

Reutilização de bagaço de cana como bioadsorvente na remoção do azul de metileno em leito fixo

Reuse of sugarcane bagasse as bioadsorbent to remove Methylene Blue in a packed bed

Isabella Ribeiro Jorge*¹; Fernanda Peres Tavares*²; Kássia Graciele dos Santos³

*Aluna do Curso de Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, Minas Gerais, Brasil. ¹E-mail: isabellajorge@hotmail.com. ²E-mail: fertavares540@gmail.com

³Professora do Programa de Mestrado Profissional em Inovação Tecnológica, Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, Minas Gerais, Brasil. Orcid: <https://orcid.org/0000-0001-7452-6900>. E-mail: kassiagsantos@gmail.com

RESUMO: Atualmente, a indústria têxtil emprega diversos tipos de corantes e pigmentos, gerando uma imensa quantidade de efluentes para descarte. A remoção da cor pela adsorção é uma tecnologia bastante eficiente, barata e de simples operação. No entanto, devido ao elevado custo dos adsorventes comerciais, materiais alternativos estão sendo estudados, a fim de combinar uma boa capacidade de adsorção com o baixo custo. O bagaço de cana é o mais abundante resíduo da indústria sucroalcooleira do país e apresenta características estruturais que o torna um material adsorvente em potencial. O presente trabalho estudou a capacidade do bagaço de cana em adsorver o corante azul de metileno. Foram realizados experimentos para determinar a isoterma de equilíbrio, a cinética do processo e a dinâmica de adsorção em uma coluna de leito fixo. Os resultados mostraram que o bagaço possui elevado potencial para a adsorção do corante, com capacidade máxima de adsorção de 63,93 mg de corante/g de biomassa. A isoterma de adsorção foi favorável, representada pelo modelo de Sips, sendo a cinética de adsorção representada pelo modelo de pseudo-segunda ordem. As curvas de ruptura em leito fixo foram representadas pelo Modelo de Yan. O sistema operou de forma contínua, com uma concentração do corante na saída que garantiu a potabilidade da água.

Palavras-chave: adsorção, corante, biomassa, efluentes têxteis, biossorção.

ABSTRACT: Currently, the textile industry employs several different types of dyes and pigments, which generates a large amount of effluents for disposal. Color removal by adsorption is a very efficient, inexpensive and simple-to-operate technology. However, due to the high cost of commercial adsorbents, alternative materials are being studied, in order to combine a good adsorption capacity with a low cost. The sugarcane bagasse is the most abundant residue in the sugar and alcohol industry and presents some structural characteristics that makes it a potential adsorbent material. The present work investigated the capacity of sugarcane bagasse to adsorb the methylene blue dye. Experiments were carried out to determine the equilibrium isotherm, the kinetics and adsorption dynamics in a fixed bed column. The results showed that the bagasse has a high potential for the dye adsorption, with a maximum adsorption capacity of 63.93 mg of dye/g of biomass. The adsorption isotherm was favorable, represented by the Sips model. The adsorption kinetics was represented by a pseudo-second order model. The fixed bed study confirmed the high adsorption capacity of sugar cane bagasse. The Breakthrough curves were represented by the Yan Model. The system operated continuously, with a concentration of the dye in the outlet that ensured the potability of the water.

Keywords: adsorption, dye, biomass, textile effluents, biosorption.

INTRODUÇÃO

Atualmente, cerca de 10.000 tipos diferentes de corantes e pigmentos são utilizados por diversas indústrias. Como resultado à expansão das atividades industriais, a estimativa de corantes descartados junto aos despejos dos efluentes da indústria têxtil chega a $1,0 \times 10^6$ kg/ano. A maior parte dos corantes fabricados destina-se a indústria têxtil, em seguida vêm às indústrias de artesanatos de couro e de papel, indústrias alimentícias, cosméticos, tintas e plásticos, mostrando uma aplicação universal dos corantes e justificando tamanha diversidade, uma vez que cada tipo de fibra requer corantes com características próprias e bem definidas (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Uma vez aplicado ao tecido, o corante deve resistir a agentes responsáveis pelo desbotamento como a lavagem, o suor, a água clorada, a luz, entre outros (SILVA, 2005). Portanto, para garantir todas essas propriedades, a característica fundamental dos corantes é a estabilidade de suas moléculas, o que faz com que os efluentes descartados se tornem difíceis de serem descoloridos. Segundo Oliveira (2012), este tipo de contaminação confere características visuais e organolépticas diferentes dos sistemas de água potável, o que impossibilita seu consumo e o seu uso em geral.

Conforme a Resolução CONAMA n. 357/05 (CONAMA, 2005) complementar à Resolução CONAMA n. 20/86, o efluente descartado não pode alterar a classificação do corpo receptor, e de acordo com a classificação e o nível que este se encontra, a coloração no efluente deve ser desde virtualmente ausente até o máximo de 75 mg PT-Co/L.

Dentro desse contexto, o desenvolvimento de tecnologias adequadas para o tratamento desse tipo de efluente tem ganhado destaque. Oliveira (2012) cita na literatura que as principais técnicas disponíveis para descoloração das águas de rejeito envolvem principalmente os processos de adsorção, precipitação, degradação química, eletroquímica, fotoquímica, biodegradação, entre outros.

