



# USO DE SABUGO DE MILHO COMO BIOADSORVENTE PARA REMOÇÃO DO CORANTE ÍNDIGO CARMIM (3,3'-DIOXO-2,2'-BIS-INDOLILIDENO-5,5'-ÁCIDO DISULFÔNICO) DE ÁGUAS RESIDUAIS.

M. O. Almeida<sup>1</sup>; P. A. M. Freitas<sup>2</sup>; I. Gaubeur<sup>1</sup>

- 1- Centro de Ciências e Humanidades – Universidade Federal do ABC  
Av. dos Estados, 5001 – CEP: 09210-170 – Santo André – Brasil  
Telefone: (11) 4996-0044 – Email: mailda.almeida@ufabc.edu.br/ ivanise.gaubeur@ufabc.edu.br
- 2- Instituto Mauá de Tecnologia - Departamento de Engenharia Química e de Alimentos  
Praça Mauá, 1 – CEP: 09580-900 – São Caetano do Sul - SP – Brasil  
Telefone: (11) 4239-3493 – Email: pantonio@maua.br

**RESUMO:** O corante Índigo Carmim (IC) é amplamente utilizado na indústria farmacêutica e de alimentos e é de difícil remoção de efluentes industriais por ser de difícil degradação. O sabugo do milho (*Zea mays L.*) é um agrosresíduo abundante no Brasil e no presente trabalho, aborda-se a utilização deste material como bioadsorvente alternativo de baixo custo para a remoção do IC de águas residuais. São avaliadas as principais variáveis envolvidas na remoção do corante e diferentemente da grande maioria de trabalhos atualmente encontrados, esta avaliação é feita por meio de um planejamento fatorial ( $2^k$ ) resultando em um número reduzido de experimentos com conseqüente diminuição no consumo de reagentes e geração de resíduos. Para compreensão dos mecanismos de adsorção, foram aplicados diferentes conjuntos de dados experimentais aos modelos das isotermas de adsorção de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich.

**PALAVRAS-CHAVE:** Índigo Carmim; sabugo de milho; bioadsorventes; águas residuárias.

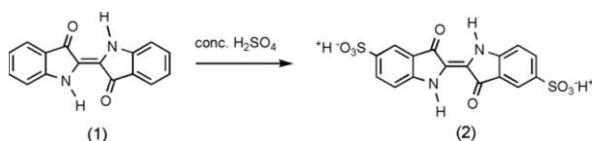
**ABSTRACT:** The Indigo Carmine dye is widely used in pharmaceutical and food industry. The removal of this dye from industrial effluents is difficult due to its resistance towards degradation. Maize cob (*Zea mays L.*) is an abundant agricultural solid waste in Brazil and this study discusses the use of this material as alternative low cost adsorbent (LCA) for the removal of Índigo Carmine wastewater. Unlike the majority of available researches, the main variables involved in the dye removal are evaluated through factorial design ( $2^k$ ) which results in a reduced number of experiments with consequent reduction in reagent consumption and generation of waste. Experimental data were applied to three different isotherm models - Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich- aiming to clarify and comprehend the mechanisms of the adsorption.

**KEYWORDS:** Índigo Carmine; mayze cob; bioadsorbents; wastewater.

## 1. INTRODUÇÃO.

A remoção da cor de sistemas aquáticos contaminados com corantes sintéticos é extremamente importante do ponto de vista ambiental porque muitos destes corantes são tóxicos, mutagênicos e carcinogênicos. O Índigo Carmim (3,3' dioxo-2,2'-Bis-indolilideno-5,5'-ácido disulfônico) pode ser obtido pela reação do Índigo blue (corante amplamente utilizado na

indústria têxtil) em meio de ácido sulfúrico concentrado, esta reação foi estudada por SHADI et al. (2004) e é mostrada na figura 1. O corante Índigo Carmim é amplamente utilizado em vários segmentos, por exemplo, as indústrias alimentícia e farmacêutica. Este corante é nocivo ao trato respiratório e irritante para a pele e olhos (ZHANG et al., 2013).



