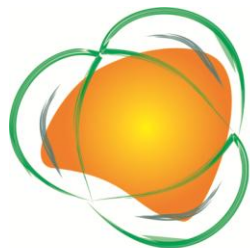
IBRAHIM, M.N.M; NGAH, W.S.W.; NORLIYANA, M.S.; DAUD, W.R.W.; RAFATULLAH, M.; SULAIMAN, O.; HASHIM, R. A novel agricultural waste adsorbent for the removal of lead (II) ions from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 182, n. 1-3, p.377-385, 2010.

LEAL, G.C.G.; DE FARIAS, M.S.S.; ARAUJO, A.F. O processo de industrialização e seus impactos no meio ambiente urbano. **Qualitas Revista Eletrônica**, v. 7, n. 1, 2008.

MASSOCATTO, C.L.; ANDRADE, M. HONORATO, A.C.; CAETANO, J.; TARLEY, C.R.T.; JÚNIOR, A.G.; COLAUTO, N.B.; COLAUTO, G.A.L.; DRAGUNSKI, D.C. Biosorption of B2+, Cr3+, and Cu2+ by peach palm sheath modified colonized by *Agaricus Blazei*. **Desalination and Water Treatment**, p. 1-12, 2015.

TAGLIAFERRO, G.V.; PEREIRA, P.H.F.; RODRIGUES, L.A.; DA SILVA, M.L.C.P. Adsorção de chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio (v) hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea. **Química Nova**, v. 34, N. 1, p. 101-105, 2011.

TEMKIN M.J.; PYZHEV, V. Recent modifications to Langmuir isotherms. **Acta Physicochim USSR**, v. 12, p. 217-222, 1940.



XIII Congresso Nacional de
MEIO AMBIENTE
de Poços de Caldas

www.meioambientepocos.com.br

XIII CONGRESSO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE DE POÇOS DE CALDAS

21, 22 E 23 DE SETEMBRO DE 2016

VALDMAN, E.; ERIJMAN, L.; PESSOA, F.L.P.; LEITE, S.G.F. Continuous biosorption of Cu and Zn by immobilized waste biomass *Sargassum* sp. **Process Biochemistry**, v. 36, n 8-9, p. 869-873, 2001.

ZANONI, M.V.B.; CARNEIRO, P.A.O descarte dos corantes têxteis. **Ciência hoje**, v. 29, n. 174, p. 61-68, 2001.