Contudo, a aplicação do processo de adsorção vem sendo amplamente estudada para a remoção de corantes de águas residuais, uma vez que tem sido considerada superior a outras técnicas, por apresentar vantagens como menores custos, simplicidade de operação e apresentar alta eficiência, além de não formar intermediários, e sendo dependente apenas de fatores físico-químicos, como a área superficial do adsorvente, tamanho da partícula, características estruturais e morfológicas, interação adsorvente/corante, pH, temperatura e tempo de contato (SCHIMELL, 2008).

Segundo McCabe, Smith e Harriot. (2014), o processo de adsorção apresenta-se como um fenômeno físico de transferência de massa que ocorre nas interfaces do sistema fluido-sólido, e que consiste na adsorção seletiva de alguns componentes da fase fluida na superfície sólida. O elemento que fica retido na parte sólida é denominado de adsorbato, e o sólido que mantém o adsorbato na sua superfície é denominado de adsorvente. Alguns exemplos dos processos industriais que tem aplicação da adsorção são: recuperação de vapores de solventes valiosos, branqueamento das soluções de açúcar, óleos vegetais e minerais, secagem de gases, remoção de contaminantes em efluentes industriais, dentre outros.

Um corante amplamente utilizado na indústria têxtil é o azul de metileno (AM), classificado como um corante do tipo básico, possuindo estrutura molecular aromática heterocíclica, com fórmula química $C_{16}H_{18}N_3SCl$ e massa molar de 319,8 g/mol. Segundo Oliveira (2012), o AM é considerado um composto modelo para o estudo de remoção de contaminantes em soluções aquosas, sendo muito utilizado em testes de adsorção.

Um fator limitante para o processo de adsorção é que normalmente, os adsorventes comerciais são caros e de difícil regeneração, o que incentiva a busca por adsorventes alternativos para tornar o processo mais eficaz e atrativo economicamente. Dentro desse quadro se encontram as biomassas lignocelulósicas, que consistem em um material fibroso, com alta área superficial e baixa massa específica aparente, formado majoritariamente por por celulose, hemicelulose e lignina.

O cultivo da cana-de-açúcar se transformou em uma das principais culturas da economia brasileira, tornado o país o maior produtor de cana, e também o primeiro do mundo na produção de açúcar e etanol. Assim, quantidades cada vez maiores de bagaço de cana (BC) estão sendo produzidas, tornando-o o maior resíduo agroindustrial do país, sendo gerado anualmente cerca de 128 milhões de toneladas/ano, uma vez que a safra de cana de açúcar 2020/2021 produziu 565 milhões de toneladas (CONAB, 2021). Assim, devido sua abundância, esta constitui uma excelente alternativa como adsorvente, sendo necessária a avaliação do seu desempenho na remoção de diferentes adsorbatos.

Quanto à aplicação da adsorção em escala industrial, adsorção em coluna de leito fixo é um dos procedimentos na área de processos químicos, devido a sua facilidade de construção e controle, e por apresentar resultados eficientes. Das curvas de ruptura são obtidas várias características das colunas como: o volume de ruptura, a quantidade adsorvida na ruptura, a capacidade fracional, a altura da zona de transferência de massa (ZTM) e a velocidade de adsorção (ZHANG et al., 2011). Contudo, a dinâmica de adsorção que ocorre no leito fixo é complexa e de difícil modelagem devido aos vários fenômenos que ocorrem simultaneamente à transferência de massa, além da variação dos perfis de concentração nas fases sólida e líquida com o espaço e tempo, não sendo possível a operação em estado estacionário (ZHANG et al., 2011).

Diante do exposto, o objetivo deste trabalho foi estudar o tratamento de efluentes têxteis contendo o corante azul de metileno empregando adsorção em bagaço de cana-de-açúcar. Foram obtidos experimentalmente dados sobre a isoterma de equilíbrio e a cinética de adsorção do sistema em temperatura ambiente. Foi construído um adsorvedor de leito fixo, no qual foi avaliada a eficiência de remoção do corante com o tempo de operação, a fim de determinar o tempo de ruptura e a capacidade útil de adsorção da coluna, visando a futuras ampliações de escala de operação. Modelos da literatura foram ajustados para os dados de equilíbrio, cinéticos e de curva de ruptura, sendo que seus parâmetros possibilitaram comparar o desempenho do bagaço de cana frente a outros adsorventes já empregados na remoção de azul de metileno.

MÉTODOS

Preparo do material adsorvente

O BC empregado foi obtido em uma das empresas de açúcar e álcool da região do Triângulo Mineiro. Ele foi primeiramente peneirado para obter uma granulometria menor que 2 mm, e logo em seguida, o material foi lavado com água corrente e seco em estufa a 90 °C por 24 h a fim de retirar algumas impurezas e evitar que o processo de adsorção fosse prejudicado. Ao fim, o BC foi armazenado em embalagens plásticas a temperatura ambiente.

Isotermas de Adsorção

Os experimentos da isoterma de adsorção foram realizados em batelada com béqueres de 1,5 L e condição ambiente, sob agitação constante por um período de 24 horas. Testes foram realizados em temperatura ambiente, em dias com pequenas variações de temperatura, usualmente entre 25 e 30 °C. Após o fim dos experimentos as amostras foram filtradas com tecido de nylon para serigrafia e logo em seguida, a concentração da solução remanescente foi determinada pela leitura da absorbância no espectrofotômetro de UV-VIS, no comprimento de 664 nm (OLIVEIRA, 2012).