**Figura 1.** Estruturas do Índigo Blue (1) e Índigo Carmim (2) (SHADI et al., 2004).

Uma alternativa para tratar águas residuais contendo corantes é por meio de procedimentos de adsorção, que por sua vez, têm ganhado destaque dentre as técnicas físico-químicas, pois é a que possibilita recuperação do material utilizado, possui alta eficiência e custo relativamente mais baixo, se comparada com as demais (FREITAS et al., 2008).

Adsorventes alternativos de baixo custo têm sido propostos, dentre eles, pode-se citar aqueles provenientes de agroresíduos como cascas de arroz (LAKSHMI et al., 2009), bagaço de cana-de-açúcar (RAGHUVANSHI e KAUSHIK, 2004), palha de trigo (Gong et al., 2008), sabugo de milho (HAMEED E DAUD, 2008; SHARMA et al., 2011), dentre outros. Estes adsorventes são abundantes na natureza, têm baixo custo, requerem pouco processamento e são efetivos na remoção dos corantes (SHARMA et al., 2011).

Neste contexto, nas últimas décadas, o processo de biossorção tem emergido como uma alternativa eficiente e de baixo custo na remoção de diversos tipos de poluentes, como corantes têxteis, de corpos hídricos (KHELIFI et al., 2013).

Para a avaliação da eficiência e características de um sistema de adsorção, são empregados modelos de isotermas, que podem ser representadas por equações que relacionam diretamente a concentração adsorvida do analito em função da concentração do soluto, à temperatura constante. Estas equações são provenientes de modelos teóricos, que podem ser amplamente encontrados na literatura. Os modelos mais utilizados são os de Langmuir (LANGMUIR, 1918), Freundlich (FREUNDLICH, 1906) e Dubinin-Radushkevich (DUBININ e RADUSHKEVICH, 1947).

O objetivo desse trabalho foi avaliar a adsorção do corante Índigo Carmim em bioadsorvente - sabugo de milho.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. Reagentes e Soluções

Todos os reagentes utilizados são de grau analítico e para o preparo das soluções foi utilizada água desionizada em sistema de purificação do tipo Milli-Q. Soluções estoque de IC (massa molar: 422,36 g mol<sup>-1</sup>) foram preparadas pela dissolução de 0,1 g do corante Índigo Blue (Aldrich Chemistry) pureza de 95% em 3,5 mL de ácido sulfúrico 18 mol L<sup>-1</sup>, sob aquecimento, a temperatura de 80°C por 1 hora (MORITA, 2007). As soluções estoque foram armazenadas em frasco âmbar e em geladeira para evitar a degradação.

Os ajustes dos valores de pH da solução de Índigo Carmim, quando necessários, foram realizados com soluções de ácido sulfúrico, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 18 e 0,18 mol L<sup>-1</sup> e hidróxido de amônio, NH<sub>4</sub>OH em diferentes concentrações (0,13; 1,3; 2,6; 6,5; 13 mol L<sup>-1</sup>).

O sabugo de milho foi adquirido no mercado local, lavado, seco, triturado e separado em três diferentes granulometrias - maior que 500µm, entre 500µm e 250µm e menor que 250µm - com auxílio de peneiras Bertel®.

### 2.2. Materiais, Equipamentos e Acessórios

Soluções de corante foram colocados em contato com o adsorvente em tubos Falcon® e a agitação foi realizada com auxílio da incubadora shaker - Solab®. A separação das fases após a agitação foi efetivada empregando-se uma centrífuga Quimis modelo Q222T.116.

As medidas de absorbância das soluções de corante foram realizadas utilizando um espectrofotômetro de absorção molecular (UV-VIS) Shimadzu modelo UV-2450, equipado com cubetas de quartzo com caminho óptico de 1,00 cm.

Para determinar a quantidade de corante adsorvido no bioadsorvente, após um determinado tempo de contato, foi utilizada uma curva analítica de calibração do corante (parâmetros apresentados na equação 1). A diferença entre a concentração do corante remanescente no sobrenadante, após centrifugação, e a concentração inicial permitiu a determinação da concentração adsorvida.

$$A^{611\text{nm}} = (2,072 \pm 0,001) \times 10^4 \times C_{\text{Índigo}} - (0,0058 \pm 0,0022) \quad (1)$$



Onde,  $A^{611nm}$  corresponde à absorvância no comprimento de onda de máxima absorção do IC,  $C_{\text{Índigo}}$ , concentração do corante ( $\text{mol L}^{-1}$ ) e  $2,072 \times 10^{-4}$  ( $\text{cm}^{-1} \text{mol}^{-1} \text{L}$ ) absorvidade molar do corante no comprimento de onda de máxima absorção.

