

Adsorção do corante têxtil utilizando levedura residual: estudos cinéticos e de isoterma

Adsorption of textile dyes using residual yeast: kinetics and isotherms studies

Gustavo da Silva Penna¹, Charles Windson Isidoro Haminiuk².

RESUMO

A indústria têxtil brasileira é a quarta maior produtora de malhas do mundo, gerando grandes volumes de efluentes com alta carga de matéria orgânica em função da ineficiência do processo de tingimento destas fibras com corantes. O efluente gerado é resistente a degradação, o que inviabiliza o seu tratamento por métodos convencionais, sendo a adsorção um dos métodos alternativos que se mostram eficazes para este fim, sendo uma de suas vantagens a possibilidade do uso de resíduos de outras indústrias como material adsorvente. Dentre estes resíduos se destaca a biomassa excedente da levedura *Saccharomyces pastorianus*, proveniente do processo de produção de cervejas de fermentação Lager, pois possui alto potencial biotecnológico. Sendo assim este trabalho tem o objetivo de analisar a adsorção do corante reativo preto 5 pela biomassa da levedura *Saccharomyces pastorianus* através de estudos de cinética e isoterma. As análises indicaram que o processo de adsorção foi efetivo em um pH de 2, com altas capacidades de adsorção (acima de 100 mg/g), atingindo o equilíbrio rapidamente entre 15 e 30 min, e o mecanismo indicado é fisissorção por difusão externa em filme.

PALAVRAS-CHAVE: adsorção; reaproveitamento de resíduos; tratamento de efluentes.

ABSTRACT

The Brazilian textile industry is the fourth-largest mesh producer in the world, generating high volumes of effluents with a high organic matter load due to the inefficiency of dyeing these fibers. The effluent generated is resistant to degradation, which makes treatment by conventional methods unfeasible. However, adsorption is an alternative method that is efficient, and one of its advantages is the possibility of using waste from other industries as the adsorbent material. Among these residues, the excess biomass of *Saccharomyces Pastorianus* from the production process of lager-fermented beer stands out because it has high biotechnological potential. Therefore, this work aims to analyze the adsorption of the reactive black 5 dye by the *Saccharomyces Pastorianus* biomass through studies of kinetics and isotherms. The analyses showed that the adsorption process was effective at a pH of 2, with high adsorption capacities (above 100 mg/g), reaching equilibrium rapidly within 15 to 30 minutes, while the indicated mechanism was physisorption through external film diffusion.

KEYWORDS: adsorption, waste repurpose, effluent treatment.

INTRODUÇÃO

A indústria têxtil é de suma importância para a economia brasileira, sendo que este setor moveu 88 milhões de dólares apenas no mês de outubro de 2022, porém, a mesma também representa uma grande ameaça ambiental pois produz entre 50 e 100L de efluente por cada quilograma de produto final (ARSLAN-ALATON e colab., 2008). Além do alto volume gerado, estes efluentes causam degradação ambiental significativa em função das altas concentrações de corante que estes apresentam, pois apenas cerca de 20 a 40% do corante em solução é retido pelas fibras no processo de tingimento (KANT, 2012), de forma que a presença dos corantes nestes efluentes causam o esgotamento do oxigênio dissolvido, impede a penetração da luz solar e causa efeitos tóxicos à fauna e a flora (LALNUNHLIMI e KRISHNASWAMY, 2016).

O tratamento destes efluentes é desafiador uma vez que os corantes utilizados

1 Bolsista do PIBIC Fundação Araucária. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil. E-mail: gpenna@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: 5360853503501574.

2 Docente do Departamento de Química e Biologia da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil. E-mail: haminiuk@utfpr.edu.br ID Lattes: 3110129398595336.

