

Área: Sustentabilidade | Tema: Resíduos e Reciclagem

AVALIAÇÃO DA MODIFICAÇÃO DE BAGAÇO DE MALTE PARA ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO

EVALUATION OF MALT MARC MODIFICATION FOR ADSORPTION OF BLUE METHYLENE DYE

Júlia Cristina Diel, Isaac Dos Santos Nunes e Emanuele Dos Santos Silva

RESUMO

O presente trabalho objetivou desenvolver uma técnica aplicada ao controle da poluição ambiental, ocasionada pelo despejo de efluentes industriais nos recursos hídricos, promovendo o desequilíbrio dos ecossistemas e a contaminação da biota. Visando-se num todo a sustentabilidade, desejou-se agregar valor ao resíduo bagaço de malte proveniente das indústrias cervejeiras, considerando-se o aumento da produção agroindustrial e a crescente geração destes resíduos sólidos que não possuem aplicação prática efetiva. Neste sentido, avaliou-se o potencial de adsorção de bagaço de malte in natura e modificado com NaOH, utilizando diferentes massas de adsorvente (0,1, 0,3, 0,5 g) para a remoção do corante azul de metileno em solução aquosa na concentração inicial de 50 mg.L⁻¹. As maiores capacidades adsorptivas foram obtidas com 0,1 g, sendo de 42,44 mg.g⁻¹ para o bagaço in natura, e 47,16 mg.g⁻¹ para o bagaço modificado. Quanto à remoção, os melhores resultados foram observados com o BM tratado, obtendo-se 99,1% de eficiência para 0,5 g de biomassa, em 60 min de ensaio. Em relação aos modelos cinéticos testados, o melhor ajuste foi obtido com o modelo de PSO. Estes resultados mostram que o adsorvente empregado apresenta potencial para a adsorção do corante catiônico.

Palavras-Chave: adsorção, bagaço de malte, in natura, modificado, azul de metileno.

ABSTRACT

The present work aimed to develop a technique applied to the control of environmental pollution caused by the dumping of industrial effluents in water resources, promoting the imbalance of the ecosystems and the contamination of the biota. Aiming at sustainability as a whole, it was hoped to add value to the residue of malt bagasse coming from the breweries, considering the increase in agroindustrial production and the growing generation of these solid wastes that do not have effective practical application. In this sense, the adsorption potential of the malt bagasse in natura and modified with NaOH was evaluated using different masses of adsorbent (0,1, 0,3, 0,5 g) for the removal of the methylene blue dye in solution aqueous solution at the initial concentration of 50 mg.L⁻¹. The highest adsorptive capacities were obtained with 0,1 g, being 42,44 mg.g⁻¹ for the bagasse in natura, and 47,16 mg.g⁻¹ for the modified bagasse. Regarding the removal, the best results were observed with the treated BM, obtaining 99,1% of efficiency for 0,5 g of biomass, in 60 min of the test. In relation to the kinetic models tested, the best fit was obtained with the PSO model. These results show that the adsorbent employed has potential for the adsorption of the cationic dye.