Para a construção da isoterma de adsorção utilizou soluções de diferentes concentrações de AM (2, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 100, 200, 300, 400 e 500 mg/L) com volume fixo de 500 mL e, uma quantidade fixa de material adsorvente, de 2,5 g.

Com os dados obtidos, foi possível calcular a quantidade de AM adsorvido pelo BC através da Equação 1, e fazer o ajuste aos modelos, citados na **Tabela 1**.

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

Em que q_e é a quantidade de AM adsorvido pelo BC no equilíbrio (mg/g); C_0 é a concentração inicial de AM (mg/L); C_e é a concentração de AM no equilíbrio (mg/L); V é o volume da solução (L); e m é a massa do adsorvente (g).

A obtenção dos dados de equilíbrio e a descrição desses por modelos matemáticos, indicam como será o processo efetivamente, se a purificação requerida pode ser obtida, a estimativa da quantidade máxima de soluto que o adsorvente adsorverá (q_e) e informações que determinam se o adsorvente pode ser economicamente viável para a purificação do líquido (SCHIMMEL, 2008). Os modelos mais utilizados estão apresentados na **Tabela 1**.

Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção possui fundamental importância para o projeto de sistemas de tratamento de efluentes, pois descreve a velocidade com que as moléculas do adsorbato são adsorvidas pelo material adsorvente. Tal parâmetro depende das características físico-químicas do adsorbato, adsorvente, e da solução, como o tamanho das moléculas de adsorbato, distribuição e tamanho dos poros, e da variabilidade do efluente (SCHIMMEL, 2008). Além disso, a cinética de adsorção pode ser representada por modelos, como os apresentados na **Tabela 1**.

O levantamento da curva cinética de adsorção foi realizado com soluções de 1 L do efluente simulado, com concentrações de 50 e 200 mg/L, definidas a partir do estudo da isoterma de adsorção, e uma quantidade fixa de 5 g de adsorvente, retirando-se 24 alíquotas em intervalos de tempo pré-estabelecidos. Testes foram realizados em temperatura ambiente, em dias com pequenas variações de temperatura, usualmente entre 25 e 30 °C.

A quantidade de AM adsorvida pelo BC em cada intervalo de tempo foi obtida utilizando a equação 2, e a análise dos dados foi realizada através do ajuste aos modelos cinéticos citados anteriormente na **Tabela 1**.

$$q_t = \frac{V(C_0 - C_t)}{m} \quad (2)$$

Em que q_t é a quantidade de AM adsorvido pelo BC no tempo t (mg/g); C_0 é a concentração inicial da solução de AM (mg/L); C_t é a concentração de AM no tempo t (mg/L); V é o volume da solução (L); e m é a massa do adsorvente (g).

Tabela 1. Equações para a predição dos dados de Isoterma de Equilíbrio, cinética de adsorção e operação em leito fixo (curvas de ruptura).

Isotermas de Adsorção	
Langmuir	$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} b_L C_e}{1 + b_L C_e}$
Freundlich	$q_e = k_F C_e^n$
Sips	$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} (k_S C_e)^{n_s}}{1 + (k_S C_e)^{n_s}}$
Temkin	$q_e = \beta \ln(k_{T_e} C_e)$
Tóth	$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} C_e}{\left(1/k_T + C_e^{n_T}\right)^{1/n_T}}$
Radke e Praunsnitz	$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} b_{rad} C_e}{(1 + b_{rad} C_e)^{n_{rad}}}$
Redlich e Peterson	$q_e = \frac{k_{RP} C_e}{1 + \alpha_{RP} C_e^g}$
Modelos de Cinética de Adsorção	
Pseudo 1ª Ordem	$q_t = q_{e1} [1 - \exp(-k_1 t)]$
Pseudo 2ª Ordem	$q_t = \frac{k_2 q_{e2}^2 t}{1 + q_{e2} k_2 t}$
Modelos de Curva de Ruptura do leito fixo	
Thomas	$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{K_{Th}}{Q} (q_{Th} m - C_0 Q t)\right]}$
Yoon & Nelson	$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left[k_{YN} \left(\frac{q_{YN}}{C_0 Q} - t\right)\right]}$
Yan	$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{Q C_0 t}{q_{YAN} m}\right)^a}$
Wolborska	$\frac{C}{C_0} = \exp\left(\frac{\beta C_0}{N_0} t - \frac{\beta Z}{u}\right)$

Fonte: Adaptado de Colombo (2013).

Adsorção em Leito Fixo

Para realizar os estudos de adsorção em processo contínuo, o equipamento de leito fixo foi construído, como mostra a **Figura 1**, empregando uma coluna de PVC de 50 mm de diâmetro interno e altura de 40 cm, contendo dois recipientes com capacidade de 20 litros, um para alimentação da solução de corante e o outro para a coleta do efluente tratado, e mangueiras de silicone na entrada e na saída para conectar a coluna aos reservatórios.

A alimentação foi feita com o auxílio de uma bomba de circulação pela parte inferior do equipamento, adotando um fluxo de sentido ascendente, o qual fluiu através do leito de partículas até a parte superior da coluna. O equipamento foi empacotado com BC e alimentado com uma solução de AM, e à saída da coluna foram recolhidas amostras em diferentes intervalos de tempo, a fim de obter dados para construir a curva de ruptura, as quais foram analisadas através da leitura de absorbância no espectrofotômetro.

Foram obtidas três curvas de ruptura. A **Tabela 2** apresenta as condições experimentais estudadas no leito fixo. Todos os experimentos foram realizados à temperatura ambiente e, com a altura da coluna mantida constante, preenchendo todo o interior do equipamento com o material adsorvente.

Figura 1. Unidade Experimental.



Tabela 2. Condições operacionais da adsorção do AM em leito fixo empacotado com BC.

Experimento	C_0 [mg/L]	Q [mL/mi]	M [g]
Condição 1	50	219,6	116
Condição 2	200	77,0	93,0
Condição 3	200	202,0	104,4

Devido a isso, a análise da curva de ruptura pode ser complementada através do ajuste dos dados aos modelos existentes na literatura, nesse trabalho foram utilizados os modelos disponíveis na **Tabela 1**. A partir dos dados experimentais obtidos, foi possível construir a curva de ruptura do leito fixo para as diferentes condições estudadas, e ajustar os resultados aos modelos de Thomas, Yoon e Nelson, Yan e Wolborska.

Também foram calculados o tempo útil do leito até o ponto de ruptura, o tempo total de saturação, a altura útil, a zona de transferência de massa e a máxima capacidade de adsorção do leito, de acordo com as equações de 3 a 7, respectivamente (ZHANG et al., 2011).

$$t_u = \int_0^{t_b} \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) dt \quad (3)$$

$$t_t = \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) dt \quad (4)$$

$$H_u = \frac{t_u}{t_t} H_t \quad (5)$$

$$ZTM = H_t - H_u \quad (6)$$

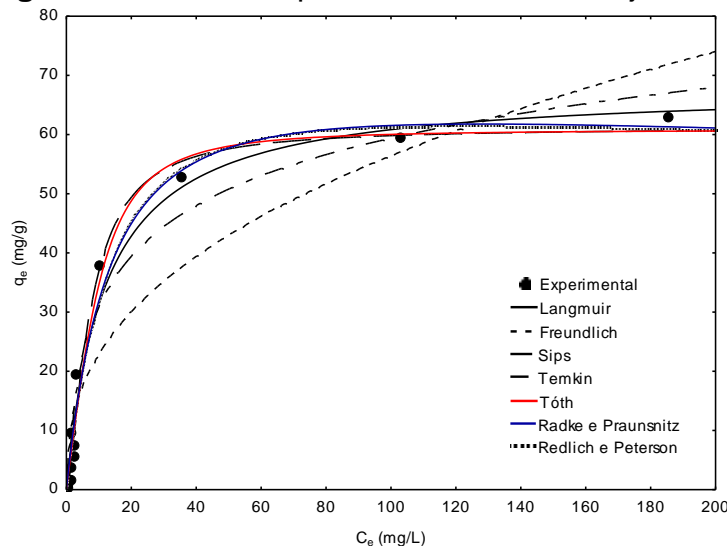
$$q_U = \frac{c_0 Q}{1000m} \int_0^{t_s} \left(1 - \frac{c_t}{c_0}\right) dt \quad (7)$$

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Isoterma de Adsorção

A partir do procedimento explicado, a isoterma de adsorção foi construída, e os dados foram ajustados aos modelos, como mostra a **Figura 2** e os resultados da **Tabela 3**.

Figura 2. Isoterma experimental e modelos ajustados.



A isoterma experimental apresentou um comportamento extremamente favorável, indicando que o adsorvente escolhido obteve um ótimo desempenho, e que quanto maior a concentração inicial maior foi o valor de adsorção máxima obtido.

Além disso, observou-se que a remoção do AM foi maior em concentrações mais baixas, atingindo 97,03% para a concentração de 50 mg/L. Esse comportamento era esperado, já que a relação entre os sítios ativos do adsorvente e o adsorbato é maior, enquanto que para concentrações mais altas os sítios ativos são saturados mais rapidamente.

Analisando o coeficiente de correlação para os modelos estudados, observa-se que Freundlich apresentou o pior desempenho na correlação dos dados. Considerando o maior valor do coeficiente de correlação, o processo de adsorção de AM utilizando BC tem a tendência de seguir o modelo de Sips, o que pode ser ressaltado observando a melhor adequação através da **Figura 2**. Silva e Oliveira (2012), ao estudarem a adsorção do AM em bagaço de cana, encontraram o mesmo modelo de isoterma (Sips) com os seguintes parâmetros: $q_{m\acute{a}x}$ de 36,086 mg/g, K_S de 0,132 L/mg e n_S de 1,303. O valor de $q_{m\acute{a}x}$ deste trabalho foi superior, indicando a maior eficiência de remoção deste bagaço.

Tabela 3. Resultado do ajuste aos modelos de Isoterma de Adsorção do AM em BC.

Modelos	Parâmetros	Desvio padrão	R ²
Langmuir	$q_{m\acute{a}x} = 67,9794$ $b_L = 0,0852$	3,8609 0,0171	0,9690
Freundlich	$k_F = 9,2926$ $n = 0,3917$	2,6861 0,0640	0,8539
Sips	$q_{m\acute{a}x} = 61,1757$ $k_s = 0,05190$ $n_s = 1,4662$	2,7500 0,0161 0,2026	0,9824
Temkin	$\beta = 12,4091$ $k_{Te} = 1,1978$	0,8568 0,2108	0,9544
Tóth	$q_{m\acute{a}x} = 60,8349$ $k_T = 0,0072$ $n_T = 1,8714$	3,3278 0,0162 0,7707	0,9777
Radke e Praunitz	$q_{m\acute{a}x} = 94,1664$ $b_{rad} = 0,0563$ $n_{rad} = 1,1386$	34,5157 0,0291 1,1387	0,9722
Redlich e Peterson	$k_{RP} = 5,0342$ $\alpha_{RP} = 0,0433$ $g = 1,1105$	1,0274 0,0296 0,1047	0,9734

Cinética de Adsorção

As **Figuras 3 e 4** apresentam os resultados da cinética de adsorção, por meio da relação da quantidade adsorvida q_t (mg/g) com o tempo t (min); enquanto a **Tabela 4** mostra os valores dos parâmetros dos modelos cinéticos ajustados aos dados experimentais.

Observou-se que o equilíbrio foi atingido rapidamente, em torno de 210 minutos para a concentração inicial de 50 mg/L e 330 minutos para a de 200 mg/L, o que viabiliza tal processo em escala industrial. Essa diferença no tempo para atingir o equilíbrio, entre as concentrações, é devido ao processo de adsorção acontecer mais facilmente em concentrações menores. Em concentrações maiores, a transferência de massa acontece mais lentamente devido ao maior número de moléculas do corante presente na solução disputando a mesma quantidade de sítios ativos.

Tabela 4. Parâmetros dos Modelos de Cinética de Adsorção: concentrações iniciais de 50 e 200 mg/L de AM.

Modelos	C ₀ = 50 mg/L			C ₀ = 200 mg/L		
	Parâmetros	Desvio	R ²	Parâmetros	Desvio	R ²
Pseudo 1 ^a ordem	$q_{e1} = 9,3411$ $k_1 = 0,4392$	0,0724 0,0369	0,9719	$q_{e1} = 33,3625$ $k_1 = 0,1002$	0,7338 0,0167	0,8838
Pseudo 2 ^a ordem	$q_{e2} = 9,4849$ $k_2 = 0,0901$	0,0039 0,0253	0,9970	$q_{e2} = 34,8473$ $k_2 = 0,0043$	0,0006 0,5070	0,9586

Figura 3. Cinética de Adsorção Experimental Ajustada aos Modelos Cinéticos - 50 mg/L.

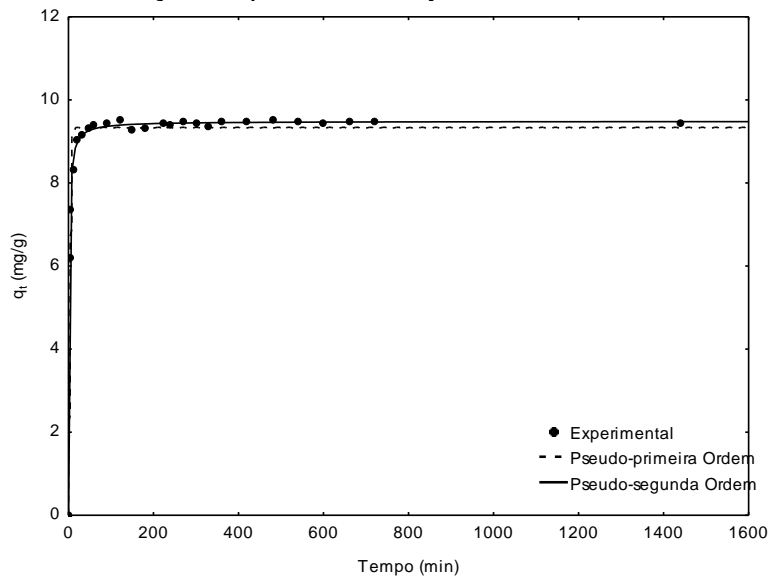
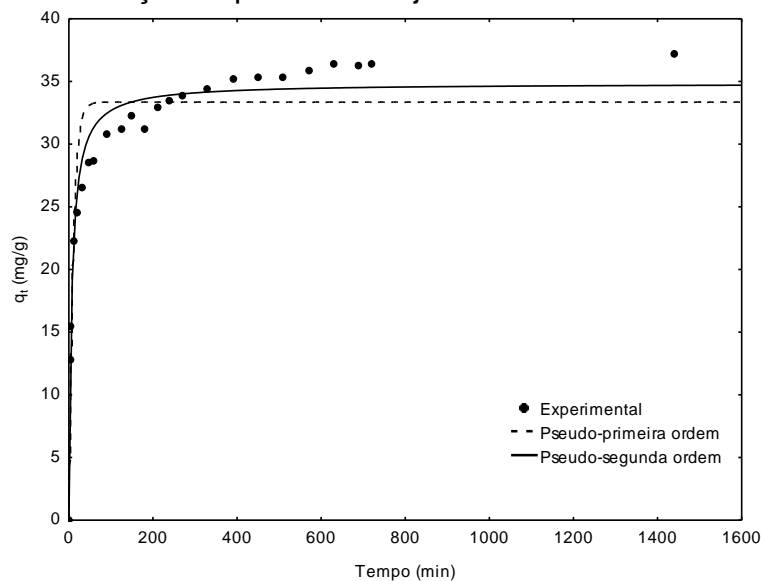


Figura 4. Cinética de Adsorção Experimental Ajustada aos Modelos Cinéticos – 200 mg/L.