Para medidas de valores de pH, utilizou-se um medidor de pH Metrohm modelo 780 e eletrodo de vidro combinado com eletrodo de referência de Ag/AgCl.

Para o tratamento dos dados experimentais foram utilizados os softwares OriginPro 8.0/9.0 e Statistica®.

O conjunto de dados experimentais obtidos, foi aplicado aos modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich, representadas, em sua forma linearizada, nas equações 2, 3 e 4, respectivamente (GARCIA e GAUBEUR, 2011).

$$\frac{1}{m_{ads}} = \frac{1}{m_{ads}^{max} \cdot K_L \cdot C_{eq}} + \frac{1}{m_{ads}^{max}} \quad (2)$$

onde,  $m_{ads}$  é a massa de adsorbato adsorvida por grama de adsorvente ( $\text{g.g}^{-1}$ ),  $m_{ads}^{max}$  é a massa máxima de adsorbato adsorvida por grama de adsorvente ( $\text{g.g}^{-1}$ ),  $K_L$  é a constante de Langmuir ( $\text{L.mol}^{-1}$ ) e  $C_{eq}$  é a concentração no equilíbrio ( $\text{mol L}^{-1}$ ).

$$\log m_{ads} = \log K_F + \frac{1}{n} \cdot \log C_{eq} \quad (3)$$

onde,  $K_F$  é a constante de Freundlich (parâmetro empírico), e  $\frac{1}{n}$  é a heterogeneidade energética ou intensidade de adsorção.

$$\ln C_{ads} = \ln K_{D-R} - \beta \cdot \varepsilon^2 \quad (4)$$

onde,  $C_{ads}$  é a concentração de adsorbato adsorvida por grama de adsorvente ( $\text{mol L}^{-1} \text{g}^{-1}$ ),  $K_{D-R}$  é a constante de Dubinin-Radushkevich,  $\beta$  é a constante de energia ( $\text{mol}^2 \text{kJ}^2$ ) e  $\varepsilon$  é o potencial de Polanyi, equação 5:

$$\varepsilon = R \cdot T \cdot \ln \left[ 1 + \left( \frac{1}{C_{eq}} \right) \right] \quad (5)$$

Os parâmetros relativos à equação 5 são:  $R$  é a constante dos gases ( $8,314 \text{ J K}^{-1}$ ),  $T$  é a

temperatura em Kelvin e  $C_{eq}$  é a concentração no equilíbrio ( $\text{mol L}^{-1}$ ).

As principais variáveis envolvidas no processo de adsorção estudado, que são: massa e granulometria do bioadsorvente, valor de pH e concentração inicial da solução de corante, tempo de agitação e temperatura do sistema, foram estudadas simultaneamente.

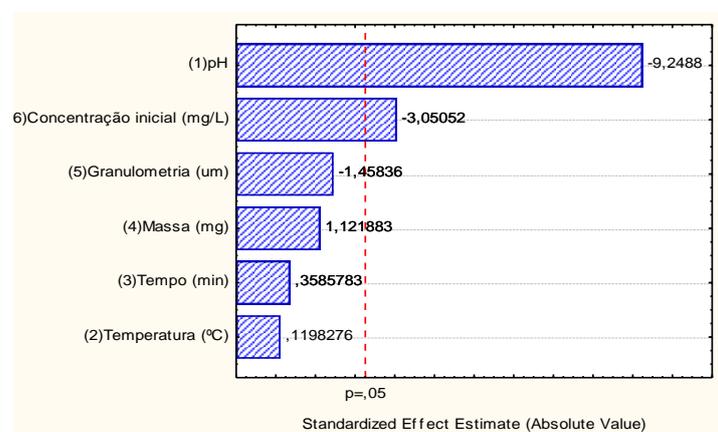
## 3.RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1.Estudo da influência das Variáveis na Adsorção do IC em Sabugo de Milho, por meio do Planejamento Fatorial ( $2^k$ )

Para a determinação das variáveis que mais influenciam o processo de adsorção do IC em sabugo de milho, foi elaborado um planejamento fatorial, com a utilização do software Statística®, que consistiu em 16 experimentos, as condições para a execução do planejamento, assim como as porcentagens de adsorção obtidas, são apresentadas na tabela 1.

Os experimentos foram realizados em um dia e as amostras, preparadas em duplicata. Após o tempo de contato estabelecido pelo planejamento entre o bioadsorvente e 10 mL de solução de corante, os tubos Falcon® foram submetidos à centrifugação por 1 minuto a 8000 rotações por minuto.

Com os resultados apresentados na tabela 1, foi construído um gráfico de pareto que está representado na figura 2.



**Figura 2.** Gráfico de pareto da influência das variáveis envolvidas no processo de adsorção do IC em sabugo de milho.



Uma vez identificadas as variáveis críticas, foram realizados estudos univariados, para melhor compreensão da influência destas. A partir do gráfico de pareto (figura 2) observa-se que o valor de pH (1) e a concentração inicial do IC (6)

apresentam efeito negativo sobre a porcentagem de adsorção em um nível de confiança de 95%.

**Tabela 1.** Matriz do planejamento fatorial ( $2^{6-2}$ ) com as porcentagens de adsorção

	Variáveis					% Adsorção	
	1	2	3	4	5	6	
1	2,0	25	10	50	250	10	98
2	9,0	25	10	50	500	10	26
3	2,0	40	10	50	500	50	64
4	9,0	40	10	50	250	50	1,7
5	2,0	25	60	50	500	50	45
6	9,0	25	60	50	250	50	0,89
7	2,0	40	60	50	250	10	96
8	9,0	40	60	50	500	10	34
9	2,0	25	10	100	250	50	91
10	9,0	25	10	100	500	50	7,1
11	2,0	40	10	100	500	10	68
12	9,0	40	10	100	250	10	31
13	2,0	25	60	100	500	10	94
14	9,0	25	60	100	250	10	30
15	2,0	40	60	100	250	50	86
16	9,0	40	60	100	500	50	18

1 pH; 2 temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ); 3 tempo (minutos); 4 quantidade do sabugo de milho (mg); 5 granulometria do sabugo de milho ( $\mu\text{m}$ ); 6 concentração inicial do corante ( $\text{mg L}^{-1}$ )

### 3.2. Estudo Univariado do pH da Solução Inicial de Corante

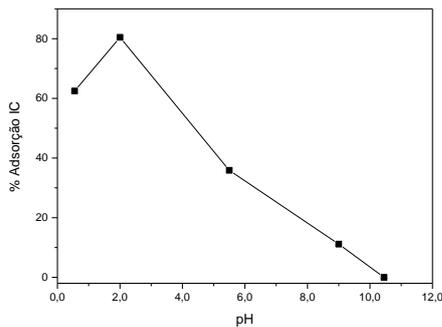
O valor de pH foi ajustado em 0,55; 2,00; 5,50; 9,00 e 10,4 e as demais variáveis foram mantidas constantes: concentração inicial da solução de corante de  $20 \text{ mg L}^{-1}$ , massa e granulometria de bioadsorvente  $100 \pm 1 \text{ mg}$  e maior que  $500 \mu\text{m}$ , respectivamente; temperatura de  $25^{\circ}\text{C}$ , volume de solução de corante de  $10 \text{ mL}$ , tempo e velocidade de agitação de 40 minutos e 250 rotações por minuto. As amostras foram preparadas em duplicata e o estudo realizado em um único dia.

Como pode ser observado pela figura 3, o estudo univariado confirmou os resultados obtidos previamente no planejamento multivariado, sendo assim, ambos mostraram que a adsorção do corante é favorecida pela diminuição do valor de pH da solução inicial de IC.

Este resultado pode estar relacionado às interações intermoleculares não covalentes que ocorrem entre o corante e adsorvente estudados. Em valores de pH elevados, o Índigo Carmim encontra-se desprotonado e, uma vez que os sítios de adsorção do sabugo são constituídos, majoritariamente, por grupos carboxílicos e fenólicos, forças eletrostáticas de repulsão podem



desfavorecer a adsorção. Ao contrário do que ocorre em valores de pH baixos, nos quais o corante está protonado e, portanto, pode interagir com os grupos de carga negativa do adsorvente. Com base nos resultados obtidos, resolveu-se ajustar o valor de pH=2,00 para as etapas seguintes do trabalho.