Keywords: adsorption, malt bagasse, in natura, modified, methylene blue

AVALIAÇÃO DA MODIFICAÇÃO DE BAGAÇO DE MALTE PARA ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO

EVALUATION OF MALT MARC MODIFICATION FOR ADSORPTION OF BLUE METHYLENE DYE

RESUMO

O presente trabalho objetivou desenvolver uma técnica aplicada ao controle da poluição ambiental, ocasionada pelo despejo de efluentes industriais nos recursos hídricos, promovendo o desequilíbrio dos ecossistemas e a contaminação da biota. Visando-se num todo a sustentabilidade, desejou-se agregar valor ao resíduo bagaço de malte proveniente das indústrias cervejeiras, considerando-se o aumento da produção agroindustrial e a crescente geração destes resíduos sólidos que não possuem aplicação prática efetiva. Neste sentido, avaliou-se o potencial de adsorção de bagaço de malte *in natura* e modificado com NaOH, utilizando diferentes massas de adsorvente (0,1, 0,3, 0,5 g) para a remoção do corante azul de metileno em solução aquosa na concentração inicial de 50 mg.L⁻¹. As maiores capacidades adsorptivas foram obtidas com 0,1 g, sendo de 42,44 mg.g⁻¹ para o bagaço *in natura*, e 47,16 mg.g⁻¹ para o bagaço modificado. Quanto à remoção, os melhores resultados foram observados com o BM tratado, obtendo-se 99,1% de eficiência para 0,5 g de biomassa, em 60 min de ensaio. Em relação aos modelos cinéticos testados, o melhor ajuste foi obtido com o modelo de PSO. Estes resultados mostram que o adsorvente empregado apresenta potencial para a adsorção do corante catiônico.

Palavras-chave: adsorção, bagaço de malte, *in natura*, modificado, azul de metileno.

ABSTRACT

The present work aimed to develop a technique applied to the control of environmental pollution caused by the dumping of industrial effluents in water resources, promoting the imbalance of the ecosystems and the contamination of the biota. Aiming at sustainability as a whole, it was hoped to add value to the residue of malt bagasse coming from the breweries, considering the increase in agroindustrial production and the growing generation of these solid wastes that do not have effective practical application. In this sense, the adsorption potential of the malt bagasse *in natura* and modified with NaOH was evaluated using different masses of adsorbent (0,1, 0,3, 0,5 g) for the removal of the methylene blue dye in solution aqueous solution at the initial concentration of 50 mg.L⁻¹. The highest adsorptive capacities were obtained with 0,1 g, being 42,44 mg.g⁻¹ for the bagasse *in natura*, and 47,16 mg.g⁻¹ for the modified bagasse. Regarding the removal, the best results were observed with the treated BM, obtaining 99,1% of efficiency for 0,5 g of biomass, in 60 min of the test. In relation to the kinetic models tested, the best fit was obtained with the PSO model. These results show that the adsorbent employed has potential for the adsorption of the cationic dye.

Keywords: adsorption, malt bagasse, *in natura*, modified, methylene blue.

1 REVISÃO DA LITERATURA

Atualmente, conforme afirmam Tong *et al.* (2018), os corantes descartados pelas indústrias destacam-se como uma das principais fontes da poluição hídrica. Segundo Marrakchi *et al.* (2017), na fabricação de têxteis, tintas, papel, plásticos, borrachas, explosivos, produtos farmacêuticos e cosméticos, grandes quantidades de águas residuais altamente poluídas são produzidas, contendo diferentes tipos de corantes, sendo a remoção de suas moléculas um grande desafio ambiental. Pawar *et al.* (2018) evidenciam o corante catiônico azul de metileno (AM) como um dos principais poluentes que contribuem aos efluentes coloridos.

A acumulação de corantes na biota aquática pode resultar em efeitos adversos a saúde humana e ao meio ambiente, uma vez que exibem uma estrutura molecular complexa com propriedades carcinogênicas, mutagênicas, alergênicas e de variável toxicidade (Islam *et al.*, 2017). Neste sentido, existe a necessidade de tratar os efluentes contendo estes resíduos e, para isso, Yagub *et al.* (2014) citam coagulação-floculação, precipitação química, troca iônica, adsorção, filtração, oxidação avançada e foto-oxidação. Pela simples implementação, destaca-se a adsorção, que baseia-se na transferência de massa de uma fase fluida (adsorvato) para a superfície de um sólido poroso (adsorvente). Para Magdy e Altaher (2018), a viabilidade do processo de adsorção depende fortemente da disponibilidade de adsorventes baratos e amplamente disponíveis. Segundo Shi *et al.* (2018), um adsorvente ideal para remoção de corantes deve possuir propriedades favoráveis, como facilidade de regeneração, segurança ambiental, produtividade de baixo custo e alta capacidade de adsorção.

