

ESTUDO DA VIABILIDADE DO CAULE DE MANDIOCA (*Manihot esculenta Crantz*) NA ADSORÇÃO DE CORANTES

H. M. HEIDEMANN¹, A. GILIOLI¹, M. G. N. QUADRI^{1*}

¹ Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos

E-mail para contato: mara.quadri@ufsc.br

RESUMO –O setor têxtil tem descartado compostos orgânicos em grandes quantidades no meio ambiente alterando o equilíbrio natural e acarretando ameaças aos ecossistemas. A remoção de corantes em efluentes industriais tem recebido enorme atenção nos últimos anos, e a adsorção é uma das técnicas empregadas com sucesso remoção de pigmentos. Devido ao alto custo de alguns adsorventes convencionais, bioadsorventes de baixo custo têm sido usados. Neste trabalho foi utilizado o talo da mandioca (*Manihot esculenta Crantz*), resíduo da indústria agroalimentícia, como bioadsorvente para a remoção dos corantes verde malaquita e azul de metileno em solução aquosa através do processo em batelada. Foram estudados os efeitos da temperatura, tempo de contato, concentração inicial do corante e tamanho de partícula na capacidade de adsorção do biomaterial. O bioadsorvente foi caracterizado através de FTIR, pH_{PCZ} e MEV. Os resultados cinéticos foram bem descritos pelo modelo de pseudo-segunda ordem e as isotermas pelo modelo de Freundlich. Conclui-se deste trabalho que o caule de mandioca é um adsorvente viável, com boa capacidade de adsorção para ambos os corantes estudados.

1.INTRODUÇÃO

O crescimento do setor têxtil tem trazido muitos benefícios à população. Entretanto, os compostos orgânicos que são sintetizados e continuamente introduzidos em quantidades significativas no meio ambiente, podem afetar o equilíbrio natural e ameaçar os ecossistemas (Kolpin et al., 2002).

Os efluentes têxteis caracterizam-se por serem altamente coloridos devido à presença de corantes que não se fixam nas fibras durante o processo de tingimento. Os corantes são moléculas orgânicas altamente estruturadas e de difícil degradação biológica. Sua concentração é menor do que muitos outros produtos químicos encontrados nos efluentes, mas sua cor é visível até em baixas concentrações (Sarasa et al., 1998).

No Brasil, os caules e partes aéreas da mandioca (*Manihot esculenta Crantz*) que não são aproveitados como ração animal e na alimentação humana, são considerados resíduos,

(Gidamis et al., 1993). A indústria de derivados de mandioca é voltada para a produção da farinha e fécula, gerando resíduos sólidos, como a casca e entrecasca, e líquidos (manipueira). Segundo Fioretto (2001), o processamento de uma tonelada por dia de raízes de mandioca em uma fecularia equivale à poluição causada por 200-300 habitantes dia. Este montante de raízes processadas em cascas de farinha corresponde a um equivalente populacional de 150-250 habitantes/dia. Diante disto, a produção destes derivados gera poluição não desprezível, prejudicando principalmente as populações nas cercanias das empresas (Inoue, 2008).

Este trabalho buscou avaliar a viabilidade do uso do caule da mandioca como adsorvente no tratamento de efluentes contendo os corantes azul de metileno e verde malaquita, os corantes mais usados na indústria têxtil.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Adsorvente e Adsorbatos

Os corantes azul de metileno ($C_{16}H_{18}N_3SCl$) e verde malaquita ($C_{23}H_{25}ClN_2$) foram adquiridos da marca VETEC, e foram utilizados sem prévia purificação. Soluções padrão dos corantes foram preparadas na concentração de 5 $\mu\text{g/mL}$, e, partir desta, foram feitas diluições.

O caule de mandioca foi seco ao sol, triturado, peneirado e separado por tamanhos de partículas. Os adsorventes estudados foram os de tamanhos 250, 150 e 75 μm .

2.2. Caracterização do adsorvente

O ponto de carga zero foi determinado segundo a metodologia de Faria et al., 2004. A determinação dos grupos funcionais da superfície do adsorvente seguiu o método titulométrico de Boehm (2002).

As imagens microscópicas do adsorvente foram obtidas utilizando o microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-6390LV, do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica – LCME da UFSC. As amostras foram recobertas com ouro utilizando o aparelho SCD 500 da marca LEICA.