A partir dos resultados, verificou-se que o processo segue o modelo de Pseudo-segunda ordem, o qual foi o que melhor correlacionou os dados para ambas as concentrações. Silva (2005) obteve um tempo de equilíbrio de aproximadamente 25 minutos, para o processo de adsorção de AM em serragem de *Pinnus elliotti*, com uma concentração inicial de 400 mg/L. No trabalho, foi feito apenas o ajuste para o modelo de Pseudo 1ª ordem, o qual apresentou uma representação eficiente dos dados, com R^2 igual a 0,998. Os parâmetros obtidos foram $q_e = 239,93$ mg/g e $k_1 = 641$ min⁻¹, os quais confirmam a rapidez com que o processo é realizado e a elevada eficiência de capacidade de adsorção desse material.

Adsorção em Leito Fixo

Visto que a completa saturação do leito não foi alcançada ($C/C_0 = 1$), a análise dos resultados foi feita, primeiramente ajustando-se os dados aos modelos matemáticos, para

que a partir desses fosse possível fazer o cálculo das outras características do leito fixo, a partir das equações 3 a 7. Dessa maneira, os resultados dos ajustes dos modelos estão apresentados na **Tabela 5** e na **Figura 5**.

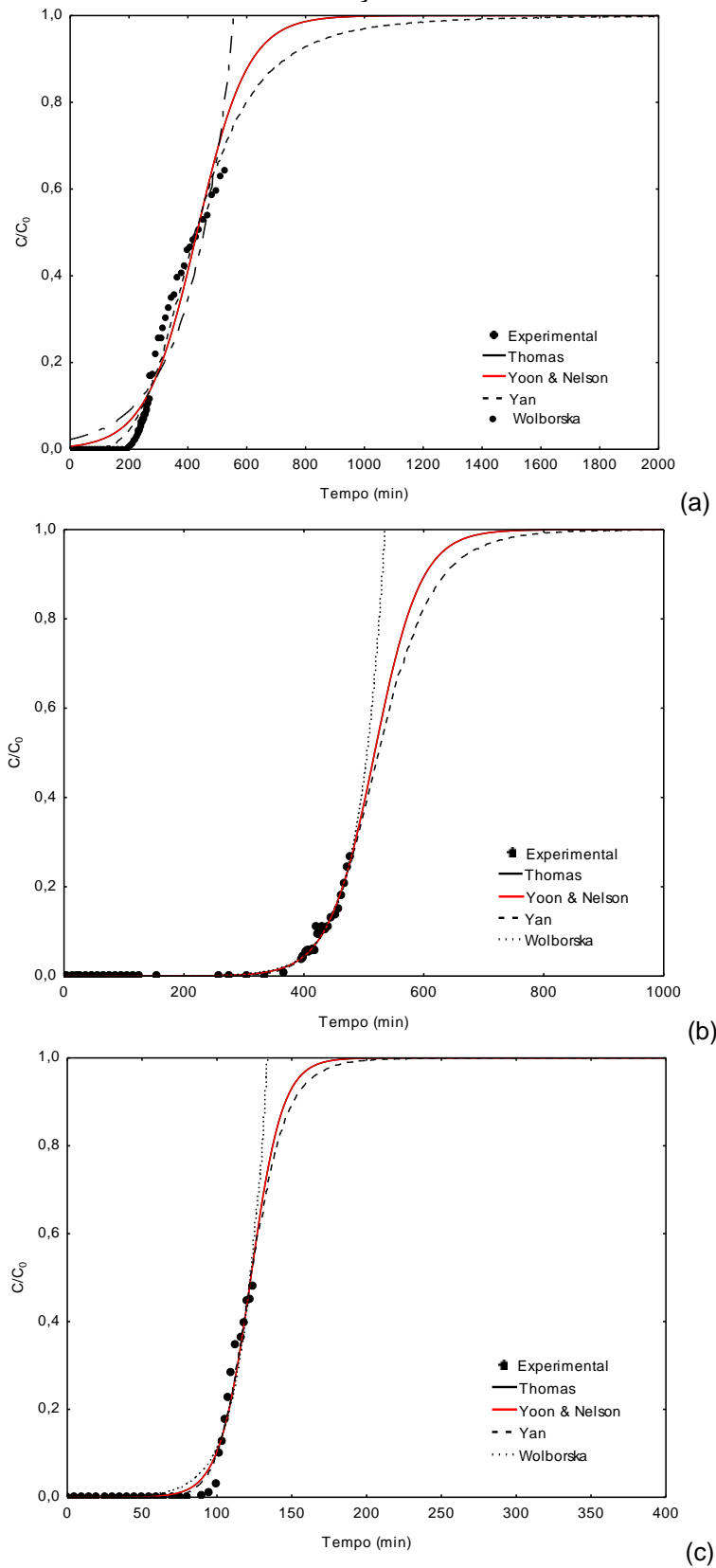
O modelo de Thomas e o modelo de Yoon & Nelson apresentaram valores exatamente iguais para o R^2 em todas as condições estudadas, o que ocorreu devido às equações desses modelos serem análogas matematicamente. O modelo de Yan foi o que melhor ajustou os dados para a maioria das condições (1 e 3), apresentando altos valores de R^2 . Por fim, o modelo de Wolborska se apresentou como o melhor ajuste apenas para a segunda condição, no entanto, Zhang et al. (2011) explica que esse modelo é válido apenas para baixas concentrações, no caso o último ponto experimental ficou em torno de 30% da concentração inicial. A partir dos resultados, observou-se que todos os ajustes foram satisfatórios, mesmo sem o término do experimento.

