

ESTUDO DO APROVEITAMENTO DO BAGAÇO DE CAJU RESIDUAL DA PRODUÇÃO DE XILITOL COMO ADSORVENTE DO CORANTE REATIVO AZUL BF-R

L. A. PAIVA¹, N. C. G. e SILVA², T. L. ALBUQUERQUE¹, R. P. SILVA² e M. V. P. ROCHA¹

¹ Universidade Federal do Ceará, Departamento de Engenharia Química

² Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Departamento de Agrotecnologia e Ciências Sociais
E-mail para contato: natancamara@hotmail.com, valderez.rocha@ufc.br

RESUMO – Estudos vêm sendo realizados com o intuito de se obter novos adsorventes com um alto rendimento e um baixo custo para serem utilizados no processo de remoção de corantes de efluentes. Neste contexto, estudou-se o uso do bagaço de caju residual da produção de xilitol (BCX), um poliol com ampla utilização na indústria alimentícia e farmacêutica, na adsorção do corante reativo Azul BF-R usando processos em batelada. Através da caracterização, observou-se que o BCX é um material lignocelulósico, não mesoporoso com PCZ de 2,38 e sua área de superfície não pode ser determinada por adsorção de N₂ a 77K. O modelo de pseudo-primeira ordem se ajustou melhor aos dados cinéticos e o modelo de *Langmuir* a isoterma de adsorção a pH 2,0 e 150 rpm em todas as temperaturas avaliadas, com um processo endotérmico e espontâneo. O BCX apresentou-se como um adsorvente eficiente e de caráter inovador e sustentável, comparados com os citados na literatura, e um uso foi dado ao resíduo da produção de xilitol.

1. INTRODUÇÃO

Corantes são geralmente usados nas indústrias têxteis, de impressão, de cosméticos, de alimentos, de couro e fabricação de papel. Hoje em dia, existe mais de 10.000 corantes disponíveis comercialmente, a maioria dos quais são difíceis de biodegradar, devido à sua estrutura molecular complexa (Hamzeh, 2012; Zhou *et al.*, 2014). Os corantes reativos são amplamente utilizados na indústria têxtil para colorir fibras celulósicas (Shirzad-Siboni *et al.*, 2013). Os seus grupos reativos são capazes de formar ligações covalentes com grupos hidroxila sobre a fibra. No entanto, as estruturas moleculares complexas dos corantes os tornam mais estáveis e mais difíceis de biodegradarem (Panic *et al.*, 2014). Este fato provoca um problema significativo, considerando o corante residual permanecendo em efluentes.

Um dos métodos mais utilizado na remoção de corantes é processo por adsorção. Carvão ativado é o adsorvente mais eficiente utilizado, mas seu alto custo limita sua aplicabilidade. Pesquisas estão sendo desenvolvidas atualmente com ênfase no uso de materiais de baixo custo

disponíveis como adsorventes para remoção de contaminantes de efluentes substituindo principalmente o carvão ativado (Hamzeh, 2012; Shirzad-Siboni *et al.*, 2013; Zhou *et al.*, 2014).

No Brasil, especialmente na região Nordeste, a agroindústria do caju tem um papel de destaque na economia local. Os processos industriais para a produção do suco do pedúnculo resultam em 40% (m/m) de bagaço, representando nenhum valor comercial e é normalmente descartado pela indústria local. Estes fatos transformam o bagaço de caju (BC) uma matéria-prima alternativa e barata para várias potenciais aplicações (Correia *et al.*, 2013; Rocha *et al.*, 2014), e adsorção de corantes utilizando BC como adsorvente não-convencional pode ser uma outra possibilidade. Uma das aplicações do BC é a na produção de xilitol, um poliol que apresenta diversas aplicações alimentícias, farmacêuticas e odontológicas com ação anticariogênica (Soleimani e Tabil, 2014). Porém, durante a produção deste poliol é gerado um resíduo sólido que poderá apresentar-se como um adsorvente.

Dessa forma, o presente trabalho tem como objetivo o estudo da remoção de corante reativo azul por adsorção utilizando o bagaço de caju in natura e oriundo da produção de xilitol como adsorventes.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Material

Bagaço de caju in natura (BC) e bagaço de caju oriundo da produção de xilitol (BCX): O BC utilizado nesse estudo foi gentilmente cedido pela indústria de processamento de sucos Jandaia do Ceará, Brasil. Já o BCX foi obtido por meio de uma linha de pesquisa do Grupo de Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Biotecnológicos (GPBio) da Universidade Federal do Ceará.