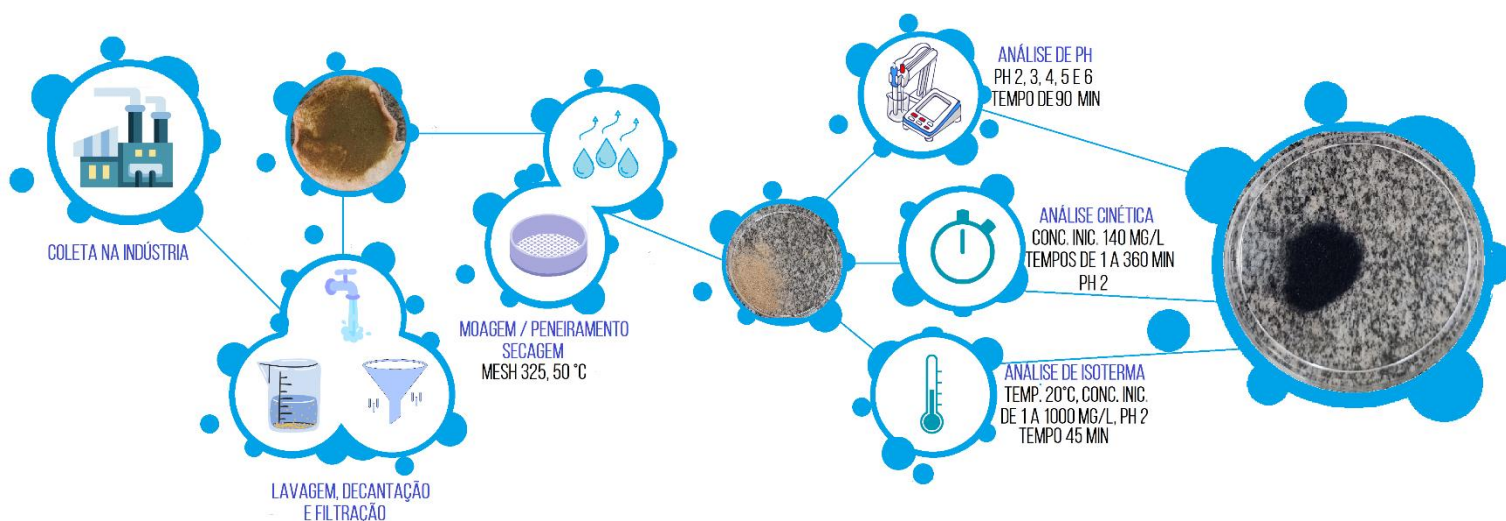
industrialmente são resistentes a degradação biológica, fotolítica e química, o que inviabiliza o uso de métodos convencionais, sendo necessário o uso de métodos alternativos (ARSLAN-ALATON et al., 2008). Um dos possíveis tratamentos é a adsorção pois retira o corante da solução sem que seja necessário que este seja degradado anteriormente, e este método se mostra ainda mais vantajoso ao considerar a possibilidade do uso de resíduos industriais neste processo, substituindo adsorventes mais onerosos, por materiais de baixo custo e que seriam descartados (ALDANA et al., 2021).

Um dos resíduos industriais que mais se destacam neste contexto são as leveduras, tendo em vista a sua alta disponibilidade uma vez que a cerveja é a quinta bebida mais consumida no mundo, e a biomassa de leveduras é o segundo maior subproduto gerado durante o processo de produção, uma vez que é uma bebida fermentada. Este excedente de biomassa possui grande potencial biotecnológico, e estudos apontam sua capacidade de uso como adsorvente para metais pesados, corantes e outros compostos, que pode ser justificada pela presença de polissacarídeos em suas paredes celulares, que possuem propriedades de troca iônica, além de proteínas e lipídeos que fornecem diversos outros grupos funcionais que permitem a interação com os adsorvatos (AKSU, 2005). Embora este potencial biotecnológico seja conhecido, o destino mais comum para este resíduo é como suplemento alimentar para animais, por ser uma fonte rica em proteínas, vitamina B entre outros compostos (ALDANA e colab., 2021).