Considerando-se o elevado crescimento da produção agroindustrial e o grande volume de resíduos gerados, diversos estudos vêm sendo realizados para a implementação destes diretamente como adsorventes, por se tratarem de biomassas alternativas, de custo inferior, eficientes e ecologicamente corretas (Furmanski *et al.*, 2012), podendo-se citar o bagaço de malte (BM) que, segundo Santos (2010), representa 85% dos resíduos sólidos do processo cervejeiro que, no Brasil, corresponde a 2,6 milhões de ton/ano.

2 OBJETIVO

Avaliar a capacidade de remoção de azul de metileno em solução aquosa por adsorção, utilizando como adsorvente bagaço de malte *in natura* e modificado com NaOH, em diferentes dosagens de biomassa de 0,1, 0,3 e 0,5 g.

3 METODOLOGIA

3.1 PREPARO DA BIOMASSA

A matéria-prima empregada como adsorvente foi o bagaço de malte (BM) adquirido no município de Cerro Largo, interior do Rio Grande do Sul. A biomassa foi preparada por secagem em estufa (por 24 h, a 105 °C), e por moagem em moinho de facas tipo Willey. Em sequência, visando-se a obtenção de remoções mais expressivas, submeteu-se o BM previamente seco e moído a ativação alcalina empregando solução de NaOH (0,1 M), na proporção de 5 g de biomassa para 100 mL de solução, agitando-se a suspensão formada por 2 h. O bagaço modificado foi então removido e lavado com água destilada até a neutralização do pH, e conduzido novamente a secagem em estufa (por 24 h, a 60 °C).

3.2 PREPARO DAS SOLUÇÕES E ENSAIOS DE ADSORÇÃO

As soluções utilizadas foram preparadas a partir da dissolução de AM em água destilada, na concentração inicial de 100 mg.L⁻¹, construindo-se uma curva de calibração a partir da solução inicial, perfazendo-se concentrações entre 5 e 80 mg.L⁻¹. A quantificação das concentrações foi realizada em espectrofotômetro (UV-2600, Shimadzu), no comprimento de onda de 664 nm.

Os experimentos de adsorção foram realizados variando-se a dosagem de adsorvente em patamares de 0,1, 0,3 e 0,5 g de BM *in natura* ou modificado, para 100 mL de solução de corante, na concentração inicial de 50 mg.L⁻¹, com agitação de 160 rpm em mesa agitadora orbital (CT-145, Cientec). A concentração foi medida em intervalos de tempo regulares (a cada 10 min, até 30 min, e após, a cada 30 min) pela coleta de alíquotas com auxílio de uma seringa, até atingir-se o equilíbrio entre adsorvato/adsorvente.

A capacidade de adsorção (q_t) e a eficiência de remoção (η) foram determinadas pelas Equações 1 e 2, respectivamente.

$$q_t = \frac{V (C_0 - C_t)}{m} \quad (1)$$

$$\eta = \frac{(C_0 - C_{t,f})}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

sendo C_0 a concentração inicial de corante, em mg.L⁻¹; C_t a concentração medida no intervalo de tempo, em mg.L⁻¹; m a massa de adsorvente utilizada no processo de adsorção, em g; V volume de solução que contém o corante, em L; e $C_{t,f}$ a concentração no tempo final do processo, em mg.L⁻¹.

3.3 MODELAGEM DAS CINÉTICAS DE ADSORÇÃO

O pacote computacional MatLab[®] foi utilizado para a construção dos perfis cinéticos de adsorção e determinação dos parâmetros cinéticos de diferentes modelos, pelos métodos de Levenberg-Marquardt e Trust-region, tendo como base o que melhor se ajusta. Os modelos testados foram o de pseudo-primeira ordem (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO), apresentados nas Equações 3 e 4, respectivamente.

$$q_t = q_e (1 - e^{(-k_1 t)}) \quad (3)$$

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

sendo k_1 a constante adimensional da taxa de adsorção de PPO; k_2 a constante adimensional da taxa de adsorção de PSO; t o tempo de adsorção, em min; q_e a capacidade de adsorção no equilíbrio (máxima capacidade adsorptiva), em mg.g⁻¹.