Os outros parâmetros característicos do leito fixo estão apresentados na **Tabela 6**. Devido o modelo de Wolborska não permitir determinar o tempo de saturação, foi utilizado o modelo de Yoon e Nelson para os cálculos da Condição 2.

Tabela 5. Parâmetros dos modelos de Curva de Ruptura: (a) Condição 1; (b) Condição 2 e (c) Condição 3.

Modelos	Parâmetros	Desvio Padrão	R^2
Condição 1			
Thomas	$q_{m\acute{a}x} = 40,7862$ $k_{Th} = 0,2320$	0,0094 0,4042	0,9454
Yoon & Nelson	$q_{YN} = 40,7870$ $k_{YN} = 0,0116$	2,2523 0,0008	0,9454
Yan	$q_{YAN} = 40,3375$ $a = 4,0734$	0,3167 0,1176	0,9756
Wolborska	$\beta = 1,1248$ $N_0 = 8,2552$	0,0477 0,1208	0,8799
Condição 2			
Thomas	$q_{Th} = 85,7696$ $k_{Th} = 0,1302$	0,0042 0,3729	0,9829
Yoon & Nelson	$q_{YN} = 85,7681$ $k_{YN} = 0,0260$	2,2523 0,0008	0,9829
Yan	$q_{YAN} = 86,8428$ $a = 11,4560$	0,4606 0,3864	0,9823
Wolborska	$\beta = 5,6072$ $N_0 = 49,5317$	0,1486 0,2389	0,9838
Condição 3			
Thomas	$q_{Th} = 47,4464$ $k_{Th} = 0,4757$	0,0042 0,3729	0,9697
Yoon & Nelson	$q_{YN} = 47,446$ $k_{YN} = 0,0951$	0,6530 0,0062	0,9697
Yan	$q_{YAN} = 47,5174$ $a = 10,6589$	0,2514 0,6474	0,9753
Wolborska	$\beta = 2,3640$ $N_0 = 3,6428$	0,1692 0,0364	0,9511

Figura 5. Ajuste dos Modelos às Curvas de Ruptura: (a) Condição 1; (b) Condição 2 e (c) Condição 3.



A eficiência de um leito fixo pode ser facilmente observada através da porcentagem útil do equipamento e/ou da ZTM. Um alto valor de porcentagem útil do leito acarreta em um baixo valor de ZTM. Nota-se que para a Condição 1, o valor obtido para a ZTM foi muito alto, enquanto que para as outras duas condições o resultado foi mais satisfatório. Um valor alto representa uma pequena transferência de massa, a qual depende da vazão de alimentação e da concentração inicial da solução. De posse dos resultados, observou-se que uma concentração inicial maior, favoreceu a transferência de massa, uma vez que os melhores resultados foram para a terceira condição, na qual foi empregada uma vazão de alimentação próxima à da primeira condição.

Tabela 6. Parâmetros Característicos do Leito Fixo.

Parâmetros	Condição 1	Condição 2	Condição 3
H_t (cm)	40	40	40
t_{sat} (min)	474,33	518,47	122,07
t_U (min)	116,09	400,49	114,40
% útil	24,47	77,24	93,17
H_U (cm)	9,79	30,89	37,48
ZTM (cm)	30,21	9,10	2,52
q_U ($\frac{mg}{g}$)	45,36	85,86	47,40

Outro parâmetro importante é máxima capacidade de adsorção do leito, e para esse todas as condições apresentaram altos valores, indicando o potencial desse processo, contudo verificou-se que com o aumento da vazão de alimentação a capacidade máxima de adsorção do leito diminuiu.

Se torna importante pontuar também que o sistema conseguiu filtrar a solução por um longo período de tempo, de 100 até 418 minutos de operação, considerando a concentração de saída com valores menores que 15 mg PT-Co/L, o qual corresponde ao valor de potabilidade da água (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2006). Portanto, a realização de um *scale-up* desse processo pode ser vantajosa, por se tratar de um sistema contínuo e apresentar a capacidade de tratar grandes volumes de efluentes.

CONCLUSÕES

O presente trabalho estudou a capacidade do BC em adsorver o corante AM, a fim de removê-lo de soluções aquosas. Através do levantamento de dados experimentais foram obtidas as isotermas de equilíbrio, para avaliar o desempenho do adsorvente, a cinética do processo determinando o tempo necessário para chegar ao equilíbrio, e a dinâmica de adsorção em uma coluna de leito fixo. O BC apresentou um elevado potencial para a adsorção do AM, alcançando 97,03% de remoção para a concentração de 50 mg/L, q_e de 63,93 mg de corante/g de biomassa para 500 mg/L, e se adequando ao tipo de isoterma extremamente favorável, que pode ser representada pelo Modelo de Sips. Já a cinética de adsorção segue o modelo de pseudo-segunda ordem.