Corante reativo Azul BF-R: As soluções que simularam os efluentes têxteis foram obtidas utilizando o corante reativo Azul BF-R, o qual foi produzido e gentilmente cedido pela Texpal Indústria Química S/A.

2.2. Métodos

Tratamento inicial do Bagaço de Caju: O bagaço de caju foi lavado três vezes e, em seguida, posto para secar em uma estufa com circulação de ar a 60°C por um período de 24 horas. Após esses procedimentos o bagaço de caju foi triturado, peneirado e selecionou-se as partículas de tamanho entre 0,17 e 0,84 mm, nomeando BC.

Bagaço de caju oriundo da produção de xilitol: O bagaço de caju (BC) foi hidrolisado a 121 °C por 30 minutos com ácido sulfúrico H_2SO_4 0,6 mol.L⁻¹ e uma porcentagem de sólidos de 20% m/v. Após a hidrólise, as frações foram separadas por filtração, sendo a fração líquida utilizada na produção de xilitol (Albuquerque, 2014) e a sólida utilizada no estudo de adsorção e nomeada BCX.

Caracterização do BC e do BCX: As áreas específicas das amostras de BC e BCX foram medidas utilizando o método de Brunauer-Emmet-Teller (BET). Os resultados foram obtidos por meio de adsorção de N₂ líquido puro a $77 \pm 0,5$ K, utilizando um aparelho de Autosorb-1 MP (Quantachrom, EUA). A determinação do potencial de carga zero (PCZ) dos adsorventes foi realizada de acordo com a metodologia descrita por Reis (2011). A análise composicional foi realizada segundo Gouveia *et al.* (2009).

Cinética de Adsorção: Para tal processo, foi utilizada uma dosagem de adsorvente de 0,5 g/100 mL de solução de corante, distribuídos em frascos Erlenmeyers de 250 mL, cada um contendo 50 mL de solução de corante com concentração de 600 mg/L com pH ajustado para 2,0 com HCl e NaOH, ambos à 0,1 M. Os ensaios foram conduzidos em um agitador orbital, em diferentes temperaturas (25, 35, 45 e 55 °C) e 150 RPM, por um período de 48 horas. Em intervalos de tempo pré-determinados, alíquotas de 3 mL foram retiradas, centrifugadas e em seguida foram analisadas. Para análise dos dados obtidos foram utilizados os modelos matemáticos de estudos cinéticos de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem.

Avaliação da influência da temperatura e análise dos parâmetros termodinâmicos: A avaliação da influência da temperatura no processo de adsorção foi realizada construindo isotermas nas temperaturas de 25, 35, 45 e 55 °C, com valores de pH e quantidade de adsorvente fixos em 2,0 e 0,5 g/100 mL, respectivamente, com concentrações de corantes variando de 20 a 800 mg/L. Os valores de quantidade adsorvida no equilíbrio foram determinados utilizando a Equação 1.

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

Sendo C_0 correspondente à concentração inicial de corante, em mg/L; C_e a concentração de corante no equilíbrio; V o volume de solução, em litros e m a massa de bagaço de caju, em gramas.

Além disso, parâmetros termodinâmicos, como energia livre de Gibbs, entalpia e entropia, foram calculados, a fim de se determinar os tipos de reações termodinâmicas e o tipo de adsorção que acontece no processo. Essa avaliação foi realizada nas mesmas temperaturas citadas acima, sendo que a concentração inicial da solução de corante foi de 80 mg/L. Para o cálculo da variação de entalpia e variação de entropia foi utilizada a Equação 2 construindo uma curva $\ln K_c$ versus temperatura e a determinação da energia livre de Gibbs foi feita através da Equação 3.

$$\ln K_c = \frac{\Delta H}{R} - \frac{\Delta S}{RT} \quad (2)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad (3)$$

Sendo T o valor da temperatura utilizada em Kelvin; R o valor da constante universal dos gases (8,314 J/K.mol) e K_c o valor da constante de equilíbrio.

