Estudo cinético da biossorção de vermelho neutro por casca de pinha (*Annona squamosa*)

Kinetic study of neutral red biosorption by pine bark (Annona squamosa)

DOI:10.34117/bjdv7n4-680

Recebimento dos originais: 04/02/2021
Aceitação para publicação: 01/03/2021

Lennon Alonso De Araujo
Mestre em Biotecnologia Ambiental, Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Biotecnologia, Genética e Biologia celular
Av. Colombo, 5790, 87020-900 Maringá-PR, Brasil
E-mail: alonso_new@live.com

Grace Anne Vieira Magalhães Ghiotto
Mestre em Bioenergia, Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Biotecnologia, Genética e Biologia celular
Av. Colombo, 5790, 87020-900 Maringá-PR, Brasil
E-mail: gremagalhaes@gmail.com

Laiza Bergamasco Beltran
Graduada em Tecnologia em Alimentos, Universidade Estadual de Maringá, Programa de pós-graduação em Ciência de Alimentos
Av. Colombo, 5790, 87020-900 Maringá-PR, Brasil
E-mail: laizabeltran@hotmail.com

Raquel Guttierres Gomes
Doutora em Engenharia e Ciência de Alimentos, Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia de Alimentos
Av. Colombo, 5790, 87020-900 Maringá-PR, Brasil
E-mail: rggomes1716@gmail.com

Rosângela Bergamasco
Doutora em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química
Av. Colombo, 5790, 87020-900 Maringá-PR, Brasil
E-mail: ro.bergamasco@hotmail.com

RESUMO

A presença de corantes na água, mesmo em pequenas concentrações é prejudicial, pois podem impedir a penetração da luz e prejudicar a eficiência da fotossíntese, causando sérios danos à fauna e flora destes locais. Devido à sua alta toxicidade os corantes também podem causar danos graves aos seres humanos, como disfunção nos sistemas renais, do reprodutivo, além do fígado, cérebro e sistema nervoso central. Entre os métodos usados no tratamento de água, a biossorção se apresenta como uma alternativa interessante devido sua alta seletividade, eficiência e baixo custo, propondo a utilização de produtos residuais e subprodutos. Tendo isso em vista, o presente estudo avaliou a capacidade de

um biossorvente derivado da pinha na remoção do corante vermelho neutro da água. Os resultados mostraram que o biossorvente proveniente da casca de pinha possui um ótimo desempenho na remoção do corante vermelho neutro, removendo mais de 90% desse contaminante do meio aquoso, além de obter a capacidade máxima de adsorção de 23 mg.g-1, tornando-se assim, uma possível alternativa no tratamento de efluentes contaminado com esse corante. A microscopia eletrônica de varredura mostrou boa quantidade de poros na superfície do biossorvente, o que favorece o processo de biossorção, o modelo de melhor ajuste foi pseudossegunda ordem que sugere que o mecanismo de adsorção seja a quimiossorção. Como o biossorvente não precisa passar por nenhum tipo de tratamento químico, há uma diminuição no tempo e custo de operação, tornando o biossorvente produzido uma alternativa economicamente e ecologicamente interessante para o tratamento de efluentes contendo corantes.

Palavras-chave: Adsorção. Corantes. Micropoluentes. Mecanismo.

ABSTRACT
The presence of dyes in water, even in small concentrations, is harmful, because they can impede the penetration of light and impair the efficiency of photosynthesis, causing serious damage to the fauna and flora of these places. Due to their high toxicity, dyes can also cause serious harm to humans, such as dysfunction of the kidney and reproductive systems, as well as the liver, brain, and central nervous system. Among the methods used in water treatment, biosorption presents itself as an interesting alternative due to its high selectivity, efficiency and low cost, proposing the use of waste products and by-products. With this in mind, the present study evaluated the capacity of a pine cone-derived biosorbent in the removal of neutral red dye from water. The results showed that the biosorbent derived from pine cone bark has an excellent performance in the removal of neutral red dye, removing more than 90% of this contaminant from the aqueous medium, besides obtaining a maximum adsorption capacity of 23 mg.g-1, thus becoming a possible alternative in the treatment of effluents contaminated with this dye. The scanning electron microscopy showed a good amount of pores on the surface of the biosorbent, which favors the biosorption process, the best fit model was pseudo second order which suggests that the adsorption mechanism is the chemiosorption. As the biosorbent does not need to undergo any type of chemical treatment, there is a decrease in the time and cost of operation, making the produced biosorbent an economically and ecologically interesting alternative for the treatment of effluents containing dyes.