**Figura 3.** Resultados planejamento univariado - Influência do valor de pH na adsorção do Índigo Carmim em sabugo de milho.

### 3.3. Estudo Univariado da Concentração Inicial da Solução de Corante

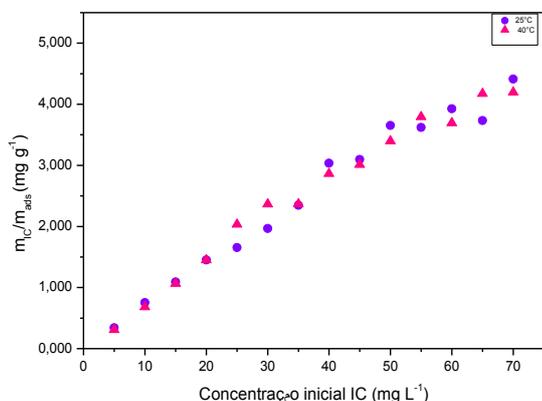
A faixa de concentração inicial do corante de 5 a 70 mg L<sup>-1</sup> foi avaliada, por meio do preparo de 14 soluções. Mantendo-se o valor de pH=2,00 ± 0,30 e as outras condições apresentadas anteriormente, no item 3.1. Avaliou-se a massa adsorvida por massa de adsorvente em função da concentração inicial do corante e também da temperatura, 25°C e 40°C.

Os resultados obtidos são apresentados na tabela 2.

**Tabela 2.** Massa de IC adsorvida em relação à massa de sabugo de milho.

Concentração inicial de IC (mg L <sup>-1</sup> )	Relação entre massa IC adsorvida e massa de adsorvente (mg g <sup>-1</sup> )	
	25°C	40°C
5,0	0,342	0,308
10	0,751	0,681
15	1,09	1,06
20	1,45	1,45
25	1,65	2,03
30	1,97	2,36
35	2,35	2,37
40	3,03	2,86
45	3,10	3,01
50	3,65	3,40
55	3,62	3,79
60	3,93	3,69
65	3,73	4,17
70	4,41	4,20

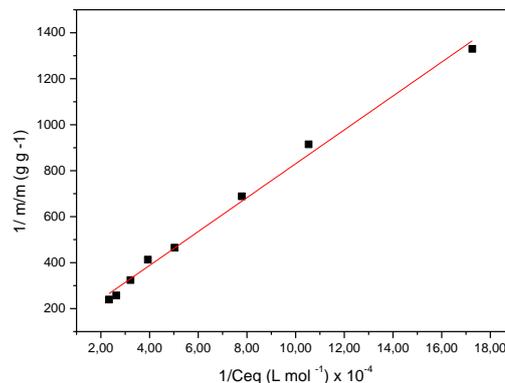
A variação da massa de corante adsorvida por massa de adsorvente em função da concentração inicial de IC nas temperaturas estudadas, é representada na figura 4.



**Figura 4.** Resultados Planejamento univariado - Influência da concentração inicial da solução de Índigo Carmim em sabugo de milho.

Pode-se observar na figura 4 que a relação massa IC/massa adsorvente em função da concentração inicial de corante não apresenta grandes variações nas diferentes temperaturas estudadas. Observa-se que na faixa de concentração entre 5 e 45 mg L<sup>-1</sup>, nas duas temperaturas, o sistema apresenta comportamento de um “sistema ideal”, onde a massa adsorvida é diretamente proporcional à concentração de equilíbrio; este comportamento apresentado pelas soluções mais diluídas, segue a lei de Henry; acima da concentração de 50 mg L<sup>-1</sup> do IC, observa-se a tendência de um patamar que pode evidenciar o início da saturação dos sítios ativos do bioadsorvente.

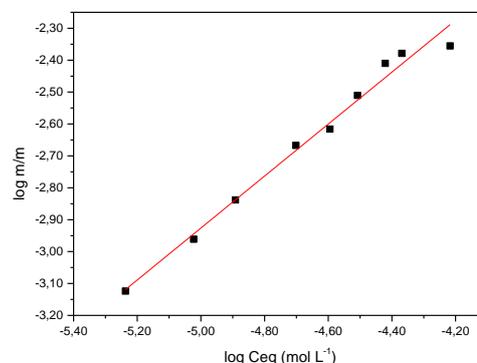
Os dados experimentais obtidos e apresentados na tabela 2, foram aplicados ao modelo da isoterma de Langmuir, em sua forma linearizada, representada pela equação 2. Com a utilização do software Origin 9.0, foram obtidos, a partir de regressão linear, figura 5, os parâmetros  $K_L$  e  $m_{ads}^{max}$ .



**Figura 5.** Forma linearizada da isoterma de Langmuir. Índigo Carmim 5-65 mg L<sup>-1</sup>; pH=2,00 sabugo de milho: 100 mg, granulometria >500µm; 40 min. de contato a 25°C.

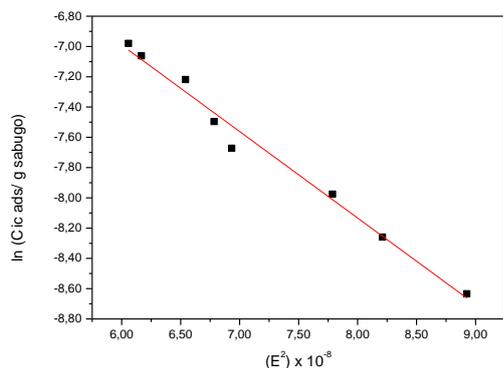
Foi também realizado ajuste dos dados experimentais ao modelo da isoterma de Freundlich, em sua forma linearizada, equação 3.

O gráfico do  $\log m_{ads}$  em função do  $\log C_{eq}$  (figura 6), fornece uma reta, cujos coeficientes linear e angular correspondem, respectivamente, ao  $\log K_F$  e ao parâmetro  $\frac{1}{n}$ .



**Figura 6.** Forma linearizada da isoterma de Freundlich. Índigo Carmim 5-65 mg L<sup>-1</sup>; pH=2,00 sabugo de milho: 100 mg, granulometria >500µm; 40 min. de contato a 25°C.

O modelo da isoterma de Dubinin-Radushkevich, em sua forma linearizada, foi aplicado aos dados experimentais obtidos, por meio da equação 4. Do gráfico de  $\ln C_{ads}$  versus o quadrado do potencial de Polanyi ( $\epsilon$ ), figura 7, são obtidos os parâmetros  $\ln K_{D-R}$ , como coeficiente linear e a constante de energia,  $\beta$ , como coeficiente angular.



**Figura 7.** Forma linearizada da isoterma de Dubinin-Radushkevich. Índigo Carmim 5-65 mg L<sup>-1</sup>; pH=2,00 sabugo de milho: 100 mg, granulometria >500µm; 40 min. de contato a 25°C.

Os parâmetros obtidos por meio dos modelos de isotermas utilizados, nas temperaturas de 25 e 40°C, são apresentados na tabela 3.

**Tabela 3.** Parâmetros dos modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich ajustados aos dados experimentais.

Langmuir		
	25°C	40°C
$m_{ads}^{máx} / m_{sabugo}$ (mg g <sup>-1</sup> )	10,8	268
$K_L$ (L mol <sup>-1</sup> )	13,3 x 10 <sup>3</sup>	4,14 x 10 <sup>2</sup>
$r^2$	0,9928	0,9064
Freundlich		
$K_F$ (g g <sup>-1</sup> )	14,0	13,1
$n$	1,23	1,23
$r^2$	0,9833	0,8696
Dubinin-Radushkevich		
$K_{D-R}$ (mol g <sup>-1</sup> )	2,84 x 10 <sup>-2</sup>	3,97 x 10 <sup>-2</sup>
$\beta$ (J <sup>2</sup> mol <sup>-2</sup> )	-5,71 x 10 <sup>-9</sup>	-5,59 x 10 <sup>-9</sup>
$E$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	9,35	9,46
$r^2$	0,9824	0,8815

Pode-se observar na tabela 3, que apenas para a isoterma de Langmuir, houve diferença significativa entre os parâmetros calculados nas duas temperaturas avaliadas. A massa máxima de corante adsorvida por grama de sabugo de milho a 40°C é cerca de 26 vezes maior em relação ao valor observado em 25°C. No caso das isotermas de Freundlich e Dubinin-Radushkevich, todos os parâmetros obtidos nas temperaturas de 25 e 40°C possuem a mesma ordem de grandeza.