Metodologia analítica do corante: A concentração de corante nas amostras foi determinada por espectroscopia no ultravioleta visível (UV/Vis) utilizando um espectrofotômetro UV/Vis (Modelo Libra) a 595 nm, e para determinar a concentração utilizou-se a curva de calibração

(concentração versus absorbância).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização dos adsorventes BC e BCX

BC, um material lignocelulósico, usados neste estudo continha $17,73 \pm 0,10\%$ celulose, $19,22 \pm 0,25\%$ de hemicelulose e de $33,41 \pm 1,66\%$ de lignina e o BCX apresentou uma composição de $19,30 \pm 0,09\%$ celulose, $4,53 \pm 0,05\%$ de hemicelulose e de $54,83 \pm 0,12\%$ de lignina. Os adsorventes BC e BCX são materiais não porosos e as áreas superficiais não puderam ser determinada por adsorção de N_2 a 77K. Este resultado era esperado, pois é um material orgânico que não sofreu nenhum processo de pirólise. Os valores de PCZ foram 8,54 e 2,38 para BC e BCX, respectivamente, provavelmente a hidrólise ácida durante a produção do xilitol, tornou o bagaço de caju residual com um caráter ácido.

3.2. Cinéticas de adsorção

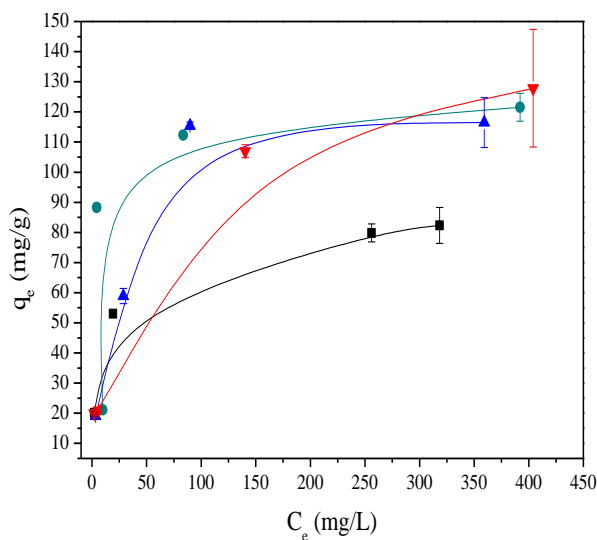
Os estudos cinéticos foram realizados no intuito de se determinar o tempo de equilíbrio entre as fases líquida e sólida presentes no processo de adsorção com o BC e o BCX, obtendo-se um tempo de equilíbrio de aproximadamente 36 horas em todas as temperaturas avaliadas (dados não apresentados). A Tabela 1 demonstra os resultados dos parâmetros do estudo cinético e os coeficientes de correlação (R^2) e observa-se que os modelos que melhor se ajustaram para o BC e o BCX foram de pseudo-segunda-ordem e pseudo-primeira-ordem, respectivamente.

Tabela 1 – Parâmetros cinéticos e ajustes para adsorção do corante reativo Azul nos adsorventes BC e BCX a diferentes temperaturas e 150 RPM.

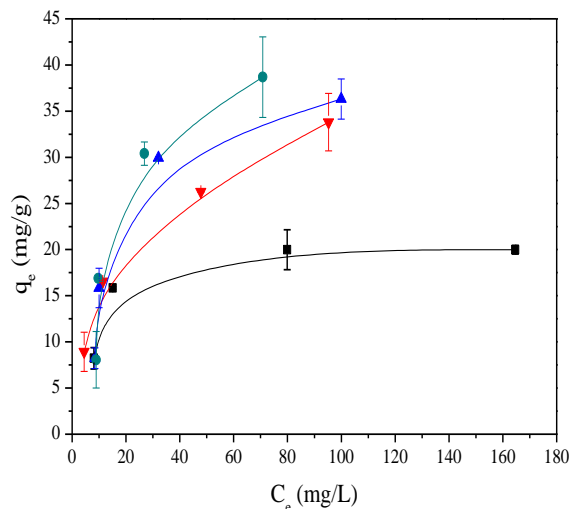
T (°C)/Modelo Cinético		25	35	45	55
BC	Pseudo-primeira-ordem	$K_1 = 0,0032 \pm 0,0001$ $R^2 = 0,945$	$K_1 = 0,0025$ $R^2 = 0,910$	$K_1 = 0,0002$ $R^2 = 0,798$	$K_1 = 0,0021$ $R^2 = 0,882$
	Pseudo-segunda-ordem	$K_2 = 0,0004$ $R^2 = 0,967$	$K_2 = 0,0001$ $R^2 = 0,915$	$K_2 = 0,0001$ $R^2 = 0,971$	$K_2 = 0,0001$ $R^2 = 0,956$
BCX	Pseudo-primeira-ordem	$K_1 = 0,0004$ $R^2 = 0,962$	$K_1 = 0,0042$ $R^2 = 0,958$	$K_1 = 0,0004$ $R^2 = 0,914$	$K_1 = 0,0003$ $R^2 = 0,882$
	Pseudo-segunda-ordem	$K_2 = 0,0004$ $R^2 = 0,909$	$K_2 = 0,0004$ $R^2 = 0,903$	$K_2 = 0,0001$ $R^2 = 0,909$	$K_2 = 0,0006$ $R^2 = 0,883$