Keywords*:* Adsorption. Dyes. Micropollutants. Mechanism.

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, milhares de novos corantes são sintetizados e descartados no meio ambiente, apresentando um alto potencial de contaminação dos recursos naturais (Pavithra *et al.*, 2019). A contaminação aquática tem se apresentado como um dos grandes problemas ambientais enfrentados atualmente (Chen *et al.*, 2019). Os corantes são amplamente utilizados principalmente na indústria têxtil, papel, plástico, couro, alimentos e cosméticos (Beltran *et al.*, 2020; Boudechiche *et al*., 2019).

O setor têxtil é um dos segmentos industriais que mais consome água, gerando grandes quantidades de efluentes coloridos a partir de seus processos, com grande dificuldade em tratar de maneira eficiente as águas residuais (Othman *et al.*, 2018). A descarga direta de águas residuais sem tratamento adequado pode afetar de maneira drástica o ecossistema a longo prazo (Joseph *et al.*, 2020).

A maioria dos corantes, incluindo o vermelho neutro, é tóxico e deve ser removido antes da descarga nos fluxos receptores (Gong *et al.*, 2005). O vermelho neutro é um corante catiônico e sua natureza tóxica, pode ser explicada considerando-se o fato de que em decomposição produz compostos perigosos, como monóxido de carbono, dióxido de carbono, óxidos de nitrogênio e cloretos de hidrogênio (Iram *et al.*, 2010).

A presença de corantes na água, mesmo em pequenas concentrações (<1 ppm), é prejudicial pois podem impedir a penetração da luz e prejudicar a eficiência da fotossíntese, causando sérios danos à fauna e flora destes locais (Wang *et al.*, 2018). Devido à sua alta toxicidade, os corantes também podem causar danos graves aos seres humanos, como disfunção nos sistemas renais, reprodutivos, além afetar o fígado, cérebro e sistema nervoso central (Adeniyi;Ighalo, 2019).

Vários métodos são utilizados no tratamento de efluentes industriais tais como: coagulação, floculação, adsorção, biossorção, filtração por membrana, degradação foto/biológica, oxidação química, entre outros (Guo; Qi; Liu, 2017). Entre os métodos mencionados, a biossorção se apresenta como uma alternativa interessante devido sua alta seletividade, eficiência e baixo custo, propondo a utilização de produtos residuais e subprodutos para a remoção de contaminantes da água (Siddiqui*et al.*,2019). Nos últimos anos, o foco da pesquisa vem se voltando para o desenvolvimento de sistemas ambientais amigáveis para a remoção de poluentes (Anastopoulos, *et al.*, 2018). A tecnologia verde e de fontes vegetais, é um meio alternativo e ecológico, devido à sua biodegradabilidade e não toxicidade (Kyzas; Kostoglou, 2014).

Diversos trabalhos vêm sendo realizados com o intuito de avaliar o potencial de utilização de biossorventes, como por exemplo: resíduos agrícolas (Sud; Mahajan; Kaur, 2008), escamas de peixe (Eletta; Ighalo, 2019), casca de sementes (Araujo *et al.*, 2018), cascas de ovos (Pavlovic*et al.*, 2017), entre outros. Visto a importância da pesquisa sobre novos biossorventes para remoção de corantes sintéticos do meio aquoso, o presente trabalho utilizou a casca da fruta *Annona squamosa* L., conhecida popularmente como pinha para a remoção do corante vermelho neutro.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 PREPARO DO BIOSSORVENTE

Os frutos da pinha foram coletados na cidade de Maringá/PR. Separou-se as cascas das sementes, e em seguida, as cascas foram trituradas em um triturador industrial (Tecnal) e peneiradas. A casca triturada foi lavada com água quente em agitador magnético MS-H-Pro-Plus (Scilogex) e o material obtido foi seco por 24 horas em estufa a 100°C.

2.2 PREPARO DA SOLUÇÃO DE VERMELHO NEUTRO

O corante usado no estudo foi obtido da empresa INLAB (Diadema/SP). Cerca de 1g do pó do corante vermelho neutro foi dissolvido separadamente em 2L de água destilada e a concentração foi quantificada em um espectrofotômetro UV-VIS (HACH DR 2800) segundo curva de calibração. Adicionou-se água destilada à solução mãe até que esta atingisse a concentração inicial desejada de 50mg L^{-1}.

2.3 CARACTERIZAÇÃO DO BIOSSORVENTE EM MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As características morfológicas de superfície do biossorvente foram avaliadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), com auxílio de um microscópio quanta FEI modelo 250. Para essa análise as amostras foram recobertas com ouro a uma espessura de aproximadamente 30 nm.

2.4 ESTUDO CINÉTICO

As amostras foram mantidas em *Shaker* incubadora modelo TE-4200 (TECNAL) sob agitação de 150 rpm a 25ºC, com 0,05 g de biossorvente em 25 mL de solução de vermelho neutro com concentração inicial de 50 mg L^{-1}. Os ensaios cinéticos foram realizados em pH natural da solução ±7,84. Foram retiradas alíquotas em intervalos de tempo pré-determinados, sendo de 1 a 1.440 minutos. Todos os ensaios foram feitos em duplicata. As capacidades de adsorção, q_e (mg g^{-1}) e a eficiência de remoção foram calculadas de acordo com as Equações 1 e 2, respectivamente.

$$q_e = \frac{(C0-Ct)V}{m} \qquad (1)$$

$$\%R = \frac{(C0-Ct)}{C0} * 100 \qquad (2)$$

Onde:

C0 é a concentração inicial de vermelho neutro (mg L^{-1}), C_e é a concentração de vermelho neutro em solução no tempo t (mg L^{-1}), V o volume de solução aquosa (L) e m a massa de adsorvente (g).

Os modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem foram ajustados aos dados experimentais. Os modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem estão representados nas Equações 3 e 4, respectivamente.

$q_t = q_e(1 - e^{-K_1 t}) -$ Modelo de pseudoprimeira ordem (Ho e McKay, 1998) (3)

Onde:

k_1: constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem (min^{-1});

q_e e q_t: são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t, respectivamente (mg g^{-1}).

$q_t = \frac{q_e^2 K_2 t}{1 + q_e K_2 t}$ - Modelo de pseudossegunda ordem (Ho, 2006) (4)

Onde:

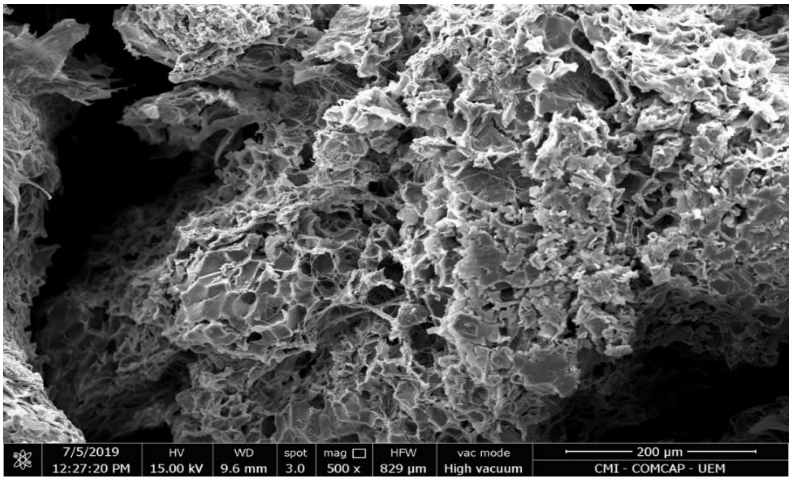
k_2: constante da taxa de adsorção de pseudossegunda ordem (g mg^{-1} min^{-1}).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 CARACTERIZAÇÃO DO BIOSSORVENTE

Para obter características da superfície do biossorvente o mesmo foi submetido a análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV), que encontra na Figura 1.

Figura 1 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para o biossorvente derivado de cascas de pinha no aumento de 500x.



Observamos que a superfície do biossorvente apresenta plano heterogêneo e irregular, sendo o fator de superfícies rugosas responsável por favorecer a deposição das moléculas de corantes durante o processo de adsorção (SOMSESTA et al., 2020). O número e tamanho dos poros pode oferecer um aumento da área específica interna o que pode favorecer o processo de adsorção pois essa morfologia favorece a área de contato entre biossorvente e contaminante e sua subsequente fixação (BELTRAN et al., 2020; COLDEBELLA et al., 2017; ZHAO et al., 2010).

3.2 ESTUDO CINÉTICO

Nas Figuras 2 e 3 são apresentados os resultados do estudo da cinética de adsorção, sendo expresso na Figura 2 a porcentagem de remoção e na Figura 3 as quantidades adsorvidas por grama de biossorvente.

Figura 2 – Porcentagem de remoção de vermelho neutro em relação ao tempo.

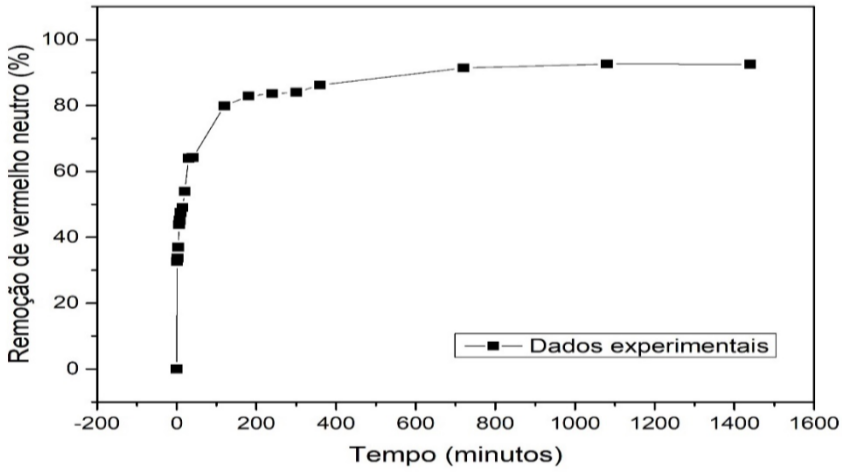
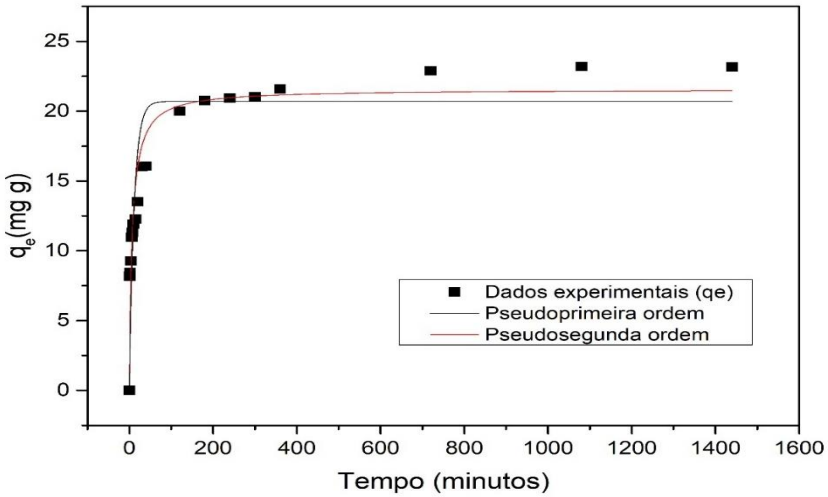