A espectroscopia na região do infravermelho foi realizada no Laboratório de Controle de Processos (Departamento de Engenharia Química e Alimentos, UFSC) em discos de KBr, no intervalo de comprimento de onda 400-4000 cm^{-1} usando o espectro Shimadzu modelo IR PRESTIGE-21.

O teor de extrativos foi determinado pelo método da *Technical Association of the Pulp and Paper Industry* (Tapi, 1997). O teor de lignina foi determinado pelo método T249 cm^{-85} (Tapi, 1999), denominada lignina KLASON. Na determinação de hemicelulose e celulose foi utilizado o método de antrona segundo Dische et al. (1962).

2.3. Estudo cinético

As cinéticas e as isotermas de adsorção foram conduzidas em sistema em batelada, em duplicata. Foram adicionadas 25 mg do adsorvente em frascos erlenmeyer contendo 50 mL de solução dos corantes. Os frascos selados foram mantidos sob agitação em shaker.

A cinética foi realizada na temperatura de 25 °C com tempo de contato variando entre 0 e 720 minutos. As isotermas foram realizadas nas temperaturas de 25, 35, 45 e 65 °C e com as concentrações das soluções variando entre 2 e 5 µg/mL. O efeito do pH na adsorção dos corantes também foi testado, a 25 °C, ajustando-se o pH de 4,0 a 11,0 pela adição de soluções 0,1 mol L⁻¹ de NaOH ou HCl.

Após os tempos de contato, as amostras foram centrifugadas e os sobrenadantes foram analisados em espectrofotômetro para determinação das concentrações finais dos corantes azul de metileno e verde malaquita nos comprimentos de onda 665 nm e 625 nm, respectivamente.

As quantidades adsorvidas dos corantes foram calculadas através da Equação 1:

$$q_e = [(C_0 - C_e) \cdot V] / m \quad (1)$$

onde, q_e é a quantidade adsorvida por massa de adsorvente (mg/g); C_0 , concentração inicial do adsorbato (mg L⁻¹); C_e , concentração do adsorbato no equilíbrio (mg L⁻¹); V , volume da solução empregado na adsorção (L); m é a massa do adsorvente utilizada (g).

Os resultados cinéticos foram ajustados aos modelos de pseudo-primeira ordem, e pseudo-segunda ordem. Os modelos de Langmuir e Freundlich foram usados para descrever o comportamento da adsorção dos adsorbatos avaliados.

Os parâmetros termodinâmicos de entalpia, entropia e energia livre de Gibbs foram calculados a partir dos dados das isotermas, utilizando as equações 2 e 3.

$$\ln(q_e/C_e) = (\Delta S/R) - (\Delta H/R) \cdot (1/T) \quad (2)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (3)$$

Onde ΔH (J.mol⁻¹) é a entalpia, ΔS (J.mol⁻¹.K⁻¹) a entropia, ΔG (J.mol⁻¹) a energia livre de Gibbs e T a temperatura em Kelvin.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Caracterização do adsorvente

Na Tabela 1 encontram-se os resultados da caracterização do adsorvente obtido do talo da mandioca.

Tabela 1 - Caracterização do Adsorvente

| Propriedade | Valor |
|---|---------|
| Teor de umidade (%) | 13,7 |
| Ponto de carga zero (pH _{pcz}) | 6,1 |
| Lignina Klason(%) | 22 |
| Extrativos(%) | 14 |
| Hemicelulose(%) | 38,94 |
| Celulose(%) | 37,2 |
| Grupos Ácidos Totais (Eqg.g ⁻¹) | 0,0696 |
| Grupos Lactonas (Eqg.g ⁻¹) | 0,02324 |
| Grupos Carboxílicos (Eqg.g ⁻¹) | 0,01826 |
| Grupos Fenólicos (Eqg.g ⁻¹) | 0,0281 |

O pH_{PCZ} indica o pH no qual o balanço entre as cargas positivas e negativas presentes no material é nulo, ou seja as quantidades de cargas positivas (H⁺) e negativas (OH⁻) se igualam. Desta forma o adsorvente possui carga superficial negativa em valores de pH acima de 6,1; favorecendo a adsorção dos corantes catiônicos estudados. Os grupos ácidos presentes em maior quantidade na superfície do adsorvente são os fenólicos, seguido pelas lactonas e os ácidos carboxílicos.

As imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) mostradas na Figura 1 mostram o perfil estrutural do adsorvente estudado. