

AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO UTILIZANDO COMO ADSORVENTE BAGAÇO DE UVA

Júlia Cristina Diel¹

Julia Cristina Diel²

Eric da Cruz Severo³

Susanne Pedroso Druzian⁴

Isaac dos Santos Nunes⁵

Resumo:

Os corantes descartados pelas indústrias destacam-se como uma das principais fontes da poluição hídrica, e sua acumulação na biota aquática pode resultar em efeitos adversos a saúde humana e ao meio ambiente. Neste contexto, o presente trabalho objetivou avaliar a capacidade de remoção do corante azul de metileno em solução aquosa por meio da operação unitária de transferência de massa designada como adsorção, na qual componentes de uma fase fluida são removidos e transferidos para a superfície de uma fase sólida, onde se acumulam, apresentando grande potencial no processo de tratamento de águas residuais, pelo custo relativamente baixo e pela elevada eficiência. No presente trabalho, empregou-se como material adsorvente bagaço de uva proveniente de fermentação vinícola artesanal, devido ao grande volume residual do processamento vinícola no estado do Rio Grande do Sul, variando-se dosagens adsorventes nos patamares de 0,1, 0,3 e 0,5 g, em 100 mL de solução de corante, na concentração inicial de estudo de 60 mg/L. A partir das cinéticas de adsorção, considerando-se a maior eficiência de remoção e o menor tempo de equilíbrio, verificou-se que as melhores condições experimentais foram obtidas com a maior massa testada, removendo-se 93,33% de corante, no tempo de equilíbrio de 90 min. Estes resultados revelam que o bagaço de uva apresenta potencialidade para utilização como adsorvente.

Palavras-chave: Adsorção; bagaço de uva; azul de metileno.

Modalidade de Participação: Iniciação Científica

**AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO UTILIZANDO
COMO ADSORVENTE BAGAÇO DE UVA**

¹ Aluno de graduação. juliacdiel@aluno.santoangelo.uri.br. Autor principal

² Aluno de graduação. juliacdiel@aluno.santoangelo.uri.br. Apresentador

³ Aluno de pós-graduação. ericsevero@gmail.com. Co-autor

⁴ Aluna de pós-graduação. susannedruzian@gmail.com. Co-autor

⁵ Docente. isaac.eq@san.uri.br. Orientador

AValiação DA CAPACIDADE DE REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO UTILIZANDO COMO ADSORVENTE BAGAÇO DE UVA (*VITIS LABRUSCA*) IN NATURA E MODIFICADO

1 INTRODUÇÃO

A poluição ambiental por corantes é decorrente de diversas atividades industriais, como da fabricação de têxteis, tintas, papel, plásticos, borrachas, explosivos, produtos farmacêuticos e cosméticos (MARRAKCHI *et al.*, 2017). Islam *et al.* (2017) estimam que estas indústrias produzam anualmente mais de 700 mil toneladas de corantes, dos quais aproximadamente 15% são despejados em águas superficiais. Todavia, de acordo com Vasconcelos (2015), esta produção expressiva consome grandes quantidades de água e de insumos químicos, gerando consequentemente grandes volumes de efluentes ricos em matéria orgânica e fortemente tingidos pelos corantes que não se fixaram às fibras dos tecidos.

Sendo assim, conforme afirmam Sham e Notley (2017), independentemente da concentração, nível de toxicidade e do volume de descartes, considerando-se que os corantes orgânicos são geralmente resistentes à degradação, as indústrias devem adotar estratégias que minimizem esses resíduos nos diferentes processos produtivos, utilizando tecnologias adequadas de tratamento de água para remoção antes mesmo de serem descartados no meio ambiente. Neste contexto, Portinho (2016) cita a adsorção empregando resíduos agrícolas como adsorventes, por possuírem baixo custo de aquisição e grande disponibilidade, além do fato de se obter um destino adequado e agregar valor a um material muitas vezes sem valor econômico. O bagaço de uva, por exemplo, correspondente a um resíduo de fermentação vinícola, é gerado em grandes quantidades, principalmente no Rio Grande do Sul, onde a vitivinicultura é uma atividade economicamente importante para o estado, e o resíduo não possui uma aplicação prática efetiva.

Correlacionando-se os dados apresentados, o presente trabalho tem por objetivo avaliar o potencial adsorvente de bagaço de uva proveniente de produção vinícola artesanal na sua forma *in natura* (BUIN) e modificada (BUM), na remoção do corante azul de metileno (AM), analisando-se os parâmetros cinéticos de operação, variando-se a massa de adsorvente em patamares de 0,1, 0,3 e 0,5 g, na concentração inicial de corante em solução de 60 mg.L⁻¹.

2 METODOLOGIA

2.1 PREPARO DA BIOMASSA

A matéria-prima utilizada foi o bagaço de uva (pertencente à variedade *Vitis Labrusca*, cultivar *Isabel*), proveniente de fermentação vinícola artesanal de produção própria, realizada no município de Santo Cristo, referente à safra 2017/2018. O preparo da biomassa adsorvente englobou a secagem em estufa com recirculação de ar a 60° C por 24 h, e a moagem em moinho de facas tipo Willey.

A biomassa foi submetida à medida do pH no ponto de carga zero (pH_{PZC}), empregando-se o “Método dos 11 pontos”. O procedimento consistiu na adição de 0,02 g de material adsorvente e 20 mL de solução aquosa de NaCl 0,1 mol.L⁻¹ em erlenmeyers de 125 mL, sob 11 diferentes condições de pH inicial (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11), ajustados com soluções de HCl ou de NaOH. Apontou-se o pH final das soluções decorridas 24 h de equilíbrio, sob agitação de 120 rpm, em mesa agitadora orbital (CT-145, Cientec).

Visando-se melhorar o potencial adsorvente do bagaço de uva, submeteu-se a

biomassa previamente seca e moída a um ataque alcalino com NaOH 1 M, na proporção de 5 g de biomassa para 500 mL de solução, agitando-se a suspensão formada por 1 h, com auxílio de um agitador recôncio. O bagaço tratado foi então removido e lavado com água destilada sob agitação até atingir a neutralização do pH. Posteriormente, secou-se a biomassa modificada em estufa por 24 h a 60° C.

2.2 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Para a realização dos experimentos, foram preparadas soluções a partir da dissolução de AM em água destilada, na concentração inicial de 100 mg.L⁻¹. Todas as soluções foram ajustadas o valor de pH_{PZC} determinado, realizando-se a correção necessária com soluções de NaOH e HCl. Os experimentos de adsorção foram realizados variando-se massas adsorventes de 0,1, 0,3 e 0,5 g em 100 mL de solução de corante, na concentração de estudo de 60 mg.L⁻¹. As amostras foram agitadas em temperatura ambiente, a 160 rpm, em mesa agitadora orbital. Realizou-se a quantificação em espectrofotômetro (UV-2600, Shimadzu), no comprimento de onda de 664 nm, em intervalos de tempo regulares (a cada 10 min, até 60 min; após a cada 30 min), até atingir-se o ponto de equilíbrio do adsorvato/adsorvente.

O processo adsorativo foi analisado por meio das Equações 1 e 2, que representam a capacidade de adsorção da biomassa (q_t) e a eficiência de remoção (η) do corante, 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.

2.3 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Utilizou-se o pacote computacional MatLab[®] para a construção dos perfis cinéticos de adsorção e determinação dos parâmetros cinéticos dos modelos testados pseudo-primeira ordem (PPO), pseudo-segunda ordem (PSO) e quimissorção de Elovich, apresentados pelas Equações 3, 4 e 5, respectivamente.

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

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

$$q_t = A + B \ln(t) \quad (5)$$

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 adsorativa), em mg.g⁻¹; A a taxa inicial de adsorção; e B uma constante relacionada ao grau de cobertura e a energia de ativação envolvida no processo.

O coeficiente de correlação linear (R^2) e o erro relativo médio (ERM) foram os parâmetros analisados para verificação do melhor ajuste do modelo, considerando-se os

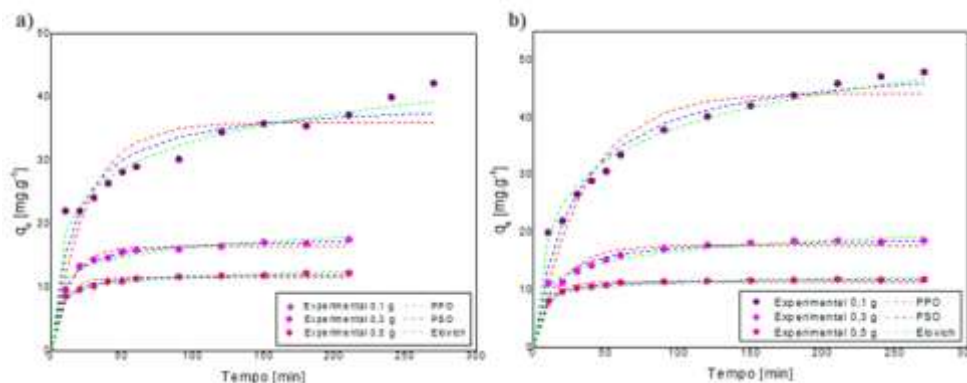
melhores ajustes aqueles que apresentaram os maiores valores para o R^2 e menores valores da ERM.

3 RESULTADOS e DISCUSSÃO

O pH da solução desempenha um papel importante no processo de adsorção, uma vez que a variação pode aumentar ou diminuir significativamente a capacidade adsorptiva dos materiais adsorventes, ativando ou desativando sítios ativos presentes. Graficamente, o pH_{PCZ} é representado pelo ponto que intercepta o eixo x, tendo-se obtido valores equivalentes a aproximadamente 5,3 e 8,0 para o BUIN. Considerando-se que o AM é uma molécula catiônica, carregada positivamente, com pH natural da solução variando entre 6 e 7, definiu-se como melhor faixa de trabalho o valor de 5,3, ajustando-se todas as soluções preparadas para os ensaios de adsorção a este valor. A escolha para ajuste de pH a 5,3 se deve também em relação à provável menor quantidade de solução para a correção do pH, o que pode significar redução de custos de operação.

Na Figura 1 constam os perfis cinéticos de adsorção com os dados experimentais ajustados aos modelos para os ensaios de AM com 0,1, 0,3 e 0,5 g de BUIN e BUM.

Figura 1 - Perfis cinéticos com modelos ajustados ao processo de adsorção de AM em diferentes dosagens adsorventes de (a) BUIN e (b) BUM.



Fonte: autores, 2018.

Por meio da Figura 1(a) verifica-se que, admitindo-se o tempo de 270 min, que foi o maior tempo empregado nos testes, quando utilizou-se 0,1 g de BUIN a remoção foi de 62,41%, sendo a capacidade adsorptiva de 42,23 mg.g^{-1} . Para a massa de 0,3 g, o tempo de equilíbrio foi de 180 min, enquanto o aumento da massa para 0,5 g reduziu o tempo de equilíbrio para 120 min. Para as massas de 0,3 e 0,5 g, a eficiência de remoção foi de 74,98 e 87,51%, enquanto as capacidades adsorptivas foram de 16,91 e 11,84 mg.g^{-1} , respectivamente. Os resultados apresentados na Figura 1(b) mostram que, para 0,1 g de BUM, a capacidade adsorptiva foi de 47,96 mg.g^{-1} , admitindo-se o maior tempo empregado nos testes, de 270 min, com eficiência de remoção de 77,93%. Aumentando-se a massa de BUM para 0,3 g, a capacidade adsorptiva atingiu o valor de 18,27 mg.g^{-1} e remoção de 89,08%, no tempo de 150 min. Para a massa de 0,5 g, o tempo de equilíbrio foi de 90 min, sendo que os resultados apontaram para uma capacidade adsorptiva de 11,49 mg.g^{-1} , com remoção de 93,33% do AM.

Para a menor quantidade adicionada de adsorvente (0,1 g), os resultados mostram que a capacidade de adsorção continuou crescendo durante todo o tempo do ensaio, não sendo possível determinar o tempo necessário para o processo atingir o equilíbrio. Resultados análogos foram apresentados por Reis *et al.* (2017), que avaliaram a adsorção do corante violeta

cristal variando biomassas de bagaço de malte nas dosagens de 0,2, 0,4 e 0,6 g, não conseguindo determinar o tempo de equilíbrio no período de ensaio para a massa de 0,2 g. Segundo os autores, tais resultados podem ser explicados pelo fato de que, com maior quantidade de bioissorvente, o contato entre as fases sólida e líquida é mais efetivo, permitindo a transferência de massa entre as fases de modo mais rápido, acelerando a adsorção.

Quanto a variação de dosagem adsorvente, o aumento da biomassa de 0,1 para 0,3 e 0,5 g de BUIN e BUM, em ambas as concentrações, promoveu elevações significativas da eficiência de remoção. Já o aumento de 0,3 para 0,5 g não foi tão representativo. Resultados estes que podem ser atribuídos à aglomeração das partículas, o que diminui a superfície de contato do sólido com o adsorvato. Conforme Hahn *et al.* (2017), uma vez que houver aglomeração de partículas, uma possibilidade para a remoção do adsorvato seria um aumento na rotação do sistema, que causaria mais agitação e facilitaria o contato das partículas com o adsorvato.

Conforme apresentado por Franco *et al.* (2017), remoções mais expressivas podem ser obtidas com modificações químicas e físicas promovidas na estrutura dos adsorventes. Neste sentido, realizou-se a modificação do bagaço de uva empregado neste trabalho, que mostrou bons indicadores da viabilidade do emprego *in natura* e ainda melhores com a modificação alcalina.

A Tabela 1 apresenta os parâmetros dos modelos cinéticos utilizados para ajustar os dados experimentais obtidos na adsorção de AM na concentração de 60 mg.L⁻¹ empregando 0,1, 0,3 e 0,5 g de BUIN e BUM.

Tabela 1 - Dados cinéticos obtidos a partir dos modelos testados para a adsorção de AM.

Modelos	Massa de adsorvente BUIN [g]			Massa de adsorvente BUM [g]		
	0,1	0,3	0,5	0,1	0,3	0,5
<i>Pseudo-Primeira Ordem (PPO)</i>						
q_1 [mg.g ⁻¹]	35,99	16,44	11,54	44,29	17,84	11,46
k_1 [min ⁻¹]	0,04087	0,07939	0,1122	0,0286	0,0531	0,1057
SQE	218,1	4,71	3,91	152	23,1	2,298
R ²	0,8495	0,9821	0,9688	0,9341	0,9305	0,9819
ERM [%]	4,263	0,6863	0,6253	3,559	1,387	0,4376
<i>Pseudo-Segunda Ordem (PSO)</i>						
q_2 [mg.g ⁻¹]	39,71	17,84	12,31	50,45	19,29	12,08
k_2 [g.mg.min ⁻¹]	0,001563	0,007216	0,01631	0,000752	0,004602	0,01671
SQE	105,4	1,055	0,5382	59,02	7,385	0,1079
R ²	0,9273	0,9960*	0,9957*	0,9744	0,9778*	0,9992*
ERM [%]	2,964	0,3248	0,232	2,218	0,7845	0,09481
<i>Elovich</i>						
A	4,135	6,225	6,24	1,253x10 ⁻	4,726	6,682
B	6,277	2,192	1,171	8,341	2,619	0,991
SQE	33,7	5,338	0,4692	25,47	4,485	1,778
R ²	0,9374*	0,8938	0,9647	0,977*	0,9514	0,8777
ERM [%]	1,75	0,7701	0,2283	1,457	0,6386	0,402

***Modelo cinético de melhor ajuste.**

Fonte: autores, 2018.

Com base nos dados apresentados pela Tabela 1, levando em consideração os maiores valores obtidos para R² e menores valores para ERM, verificou-se que o modelo de PSO se adequou melhor aos dados experimentais, garantindo a predominância sobre o sistema no

processo de adsorção do sistema em batelada, diferindo-se apenas nas condições de 60 mg.L⁻¹ com 0,1 de BUIN e BUM, onde o modelo de Elovich foi mais satisfatório, porém com discrepâncias de valores praticamente insignificantes em relação ao modelo PSO (desvios de $\pm 0,007$ e $0,002\%$, respectivamente).

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Por fim, correlacionando-se todos os dados apresentados e discutidos no presente trabalho, pode-se afirmar que o bagaço de uva é um adsorvente eficaz na remoção do corante catiônico azul de metileno, apresentando valores consideráveis de capacidade adsorptiva e ajustes favoráveis aos dados cinéticos. Avaliando-se a eficiência de remoção, verifica-se que o processo foi beneficiado com a ativação alcalina, bem como com o aumento da massa adsorvente utilizada, o que justifica a modificação da biomassa e o emprego de maiores dosagens.

Frente a estes dados, tratando-se de um resíduo agroindustrial com elevada disponibilidade no Rio Grande do Sul, este é um processo que deve ser explorado no tratamento de efluentes, bem como na destinação adequada do resíduo vitivinícola.

REFERÊNCIAS

FRANCO, D. S.; TANABE, E. H.; BERTUOL, D. A.; REIS, G. S.; LIMA, E. C.; DOTTO, G. L.. **Water Sci Technol**, v. 75, p. 296-305, 2017.

HAHN, C. L.; BARTH, I. R.; MAURER, E.; PERES, E. C.; ABAIDE, E. R.; NUNES, I. dos S.. **Avaliação da capacidade de adsorção de corante verde malaquita utilizando casca de maracujá (*Passiflora edulis*) in natura**. In: XXXVIII Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, 2017.

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.

MARRAKCHI, M. J. A.; KHANDAY, W. A.; ASIF, M.; HAMEED, B. H.. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 98, p. 233–239, 2017.

PORTINHO, R. **Aproveitamento do engaço de uva para remoção de cafeína por adsorção**. 102 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Fenômenos de Transporte e Operações Unitárias) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

REIS, M. A.; REIS, J. V. R.; CHIQUIM, M. S.; ABAIDE, E. R.; NUNES, I. dos S.. **Avaliação da adsorção do corante violeta cristal empregando bagaço de malte como biossorvente**. In: XXVIII Congresso Regional de Iniciação Científica e Tecnológica em Engenharia, Ijuí, 2017.

SHAM, A.; NOTLEY, S. M.. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, p. 495-504, 2017.

VASCONCELOS, V. M.. **Degradação eletroquímica/química dos corantes têxteis Reativo Azul 19 e Reativo Preto 5 utilizando eletrodos de diamante dopado com boro e H₂O₂ eletrogerado em eletrodo de carbono vítreo reticulado**. 166 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.