Figura 3 – Quantidade adsorvida de vermelho neutro por grama de biossorvente em relação ao tempo.



Como pode-se observar na Figura 2, as maiores taxas de remoção foram nos tempos de 720, 1.080 e 1.440 minutos, sendo respectivamente 91,4% em 720 minutos e estabilizando em 92% nos tempos seguintes. Esses dados mostram que o biossorvente possui uma ótima capacidade de remoção do corante vermelho neutro, alcançando valores superiores a 90%. Esses valores são maiores se comparados a outros estudos utilizando biossorventes para remoção de corantes do meio aquoso, como os valores encontrados por Pavan *et al.* (2008) utilizando a casca de maracujá, onde o tempo de contato necessário para obter a adsorção máxima foi de 48h, Stavinou *et al.* (2018) os quais utilizaram casca de batata e pepino como biossorvente, obtendo capacidade de remoção de 81,5% e 64,6% respectivamente, em 24 horas de contato.

Na Figura 3, podemos observar que a biossorção ocorre de maneira mais rápida nos estágios iniciais do processo e diminui próxima ao equilíbrio em aproximadamente 720 minutos. Este comportamento acontece, pois no início do processo de biossorção a grande quantidade de sítios ativos disponíveis no biossorvente. No decorrer do processo o número de sítios vazios diminui, e as moléculas já adsorvidas dificultam a entrada de uma nova molécula (Marin *et al*., 2016). Observamos também que o biossorvente apresentou uma boa capacidade adsortiva removendo 23 mg de vermelho neutro para cada grama de biossorvente. Este valor é superior aos encontrados na literatura por outros pesquisadores, que estudaram a remoção de corantes catiônicos do meio aquoso através de biossorventes tais como, borra de café com remoção de 18,73 mg.g-1 (Franca*et al*., 2009) e também com casca de laranja com remoção de 18,60 mg.g-1 (Annandurai *et al.*, 2002).

Os dados acima mostram que o biossorvente derivado da pinha é capaz de remover o corante alvo de estudo, conseguindo porcentagens de remoção e capacidade adsortiva superiores a vários trabalhos envolvendo biossorventes.

Na Tabela 1 são apresentados os parâmetros referentes aos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem.

Tabela 1: Parâmetros dos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem

	Pseudoprimeira ordem			Pseudossegunda ordem			
q_e^{exp}	q_e^{cal}	k1	R^2	q_e^{exp}	q_e^{cal}	k2	R^2
($mg.g^{-1}$)	($mg.g^{-1}$)	(min^{-1})		($mg.g^{-1}$)	($mg\ g^{-1}$)	($g.mg^{-1}.min^{-1}$)	
23	20,99	0,087	0,79	23	21,56	0,00672	0,90

A partir dos valores apresentados na Tabela 1, observamos que o modelo que mais se ajustou aos dados foi o de pseudossegunda ordem, devido os maiores coeficientes de correlação (R^2> 0,90), além de ter o q_e experimental mais próximo do q_e calculado. Esse modelo sugere que a velocidade de adsorção para o biossorvente é dependente em maior grau da disponibilidade de sítios de sorção do que da concentração de corante na solução (Lonappan*et al.*, 2018), além de indicar o processo de quimiossorção como a etapa que controla a velocidade da adsorção (Luna *et al.*, 2017). Zhou *et al.* (2011) apresentaram resultados semelhantes trabalhando com o vermelho neutro em casca de caroço de algodão, tendo como o melhor ajuste o modelo de pseudossegunda ordem.

4 CONCLUSÃO

Os resultados do presente estudo mostraram que o biossorvente proveniente da casca de pinha possui um ótimo desempenho na remoção do corante vermelho neutro, removendo mais de 90% desse contaminante do meio aquoso, além de obter a capacidade máxima de adsorção de 23 $mg.g^{-1}$, tornando-se assim uma possível alternativa no tratamento de efluentes contendo este tipo de corante.

A microscopia eletrônica de varredura mostrou boa quantidade de poros na superfície do biossorvente, o que favorece o processo de biossorção e o modelo de melhor ajuste, pseudossegunda ordem sugere que o mecanismo de adsorção seja a quimiossorção.

Como no biossorvente não foi utilizado nenhum tipo de tratamento químico diminui-se então o tempo e custo de operação, fazendo com que o biossorvente produzido seja uma alternativa economicamente e ecologicamente interessante para o tratamento de efluentes contendo corantes.

REFERÊNCIAS

ADENIYI AG, IGHALO JO. Biosorption of pollutants by plant leaves: An empirical review. *J Environ Chem Eng*, v. 7, p. 100-103, 2019.

ANNADURAI G, JUANG R S, LEE D J, Use of cellulose - based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, v.92, p. 263–74, 2002.

ANASTOPOLOS I, ROBALDS A, TRAN HN, MITROGIANNIS D, GIANNAKOUDAKIS DA, BANDEGHARAEI AH, DOTTO GL, Removal of heavy metals by leaves-derived biossorbents. *Enriron Chem Lett*, v.17, p. 755-766, 2019.

ARAUJO LA, BEZERRA CO, CUSIOLI LF, SILVA MF, NISHI L, GUTIERRES RG, BERGAMASCO R. Moringa oleifera biomass residue for the removal of pharmaceuticals from water. *J Environ Chem Eng*, v. 6, p. 7192-7199, 2018.

BELTRAN, L. B. et al. Processo de biossorção de corante utilizando casca de tangerina (*Citrus reticulata*). Brazilian Journal of Development, v. 6, n. 6, p. 41760–41771, 2020.

BOUDECHICHE N, FARES M, OUYAHIA S, YAZID H, TRARI M, SADAOUI Z. Comparative study on removal of two basic dyes in aqueous medium by adsorption using activated carbon from Ziziphus lotus stones. *Microchem J*, v.146, p. 1010-1018, 2019.

COLDEBELLA, P. F. et al. Potential effect of chemical and thermal treatment on the Kinetics, equilibrium, and thermodynamic studies for atrazine biosorption by the Moringa oleifera pods. The Canadian Journal of Chemical Engineering, v. 95, n. 5, p. 961–973, 2017.

ELETTA AAO, IGHALO JO, A Review of fish scales as a Source of Biosorbent for the Removal of Pollutants from Industrial Effluents. *J Res Info Civ Eng*, V. 16, p. 2479-2510, 2019

FRANCA A S, OLIVEIRA L S, FERREIRA M E, Kinetics and equilibrium studies of methylene blue adsorption by spent coffee grounds. *Desalination*, v. 249, p. 267–72, 2009.

GUO Y, QI PS, LIU YZ. A Review on Advanced Treatment of Pharmaceutical Wastewater. *IOP Conf Ser Earth Environ Sci*, v. 63, p. 1-10, 2017.

GONG R, LI M, YANG C, SUN Y, CHEN J. Removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption on peanut hull. *J Hazard Mater*, v. 121, p. 247-250, 2005.

HO Y S, Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials*, v. 136, p. 681–689, 2006.

HO Y S, MCKAY G. A, Comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 76, p. 332–340, 1998.