Sendo assim, a busca por um destino adequado e que aproveite o potencial biotecnológico da biomassa de leveduras residual é imperativo, e sua aplicação para o tratamento de efluentes têxteis pode ser uma opção atrativa, tendo em vista sua alta disponibilidade e potencial biotecnológico. Sendo assim, foi analisado o processo adsorptivo em leveduras *Saccharomyces pastorianus* residuais do corante reativo preto 5 (CRP5) da classe dos azocorantes, correspondentes a 60% dos corantes utilizados na indústria têxtil.

MATERIAIS E MÉTODOS

Figura 1: Fluxograma do processo de obtenção das leveduras e análises realizadas.



Fonte: Autoral



A metodologia utilizada para a obtenção e preparação das leveduras está ilustrada na figura 1. Os ensaios de adsorção foram realizados em erlenmeyers de 50 mL, com 12,5 mL de solução de corante e 50 mg do adsorvente, que eram agitados à 120 RPM durante o tempo definido. Para a determinação da concentração de CRP5 em solução após a adsorção, uma alíquota do sobrenadante foi centrifugada a 10000 RPM por um minuto, e sua absorbância foi medida utilizando um espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda de absorção máxima do corante (599 nm), que então foi convertida em concentração através da equação de Beer-Lambert, partindo da seguinte curva de calibração na faixa de concentração de 1 a 30 mg/L.

$$Abs = 0,0307[Concentração] + 0,084; R^2 = 0,998$$

Para os estudos cinéticos e de isoterma, foram realizados ajustes não lineares dos dados experimentais à modelos teóricos, utilizando o software SciDAVis, para extrair informações a respeito do mecanismo do processo de adsorção e as características do adsorvente, sendo que estes modelos podem ser observados na tabela 1 a seguir.

Tabela 1 – Modelos cinéticos e de isoterma utilizados

Modelo de Isoterma	Equação	Modelo Cinético	Equação
Langmuir	$q = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	Pseudo primeira ordem	$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$
Freundlich	$q = K_f C_e^{\frac{1}{n}}$	Pseudo segunda ordem	$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t}$
Sips	$q = \frac{q_s (K_s C_e)^{\frac{1}{n}}}{1 + (K_s C_e)^{\frac{1}{n}}}$	Elovich	$q = \alpha \ln(\alpha x) + \alpha \ln t$
Dubinin Radushkevich	$\ln(q) = \ln(q_{max}) - k \epsilon^2$	Weber Morris	$q_t = k t^{\frac{1}{2}} + C$
Energia de adsorção (D-R)	$E = \frac{1}{\sqrt{-2k}}$	Boyd	$Bbt = -04977 - \ln(1 - \frac{q_t}{q_{eq}})$

Fonte: Autoral baseada em (FOO e HAMEED, 2010; QIU e colab., 2009).

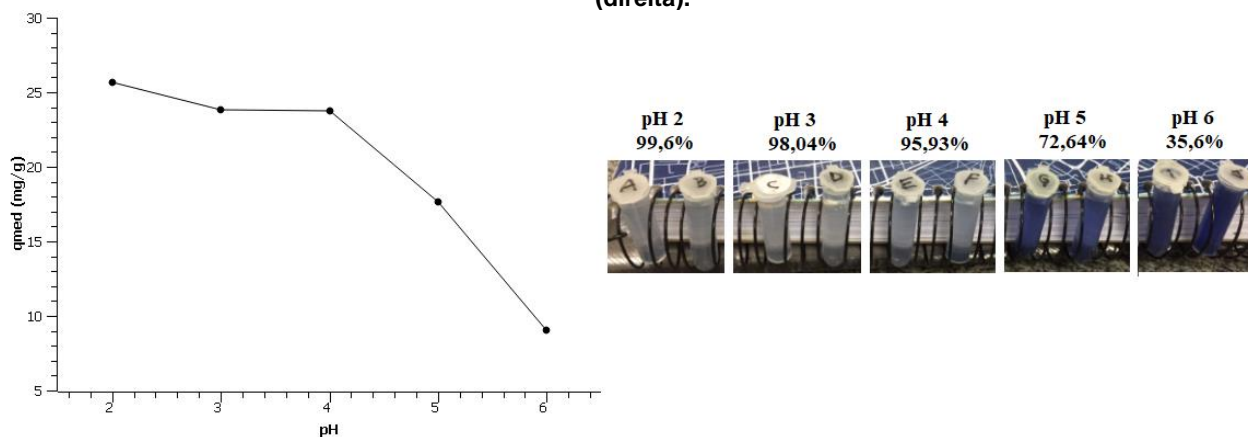
RESULTADOS E DISCUSSÃO

O processo de adsorção apresentou maior efetividade em pHs ácidos, tendo, tendo em vista o maior valor médio de capacidade de adsorção de 25,678 mg/g para o pH 2, e a queda acentuada deste valor com o aumento do pH, no qual a capacidade de adsorção média é de 9,030 mg/g quando atingimos o pH6, resultando assim em 99,6% e 35,6% de remoção do corante respectivamente (figura 2).

Este comportamento pode ser justificado em função das interações eletrostáticas que ocorrem entre o adsorvente e o corante. O aumento da concentração dos íons de hidrogênio leva à protonação de grupos fracamente básicos na superfície do adsorvente, que por sua vez agora são capazes de interagir com os ânions coloridos liberados pelo corante reativo (AKSU, 2005).

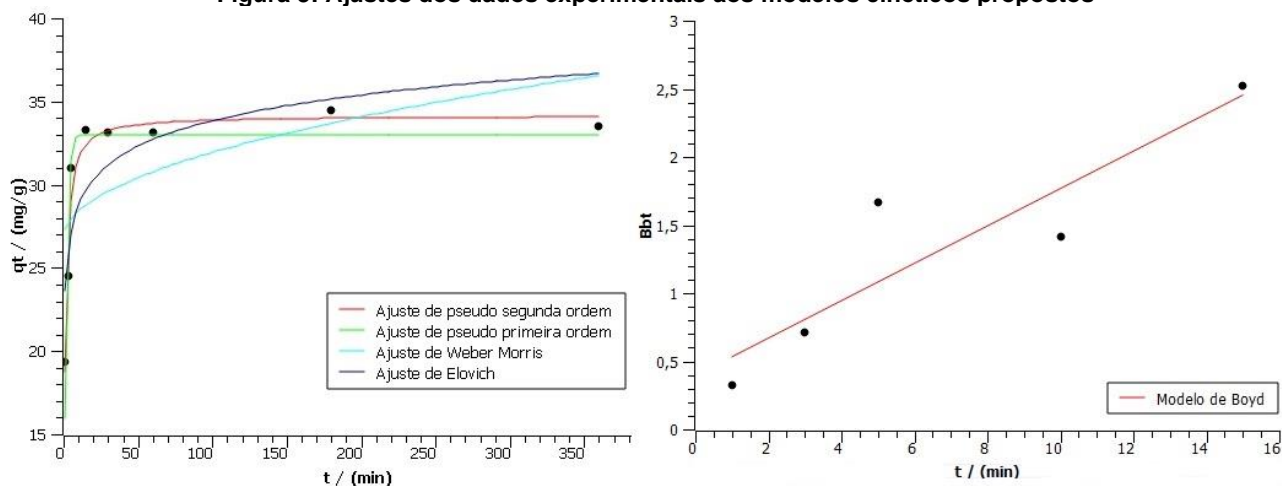
O comportamento cinético do processo de adsorção se mostrou efetivo, sendo que entre 15 e 30 minutos o sistema já havia atingido o equilíbrio, com uma taxa de remoção do corante de 97%. Os ajustes dos dados experimentais aos modelos cinéticos propostos assim como os parâmetros extraídos destes modelos podem ser vistos na figura 3 e tabela 2, respectivamente.

Figura 2: Relação entre capacidade de adsorção e pH (esquerda), aspecto visual das soluções após a adsorção (direita).



Fonte: Autoral

Figura 3: Ajustes dos dados experimentais aos modelos cinéticos propostos



Fonte: Autoral

Tabela 2: Valor dos parâmetros obtidos através dos ajustes cinéticos.

Modelo	Coefficiente de Determinação (R^2)	Parâmetro	Valor do parâmetro indicado
Pseudo primeira ordem	0,8536	q_e (mg/g)	32,99
		k_1 (1/min)	0,659
Pseudo segunda ordem	0,9508	q_e (mg/g)	34,31
		k_2 (mg/g*min)	0,035
Weber – Morris	0,3662	k_{wm} (mg/g*min ^{-1/2})	0,516
		C (mg/g)	26,77
Elovich	0,6914	a (g/mg)	19431
		α (mg/g)	2,216

Fonte: Autoral

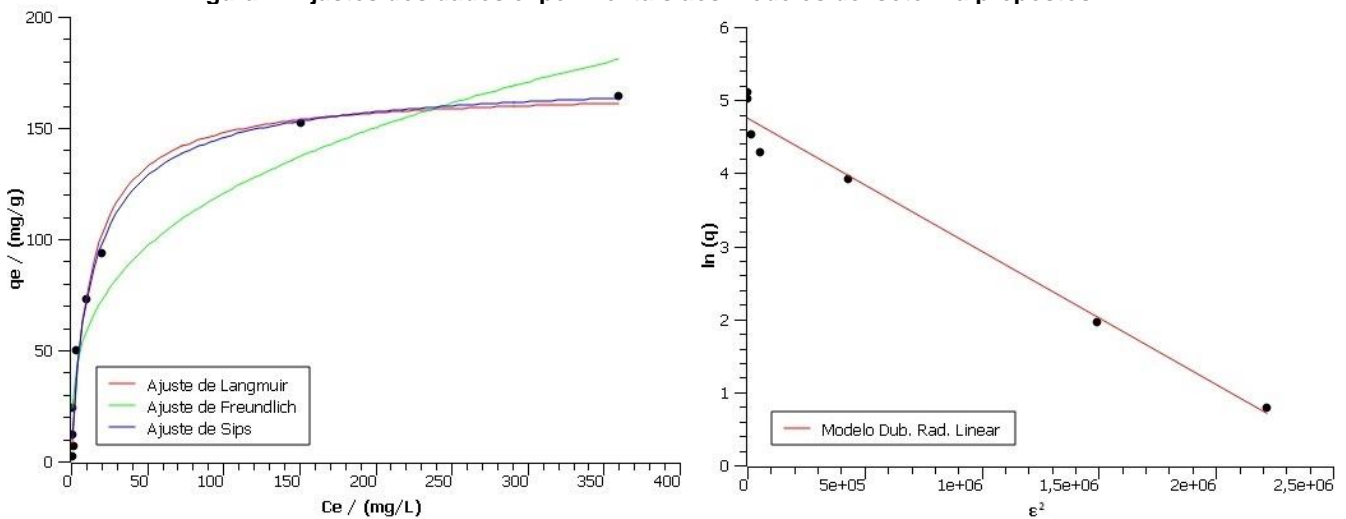
O modelo de pseudo segunda ordem foi o que melhor descreveu o comportamento do sistema, sendo que este modelo se aplica com maior precisão em situações em que a concentração de adsorvato é baixa, e que o adsorvente ainda possui uma abundância de sítios ativos livres (WANG e GUO, 2020), indicando que a capacidade de adsorção no equilíbrio é muito



inferior a capacidade de adsorção máxima. Considerando que os modelos de Elovich e Weber-Morris tiveram baixos valores de R^2 , podemos afirmar que a etapa determinante da cinética de adsorção não é a difusão intra-partícula, o que também é corroborado pelo modelo de Boyd, que deveria ser uma reta que intercepta a origem se esse fosse o caso, sendo assim o mecanismo indicado é a difusão externa em filme (QIU e colab., 2009; WANG e GUO, 2020).

Os estudos de isoterma apontaram a alta efetividade do adsorvente, que foi capaz de remover até 95% do corante em solução, em uma concentração inicial de 400 mg/L, com a porcentagem de remoção caindo significativamente com o aumento da concentração a partir deste ponto, atingindo a capacidade de adsorção máxima entre as concentrações iniciais de 500 e 750 mg/L. Os ajustes dos dados experimentais aos modelos de isoterma propostos assim como os parâmetros extraídos destes modelos podem são vistos na figura 4 e tabela 3, respectivamente.