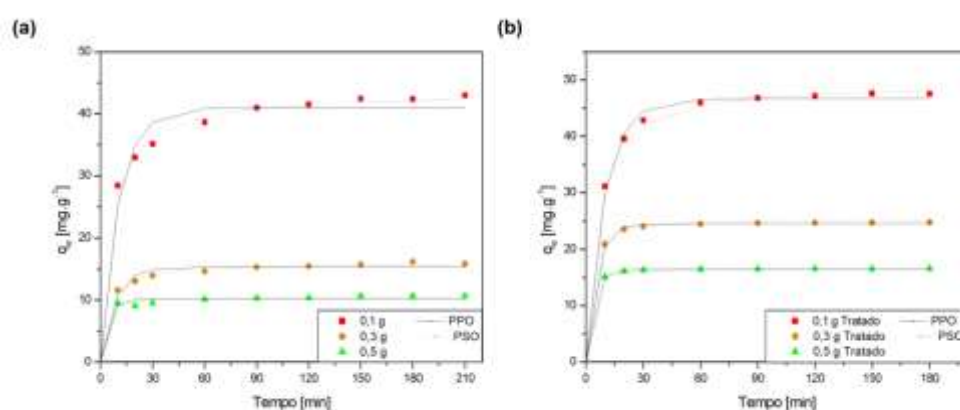
O coeficiente de correlação linear (R^2) e a soma quadrática dos erros (SQE) foram os parâmetros analisados para verificação do melhor ajuste do modelo. Foram considerados os melhores ajustes aqueles que apresentaram os maiores valores para o R^2 e menor valor da SQE.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

No mecanismo de adsorção, a concentração de poluente decresce com o tempo e em certo ponto atinge um valor constante no qual não ocorre mais a remoção de poluente da solução. Silva *et al.* (2014) afirmam que este ponto é caracterizado como estado de equilíbrio dinâmico entre a quantidade de poluente que está sendo adsorvida com a quantidade de poluente que está sendo dessorvida. Ou seja, o equilíbrio é estabelecido quando não ocorre mais mudança na concentração de corante na solução.

A Figura 1 apresenta os perfis cinéticos de adsorção e os modelos PPO e PSO ajustados aos dados experimentais obtidos na concentração inicial de corante de 50 mg.L^{-1} , para as massas de 0,1, 0,3 e 0,5 g.

Figura 1 – Perfis cinéticos com ajuste aos modelos no processo de adsorção de AM na concentração de 50 mg.L^{-1} , empregando bagaço de malte (a) *in natura* e (b) modificado.



Fonte: autores

Os resultados apontados na Figura 1(a) mostram que, para 0,1 g de BM *in natura*, admitindo-se o tempo de equilíbrio de 150 min, a remoção de corante em solução foi de 84,9%, sendo a capacidade adsorptiva de $42,44 \text{ mg.g}^{-1}$. Para a massa de 0,3 g, o tempo de equilíbrio foi de 120 min, enquanto o aumento da dosagem para 0,5 g reduziu o tempo para 90 min. Para ambas as massas de 0,3 e 0,5 g, a eficiência de remoção foi de 87,5%, e as capacidades adsorptivas foram de $15,51$ e $10,33 \text{ mg.g}^{-1}$, respectivamente. A Figura 1(b) mostra que, após modificação com NaOH, a dosagem de 0,1 g apresentou $47,16 \text{ mg.g}^{-1}$ de capacidade, tendo atingido o equilíbrio aos 120 min, com uma remoção de 94,3%. Para 0,3 g, atingiu-se o equilíbrio passados 60 min de ensaio, o que remete a uma remoção de 98% e uma capacidade de $24,49 \text{ mg.g}^{-1}$. Já quando utilizados 5 g, em 60 min de equilíbrio, verificou-se uma capacidade de $16,51 \text{ mg.g}^{-1}$ e uma remoção de 99,1%.