IRAM M, GUO C, GUAN Y, ISHFAQ A, LIU H. Adsorption and magnetic removal of neutral red dye from aqueous solution using Fe_3O_4 hollow nanospheres. *J Hazard Mater*, v. 181, p. 1039-1050, 2010.

KYZAS GZ, KOSTOGLOU M. Green adsorbents for wastewaters: A critical review. *Materials*, v. 7, p. 333-364, 2014.

LONAPPAN L, ROUISSI T, KAUR BRAR S, VERMA M, SURAMPALLI R Y, An insight into

the adsorption of diclofenac on different biochars: mechanisms, surface chemistry, and thermodynamics. *Bioresour Technol.* v. 249, p. 386–394, 2018.

LUNA M D G,MURNIATI W, BUDIANTA K, RIVERA K K P, ARAZO R O, Removal of sodium diclofenac from aqueous solution by adsorbents derived from cocoa pod husks. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 5, p. 1465–1474, 2017.

MUTAVDŽIĆ PAVLOVIĆ D, ĆURKOVIĆ L, MACAN J, ŽIŽEK K. Eggshell as a New Biosorbent for the Removal of Pharmaceuticals From Aqueous Solutions. *Clean - Soil, Air, Water*, v.45, p. 1-14, 2017.

MARIN P, MÓDENES AN, BERGAMASCO R, PARAÍSO P R, HAMOUDI Synthesis, Characterization and Application of ZrCl 4 -Graphene Composite Supported on Activated Carbon for Efficient Removal of Fluoride to Obtain Drinking Water. *Water, Air, & Soil Pollution*, v. 227, p. 479 - 494, 2016.

OTHMAN NH, ALIAS NH, SHAHRUDDIN MZ, ABU BAKAR NF, NIK HIM NR, LAU WJ. Adsorption kinetics of methylene blue dyes onto magnetic graphene oxide. *J Environ Chem Eng*, v. 6, p. 2803-2811, 2018.

PAVAN FA, LIMA EC, DIAS SLP, MAZZOCATO AC. Methylene blue biosorption from aqueous solutions by yellow passion fruit waste. *J Hazard Mater*, v. 150, p. 703-712, 2008.

PAVITHRA KG, SENTHIL PK, JAIKUMAR V, RAJAN PS. Removal of colorants from wastewater: A review on sources and treatment strategies. *J Ind Eng Chem*, v.75, p. 1-17, 2019.

SARWAN B, PARE B, ACHARYA AD, JONNALAGADDA SB. Mineralization and toxicity reduction of textile dye neutral red in aqueous phase using BiOCl photocatalysis. *J PhotochemPhotobiol B Biol*, v. 116, p. 48-55, 2012.

STAVRINOU A, AGGELOPOULOS CA, TSAKIROGLOU CD. Exploring the adsorption mechanisms of cationic and anionic dyes onto agricultural waste peels of banana, cucumber and potato: Adsorption kinetics and equilibrium isotherms as a tool. *J EnvironChemEng*, v. 6, p. 6958-6970, 2018.

SIDDIQUI SI, FATIMA B, TARA N, RATHI G, CHAUDHRY SA. Recent advances in remediation of synthetic dyes from wastewaters using sustainable and low-cost adsorbents. *Impact Prospect Green Chem Text Technol*, p. 471-507, 2019.

SUD D, MAHAJAN G, KAUR MP. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions – A review. *Bioresour Technol*, v. 99, p. 6017-6027, 2008.

ZHAO, J.-L. et al. Occurrence and a screening-level risk assessment of human pharmaceuticals in the Pearl River system, South China. Environmental toxicology and chemistry / SETAC, v. 29, n. 6, p. 1377–1384, 2010.

ZHOU Q, GONG W, XIE C, YANG D, LING X, YUAN X, CHEN S, LIU X, Removal of Neutral Red from aqueous solution by adsorption on spent cottonseed hull substrate. *JournalofHazardousMaterials*, v.185, p. 502-506, 2011.