Em relação às curvas de ruptura obtidas, dentre as três condições observadas, a terceira apresentou melhores resultados, uma vez que a porcentagem útil do leito foi a maior e conseqüentemente menor valor de ZTM, indicando uma baixa resistência

difusional. Foi possível concluir também com o aumento da vazão de alimentação a capacidade máxima de adsorção do leito diminui.

O modelo de Yan foi o que melhor ajustou os dados para a maioria das condições, apresentando valores de parâmetros coerentes com os obtidos experimentais. Já o modelo de Wolborska se apresentou como o melhor ajuste apenas para a segunda condição, no entanto, esse modelo é válido apenas para baixas concentrações, como era o caso da segunda condição.

NOMENCLATURA

q_e	Quantidade de adsorbato adsorvido pelo adsorvente no equilíbrio (mg/g);
b_L	Constante de afinidade de adsorção de Langmuir (L/mg);
C_e	Concentração do equilíbrio (mg/L);
k_F	Constante de Freundlich (L/mg);
$q_{m\acute{a}x}$	Capacidade máxima de adsorção do material (mg/g);
n	Expoente de Freundlich;
k_S	Constante de Sips (L/mg);
n_S	Expoente de Sips;
β	Parâmetro de Temkin;
k_{Te}	Constante de ligação de equilíbrio (L/mg);
k_T	Parâmetro de Tóth (L/mg);
n_T	Constante específica de Tóth;
b_{rad}	Constante da isoterma de Radke e Praunsnitz (L/mg);
n_{rad}	Constante de Radke e Praunsnitz;
k_{RP}	Constante de Redlich e Peterson (L/g);
α_{RP}	Parâmetro de Redlich e Peterson (mg/L);
g	Expoente de Redlich e Peterson;
q_t	Quantidade de adsorbato adsorvida no tempo t (mg/g);
q_{e1}	Capacidade de adsorção no equilíbrio de Pseudo-primeira ordem (mg/g);
q_{e2}	Capacidade de adsorção no equilíbrio de Pseudo-segunda ordem (mg/g);
k_1	Constante da taxa de adsorção de Pseudo-primeira ordem (mg/g)
k_2	Constante da taxa de adsorção de Pseudo-segunda ordem (mg/g);
t_U	Tempo útil do leito (min);
t_t	Tempo de saturação do leito (min);
C_0	Concentração inicial (mg/L);
t_b	Tempo de ruptura do leito (min);
H_U	Altura útil do leito (cm);
H_t	Altura total do leito (cm);
ZTM	Zona de transferência de massa (cm);
q_U	Capacidade máxima de adsorção do leito (mg/g);
m	Massa de adsorvente;
Q	Vazão de alimentação;
t	Tempo (min);
u	Velocidade superficial (cm/min);
C	Concentração da solução à saída do leito (mg/L);
K_{Th}	Constante cinética de Thomas (ml/min.mg);
q_{Th}	Capacidade máxima de adsorção (mg/g);
K_{YN}	Constante cinética de Yoon & Nelson (min^{-1});
q_{YN}	Capacidade máxima de adsorção de Yoon & Nelson (mg);
q_{YAN}	Capacidade de adsorção do leito (mg/g);
a	Expoente de Yan;
β	Coefficiente cinético da transferência de massa externa (min^{-1});
N_0	Capacidade de saturação do adsorvente por unidade de volume do leito fixo (mg/L)
Z	Altura do empacotamento (cm);
V	Volume de solução (L).

REFERÊNCIAS

COLOMBO, A. **Biossorção dos Íons Cádmio e Chumbo pela Casca de Soja**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2013.

CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. **Boletim da Safra Brasileira de Cana-de-açúcar**. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/cana>. Acesso em: 16 fev. 2021.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes [...]. **Diário Oficial da União**: seção 1, Brasília, DF, p. 58, 18 mar. 2005.

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

McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. McGraw Hill Education, 7th ed., 2014.

OLIVEIRA, S. P. **Adsorção do Corante Azul de Metileno em Caulinita Natural e Intercalada com Acetato de Potássio Provenientes da Região de Bom Jardim de Goiás – GO**. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Universidade Federal do Mato Grosso, Cuiabá, 2012.

SCHIMELL, D. **Adsorção dos Corantes Reativos Azul 5g e Azul Turquesa QG em Carvão Ativado Comercial**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2008.

SILVA, A. T. **Influência da Temperatura na Adsorção do Corante Azul de Metileno Utilizando Serragem de *Pinus Elliottii* como um Adsorvente Alternativo**: Um Modelo para o Tratamento de Efluentes Têxteis. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

SILVA, W. L. L.; OLIVEIRA, S. P. Modificação das Características de Adsorção do Bagaço de Cana para Remoção de Azul de Metileno de Soluções Aquosas. **Scientia Plena**, v.8, n. 9, 2012.

ZHANG, W.; L. DONG, H. YAN, H. LI, Z. JIANG, X. KAN, H. YANG, A. LI, R. Cheng., Removal of Methylene Blue from Aqueous Solutions by Straw Based Adsorbent in a Fixed-bed Column". **Chemical Engineering Journal**, v. 173, p 429-433, 2011.

Recebido em: 20/10/2018

Aprovado em: 03/09/2019