3.3. Efeito da temperatura

A análise do efeito da temperatura no processo de adsorção foi estudada nas quatro temperaturas já mencionadas anteriormente. As Figuras 1A e 1B apresentam os resultados obtidos utilizando-se o BC (1A) e o BCX (1B) como adsorventes.



(A)



(B)

Figura 1 – Linhas de tendência da temperatura na adsorção do corante reativo Azul BF-R em BC (A) e BCX (B) com pH = 2,0 e proporção de adsorvente 0,5 g/100 mL de solução nas temperaturas de 25 °C (■); 35 °C (▼); 45 °C (▲) e 55 °C (●).

Pode-se observar que o processo de adsorção é favorecido com o aumento da temperatura. Isso indica que há uma abundância na quantidade de sítios prontamente acessíveis para adsorção e uma alta afinidade da superfície do bagaço pelas moléculas do corante (Rodríguez *et al.*, 2009). Resultados semelhantes foram obtidos por Karaoglu *et al.* (2010) no estudo de remoção do corante reativo Azul 221 em caulinita.

3.4. Isotermas de adsorção

Uma análise mais detalhada do processo de adsorção é feita ao realizar o ajuste dos dados obtidos nos ensaios utilizando BC e BCX, aos modelos matemáticos propostos por *Langmuir* e *Freundlich*. A Tabela 2 apresenta os parâmetros e coeficientes de ajuste obtidos para o BC e o BCX. Observa-se que o modelo de *Langmuir* se ajustou melhor aos dados obtidos.

Tabela 2 – Parâmetros das isotermas de *Langmuir* e *Freundlich* e coeficientes de ajuste para adsorção do corante reativo Azul BF-R em BC e BCX a diferentes temperaturas e 150 RPM.

T (°C)/ Isoterma		25	35	45	55
BC		$q_{\text{máx}} = 95,05 \pm 5,985$ mg/g	$q_{\text{máx}} = 139,573 \pm$ 6,049 mg/g	$q_{\text{máx}} = 127,089 \pm$ 6,818 mg/g	$q_{\text{máx}} = 109,684 \pm$ 6,696 mg/g
	<i>Langmuir</i>	$K_L = 0,058 \pm 0,014$ mg/g	$K_L = 0,034 \pm 0,006$ mg/g	$K_L = 0,039 \pm 0,009$ mg/g	$K_L = 0,048 \pm 0,016$ mg/g
		$R^2 = 0,958$	$R^2 = 0,958$	$R^2 = 0,973$	$R^2 = 0,957$
		$n = 2,816 \pm 0,438$	$n = 3,241 \pm 0,668$	$n = 2,972 \pm 0,651$	$n = 3,158 \pm 0,749$
	<i>Freundlich</i>	$K_F = 12,160 \pm$ 3,528 mg/g	$K_F = 19,193 \pm$ 7,024 mg/g	$K_F = 16,038 \pm$ 6,536 mg/g	$K_F = 14,557 \pm 6,379$ mg/g
		$R^2 = 0,914$	$R^2 = 0,836$	$R^2 = 0,834$	$R^2 = 0,820$
BCX		$q_{\text{máx}} = 31,678 \pm$ 5,985 mg/g	$q_{\text{máx}} = 31,603 \pm$ 6,049 mg/g	$q_{\text{máx}} = 35,089 \pm$ 6,818 mg/g	$q_{\text{máx}} = 35,681 \pm 6,696$ mg/g
	<i>Langmuir</i>	$K_L = 0,058 \pm 0,014$ mg/g	$K_L = 0,087 \pm 0,006$ mg/g	$K_L = 0,0387 \pm$ 0,009 mg/g	$K_L = 0,048 \pm 0,016$ mg/g
		$R^2 = 0,832$	$R^2 = 0,896$	$R^2 = 0,913$	$R^2 = 0,919$
		$n = 3,092 \pm 0,825$	$n = 3,125 \pm 0,769$	$n = 2,751 \pm 0,651$	$n = 3,158 \pm 0,749$
	<i>Freundlich</i>	$K_F = 4,047 \pm 1,457$ mg/g	$K_F = 4,144 \pm 1,136$ mg/g	$K_F = 3,818 \pm 6,535$ mg/g	$K_F = 3,737 \pm 6,379$ mg/g
		$R^2 = 0,693$	$R^2 = 0,743$	$R^2 = 0,817$	$R^2 = 0,824$