## 5. CONCLUSÃO

Pode-se concluir que o sabugo de milho pode ser usado como bioadsorvente para a remoção do corante Índigo Carmim de águas residuais. A partir dos valores do parâmetro  $n$  encontrados nas temperaturas avaliadas (ambos maiores que 1), pode-se concluir que os sítios de adsorção do sabugo de milho são energeticamente heterogêneos. E finalmente, os valores de energia livre ( $E$ ) obtidos a partir da isoterma de Dubinin-Radushkevich, que apresentam valores entre 8 e 25 kJ mol<sup>-1</sup>, permitem caracterizar o sistema estudado como uma adsorção física.

## 6. REFERÊNCIAS

- DUBININ, M. M. e RADUSHKEVICH, L. W., *Compt. Rend. Acad. Sci., URSS*, v.55. p. 327, 1947.
- FREITAS, P. A. M., IHA, K., FELINTO, M. C. F. C, SUÁREZ-IHA, M. E. V. Adsorption of di-2-pyridyl ketone salicyloylhydrazone on Amberlite XAD-2 and XAD-7 resins: characteristics and isotherms. *J. Col. Int. Sci.*, v. 323, n. 1, p. 1–5, 1 jul. 2008.
- FREUNDLICH, H. Z. *Physik. Chem*, v.57, p.444, 1906.
- GARCIA, S.; GAUBEUR, I. An Anionic Resin Modified by di-2-Pyridyl Ketone Salicyloylhydrazone as a New Solid Preconcentration Phase for Copper Determination in Ethanol Fuel Samples. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 22, n. 3, p. 501–510, 2011.
- GONG, R., ZHU, S., ZHANG D., CHEN, J., NI, S., GUAN, R.. Adsorption behavior of cationic dyes on citric acid esterifying wheat straw: kinetic and thermodynamic profile. *Des.*, v. 230, n. 1-3, p. 220–228, set. 2008.
- KHELIFI, E., TOUHAMI, Y., BOUALLAGUI, H., HAMDI, M. Biosorption of indigo from aqueous



solution by dead fungal biomass *Aspergillus alliaceus*.  
**Des. Wat. Treat.**, p. 1–9, 14 out. 2013.

LAKSHMI, U. R., SRISVASTAVA, V. C., MALL, I. D., LATAYE, D. H. Rice husk ash as an effective adsorbent: evaluation of adsorptive characteristics for Indigo Carmine dye. **J. Env. Man.**, v. 90, n. 2, p. 710–20, mar. 2009.

LANGMUIR, I. The absorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **J. Am. Chem. Soc.**, v.40, p. 1361-1364, 1918.

MORITA, T., Manual de soluções reagentes e solventes, 2ª edição, 243, 2007.

RAGHUVANSHI S. P., S. R., KAUSHIK C. P. Kinetics study of methylene blue dye bioadsorption on baggase. **App. Ec. Env. Res.**, v. 2, 35-43, 2004.

SHADI, I. T.; CHOWDHRY, B. Z.; SNOWDEN, M. J.; WITHNALL, R. Analysis of the conversion of indigo into indigo carmine dye using SERRS. **Chem. Com.**, v. 44, p. 1436–1437, 2004.

SHARMA, P., KAUR, H., SHARMA, M., SAHORE, V. A review on applicability of naturally available adsorbents for the removal of hazardous dyes from aqueous waste. **Env. Mon. Assess.**, 183, n. 1-4, p. 151–95, dez. 2011.

ZHANG, J., ZHANG, P., ZHANG, S., ZHOU, Q. Comparative Study on the Adsorption of Tartrazine and Indigo Carmine onto Maize Cob Carbon. **Sep. Sci. Tech.**, December, p. 37-41, 21 nov. 2013.