Figura 2: Ajustes dos dados experimentais aos modelos de isoterma propostos.



Fonte: Autoral

Tabela 4: Valor dos parâmetros obtidos através dos ajustes aos modelos de isoterma

Modelo	Coefficiente de Determinação (R^2)	Parâmetro	Valor do parâmetro indicado
Langmuir	0,9732	q_{\max} (mg/g)	166,9
		K_L (L/mg)	0,077
Freundlich	0,9089	K_F (L/mg)	27,92
		n	3,151
Sips	0,9753	q_s (mg/g)	173,8
		K_S (L/mg)	0,065
Dubinin Radushkevich	0,9759	n	1,147
		k (mol^2/kJ^2)	$-1,821 \cdot 10^{-6}$
		$\ln [q_{\max}]$	4,755
		E (J/mol)	524,1

Fonte: Autoral

Dentre os modelos avaliados os modelos de Langmuir e Sips apresentaram os melhores ajustes, sendo que os valores de q_{\max} obtidos foram próximos aos valores experimentais observados ($q_{\max \text{ exp.}} = 164 \text{ mg/g}$). O modelo de Langmuir supõe uma superfície homogênea do adsorvente, assim como o parâmetro n de Sips representa esta homogeneidade. Tendo em vista



que o valor do parâmetro n de Sips obtido foi muito próximo da unidade, é possível afirmar que a superfície do adsorvente se comporta de maneira homogênea (FOO e HAMEED, 2010). Por fim, o modelo de Dubinin Radushkevich também apresentou um bom ajuste, e o valor de energia obtido através deste modelo indica que o processo é de natureza física.

CONCLUSÃO

Através dos resultados obtidos é possível afirmar que a biomassa residual das leveduras *Saccharomyces pastorianus* teve uma ótima performance para o processo de adsorção do CRP5, apresentando altas capacidades máximas de adsorção e cinética favorável, sendo que é indicado que esta interação é de natureza física, e é limitada pela difusão externa em filme. Desta forma, esta aplicação se mostra como uma alternativa efetiva tanto para a remediação dos efluentes têxteis, quanto para a destinação da biomassa residual.

CONFLITO DE INTERESSE

Não há conflito de interesse.

REFERÊNCIAS

- AKSU, Zümriye. **Application of biosorption for the removal of organic pollutants: A review.** Process Biochemistry. Mar 2005.
- ALDANA, Carolina Duque e DE OLIVEIRA, Luciana Camargo e WALDMAN, Walter Ruggeri. **Overview of the valorization of brewery industry by-products.** Revista Virtual de Química. Sociedade Brasileira de Química. 2021.
- ARSLAN-ALATON, Idil e GURSOY, Betül Hande e SCHMIDT, Jens Ejbye. **Advanced oxidation of acid and reactive dyes: Effect of Fenton treatment on aerobic, anoxic and anaerobic processes.** Dyes and Pigments, v. 78, n. 2, p. 117–130, 2008.
- FOO, K. Y. e HAMEED, B. H. **Insights into the modeling of adsorption isotherm systems.** Chemical Engineering Journal. 2010.
- KANT, Rita. **Textile dyeing industry an environmental hazard.** Natural Science, v. 04, n. 01, p. 22–26, 2012.
- LALNUNHLIMI, Sylvine e KRISHNASWAMY, Veenagayathri. **Decolorization of azo dyes (Direct Blue 151 and Direct Red 31) by moderately alkaliphilic bacterial consortium.** Brazilian Journal of Microbiology, v. 47, n. 1, p. 39–46, 2016.
- QIU, Hui e colab. **Critical review in adsorption kinetic models.** Journal of Zhejiang University: Science A. 2009.
- WANG, Jianlong e GUO, Xuan. **Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods.** Journal of Hazardous Materials. Elsevier B.V. 2020.