Na isoterma de *Langmuir*, o valor da constante de equilíbrio de adsorção (K_L) indica a relação entre a taxa de adsorção e dessorção, e elevados valores deste parâmetro significam uma forte atração dos íons de adsorbato por moléculas do adsorvente. O valor $q_{\text{máx}}$ indica o máximo de capacidade de adsorção de monocamada, ou seja, o número total de sítios de adsorção disponíveis na superfície do adsorvente (Borba *et al.*, 2012 e Hamzeh, 2012). Em relação ao modelo de *Langmuir* o melhor valor de $q_{\text{máx}}$ foi na temperatura de 35 °C (139,573 mg/g) para o BC e para o BCX o melhor valor foi obtido na temperatura de 55 °C (35,681 mg/g).

A equação de *Freundlich* é uma equação empírica usada para descrever sistemas heterogêneos e adsorção reversível, e não se restringe a formação da monocamada. No entanto, a isotérmica de *Langmuir* é aplicável aos sistemas de adsorção homogêneos.

3.5. Análise termodinâmica

A Tabela 3 apresenta os parâmetros termodinâmicos para adsorção do corante reativo Azul em BC e BCX nas temperaturas de 25, 35, 45 e 55 °C curva obtida fornece os valores dos parâmetros termodinâmicos, os quais são denotados na:

Tabela 3 – Parâmetros termodinâmicos para adsorção do corante reativo azul BF-R em BC e BCX nas temperaturas de 25, 35, 45 e 55 °C.

Material	ΔG (kJ.mol ⁻¹)				ΔH (kJ.mol ⁻¹)	ΔS (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
	25 °C	35 °C	45 °C	55 °C		
BC	-4166,468	-4454,05	-5112,13	-5703,74	11,52	52,30
BCX	-49,09	-1004,40	-1209,94	-2200,259	19,73	66,57

Os valores positivos obtidos para a variação de entalpia indicam que o processo de adsorção ocorre melhor em temperaturas elevadas. Fato esse comprovado pela Figura 1, onde o processo de adsorção atingiu um valor máximo de quantidade de corante adsorvida no equilíbrio na temperatura de 55 °C. Além disso, o processo de adsorção pode ser considerado como um processo físico, já que obteve um valor abaixo de 40 kJ/mol (Rodríguez *et al.*, 2009). Ao analisar a variação de entropia do sistema, percebe-se que seu valor positivo, para ambos adsorventes, sugere um aumento do grau de desordem das moléculas na interface sólido/solução, causado por mudanças estruturais do adsorvente e do adsorbato durante o processo (Vimonses *et al.*, 2009 e Schimmel, 2008). Por fim, os valores negativos obtidos para a variação da energia livre de Gibbs indicam que em todas as faixas estudadas e para ambos adsorventes, o processo de adsorção se dá de forma espontânea, não necessitando de uma fonte de energia externa.

Observa-se que os resultados de adsorção foram superiores utilizando o BC comparado com o BCX, provavelmente o pH da solução influenciou o processo de adsorção, os dois materiais apresentaram PCZ diferentes. Uma explicação para o valor de pH_{PCZ} do BC têm uma natureza básica, pode ser uma consequência da protonação dos grupos hidroxilas da celulose por água. Quando há a remoção de um próton da água, o meio tenha adquirido um excesso de íons OH⁻, causando um aumento do pH. Para o BCX a alta porcentagem de lignina e o ácido sulfúrico residual no material afetaram esses grupamentos e a carga zero foi em pH ácido. A carga da superfície do adsorvente afeta o pH da solução e, portanto, a adsorção do corante. De acordo com Rodriguez *et al.* (2009), adsorção catiônica é favorecida a pH > pH_{PCZ} e adsorção aniônica é favorecida a pH < pH_{PZC} devido à carga líquida da superfície do sólido. Mas a remoção do corante usando os dois adsorventes avaliados foi superior a 90% em todas as condições estudadas.

4. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos demonstram que o BC e BCX são adsorventes promissores para a adsorção do corante reativo Azul BF-R, com um processo espontâneo e endotérmico. O uso do BCX como adsorvente é uma alternativa de uso ao resíduo da produção de xilitol.

5. REFERÊNCIAS

- ALBUQUERQUE, T.L. Produção Biotecnológica de Xilitol a Partir de Hidrolisado de Bagaço de Caju. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Ceará, 2014.
- BORBA, C. E. *et al.* Estudo da cinética e do equilíbrio de adsorção dos corantes azul turquesa qg e amarelo reativo 3r em carvão ativado. *Engvista*, [s.i.], v. 14, n. 2, p.135-142, 04 ago. 2012.
- CORREIA, J. A. C, GONÇALVES, L. R. B., ROCHA, M. V. P., Alkaline Hydrogen Peroxide Pretreatment of Cashew Apple Bagasse for Ethanol Production: Study of Parameters. *Bioresour. Technol.* p. 249-256, 2013.
- GOUVEIA, E. R.; DO NASCIMENTO R; T; SOUTO-MAIOR, A.M.; ROCHA, G. J. M. Validação de metodologia para a caracterização química de bagaço de cana-de-açúcar. *Quím. Nov.* N. 6, v. 32, p. 1500-1503, 2009.
- HAMZEH, Y. Removal of Acid Orange 7 and Remazol Black 5 reactive dyes from aqueous solutions using a novel biosorbent, *Mater. Sci. and Eng. C*, p. 1392-1400, 2012.
- KARAOLGU, M. H., DOGAN, M., ALKAN, M. Removal of reactive blue 221 by kaolinite from aqueous solution. *Ind. Eng. Chem. Res.* v.49, p.1534-1540, 2010.
- PANIC, V. V., VELICKOVIC, S. J. Removal of model cationic dye by adsorption onto poly(methacrylic acid)/zeolite hydrogel composites: Kinetics, equilibrium study and image analysis. *Sep. and Purif. Tech.*,v.122, p. 384-394. 2014.
- REIS, C. L. B.. Estudo de adsorção do corante azul 5G BF residual da indústria têxtil utilizando o bagaço de caju como adsorvente. 2011. 54 f. Dissertação (Graduação) - Universidade Federal Rural do Semi-árido, Mossoró, 2011.
- ROCHA, M.V.P; RODRIGUES, T.H.S; ALBUQUERQUE, T.L.; GONÇALVES, L.R.G; MACEDO, G.R. Evaluation of dilute acid pretreatment on cashew apple bagasse for ethanol and xylitol production. *Chem. Eng. J.*, v. 243, p. 234-243, 2014.
- RODRÍGUEZ, A. *et al.* Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbon from aqueous solutions: Equilibrium and kinetics. *J. of Haza. Materi.*, Philadelphia, p. 1311-1320. 2009.
- SCHIMMEL, D.. Adsorção dos corantes reativos azul 5g e azul turquesa qg em carvão ativado comercial. 2008. 99 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual do Oeste Do Paraná, Toledo, 2008.
- SHIRZAD-SIBONI, M., JAFARI, S. J., GIAHI, O., KIM, I., LEE, S. M., YANG, J. K. Yang, Removal of acid blue 113 and reactive black 5 dye from aqueous solutions by activated red mud. *J. of Ind. and Eng. Chem.* p. 1010-1016, 2013.
- SILVA, N. C. G. e *et al.* Estudo da adsorção em batelada e leito fixo do corante reativo azul turquesa q-g125 em bagaço de caju. In: encontro brasileiro sobre adsorção e simpósio ibero americano sobre adsorção, 9., 2012, Recife. Anais... . Recife: Universidade Federal de Pernambuco, 2012. p. 134 - 140.
- SOLEIMANI, M.; TABIL, L. Evaluation of biocomposite-based supports for immobilized-cell xylitol production compared with a free-cell system. *Biochem Eng J.*, v. 82, 166– 173, 2014.
- VIMONSES, V. *et al.* Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by clay materials. *Chem. Engin. J.*, Philadelphia, p. 354-364. 9 set. 2008.
- ZHOU, L., HUANG, B., HE, ZHANG, F., LI, H. Peach gum for efficient removal of methylene blue and methyl violet dyes from aqueous solution. *Carbohydr. Polym.* v. 101, p. 574-581, 2014.