Contextualizando-se estes resultados, nas condições estudadas pode-se observar que o aumento da dosagem adsorvente resultou na diminuição do tempo de equilíbrio, ao passo que reduziu a capacidade adsorptiva e aumentou a eficiência de remoção. Quanto à redução do tempo de equilíbrio necessário para a operação, justifica-se que o contato entre as fases é mais efetivo com maiores quantidades de adsorvente, acelerando o processo de transferência de massa. Já quanto a influência da dosagem adsorvente na capacidade adsorptiva, esta consideração relaciona-se com a forma com que este parâmetro é calculado, sendo inversamente proporcional a massa de adsorvente utilizado, conforme apresentado pela Equação 1.

Pode-se observar que os melhores resultados foram obtidos empregando o BM modificado com NaOH, considerando-se o menor tempo necessário para o equilíbrio e a

maior eficiência de remoção, cabendo destacar que o resultado mais satisfatório foi encontrado com a maior massa de BM testada (0,5 g), com praticamente 100% de remoção em um curto período de tempo.

Furmanski *et al.* (2012), obtiveram remoção de 85% em 90 min, utilizando 1,6 g de fibra de bananeira em uma concentração de 200 mg.L⁻¹ de AM e, empregando modificação com NaOH, para 50 mg.L⁻¹, observaram 80% de remoção em 60 min. No presente trabalho, com massas de BM 3,2 vezes menores, foram observadas remoções de 87,5% (*in natura*) e 99,1% (modificado), nos mesmos tempos de equilíbrio observados pelos autores, mas apresentando remoções superiores. Isso comprova que o BM, *in natura* ou modificado, apresenta relevância para emprego em processos de adsorção do corante AM. Os melhores resultados obtidos com o BM modificado podem ser explicados pelo fato de que a ativação com NaOH provavelmente tenha aumentado a área superficial, o que foi sugerido por Borges *et al.* (2013), na avaliação da palha de milho para adsorção. Franco *et al.* (2017) avaliaram tratamentos na casca de arroz para adsorção de AM e observaram que tratando com NaOH houve melhoria na capacidade adsorptiva. Os resultados foram justificados em função de aumento na área superficial.

A Tabela 1 apresenta os parâmetros dos modelos cinéticos utilizados para ajustar os dados experimentais.

Tabela 1 - Dados obtidos a partir dos modelos testados para a adsorção de AM em 50 mg.L⁻¹

Modelos	BM <i>in natura</i> [g]			BM modificado (NaOH) [g]		
	0,1	0,3	0,5	0,1	0,3	0,5
<i>Pseudo-Primeira Ordem (PPO)</i>						
q_1 [mg.g ⁻¹]	41,03	15,35	10,24	46,76	24,57	16,52
k_1 [min ⁻¹]	0,09556	0,1213	0,2377	0,1013	0,1867	0,2464
R^2	0,9742	0,9807	0,9747	0,996	0,999	0,9995
ERM [%]	2,227	0,7157	0,5495	1,049	0,2697	0,1241
Remoção [%]	84,9	87,5	87,5	93,7	98,7	99,4
<i>Pseudo-Segunda Ordem (PSO)</i>						
q_2 [mg.g ⁻¹]	43,59	16,12	10,58	49,62	25,53	16,52
$k_2 \times 10^3$ [g.mg.min ⁻¹]	3,821	14,56	53,12	3,7	21,46	60,97
R^2	0,9969	0,9975	0,9886	0,9985	0,999	0,9997
ERM [%]	0,7711	0,2582	0,3688	0,6311	0,2721	0,1004
Remoção [%]	84,9	87,5	87,5	93,7	98,7	99,4

Fonte: os autores

Analisando os valores de R^2 e ERM na Tabela 1, pode-se observar que os melhores ajustes foram obtidos para o modelo de PSO. Na literatura, diversos estudos cinéticos de adsorção comprovam que o modelo de PSO é eficaz para reger processos de adsorção de soluções catiônicas. Por exemplo, Lima *et al.* (2018) e Hussin *et al.* (2016) que estudaram a cinética de azul de metileno usando com adsorventes carvão oriundo da casca de Timbaúva e resíduo de palmeiras, respectivamente, observaram que para seus experimentos o modelo que apresentou melhor ajuste ao sistema foi o PSO, considerando-se o maior valor de R^2 .

5 CONCLUSÃO

Os resultados evidenciam que a maior eficiência de remoção (99,1%) e o menor tempo necessário para atingir o equilíbrio (60 min), foram obtidos para a maior massa testada (0,5 g) e os resultados mais satisfatórios foram observados com a biomassa modificada com NaOH. Para a mesma quantidade de BM *in natura*, a eficiência foi de 87,5%, em 90 min.

Em relação aos modelos cinéticos empregados, o modelo de melhor ajuste foi de PSO, apresentando os maiores valores de R^2 e menores valores de ERM.

Por fim, pode-se concluir que o bagaço de malte *in natura* possui grande potencial para adsorção de AM. No entanto, a modificação por NaOH elevou a remoção, apresentando resultados satisfatórios, requerendo menor tempo para o equilíbrio e apresentando remoção de, aproximadamente, 100%, o que justifica a ativação alcalina da biomassa.

REFERÊNCIAS

- BORGES, J.M.; SANTOS, M.D.; LEANDRO, F.P.; DOMINGUINI, L. *Anais do Seminário de Pesquisa Extensão e Inovação do IFSC – SPEI*. 2013.
- FRANCO, D.S., TANABE, EH, BERTUOL, DA, DOS REIS, GS, LIMA, ÉC, DOTTO, GL. *Water Sci. Tech.*, v.75, p.296-305, 2017.
- FURMANSKI, L.M.; COSTA, P.D.; DOMINGUINI, L. *Anais VII Simpósio Brasileiro de Engenharia Ambiental*, Criciúma, 2012.
- HUSSIN, H. M.; POHAN, A. N.; GARBA, N. Z.; KASSIM, J. M.; RAHIM, A. A. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 92, p. 11-19, 2016.
- ISLAM, M. A.; SABAR, S.; BENHOURIA, A.; KHANDAY, W. A.; ASIF, M.; HAMEED, B. H.. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 74, p. 96–104, 2017.
- LIMA, J. P.; ALVARENGA, G.; ROSA, G. R.; LOPES, T. J.. In: *12º Encontro Brasileiro sobre Adsorção*, Gramado, 2018.
- MAGDY, Y. H.; ALTAHER, H.. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 6, p. 834-841, 2018.
- MARRAKCHI, M. J. A.; KHANDAY, W. A.; ASIF, M.; HAMEED, B. H.. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 98, p. 233–239, 2017.
- PAWAR, R. R.; GUPTA, P.; SAWANT, S. Y.; SHAHMORADI, B.; LEE, S. M.. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 114, p. 1315–1324, 2018.
- SANTOS, N.A. do V.; MAGRIOTIS, Z.M.; VIEIRA, S.S.; SANTOS, B.M. *Anais 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – SBQ*. Águas de Lindóia, 2010.
- SHI, C.; TAO, F.; CUI, Y.. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 114, p. 400–407, 2018.
- SILVA, A. C.; CIUFFI, K. J.; NASSAR, E. J.; CALEFI, P. S.. In: *10º Encontro Brasileiro sobre Adsorção*, Guarujá, 2014.
- TONG, D. S.; WU, C. W.; ADEBA, M. O.; JIN, G. C.; YU, W. H.; JI, S. F.; ZHOU, C. H.. *Applied Clay Science*, v. 161, p. 256-264, 2018.
- YAGUB, M.T.; SEM, T.K.; AFROZE, S.; ANF, H.M. *Advances in colloid and interface science*, vol. E-209, Jul. 2014, pp. 172-184.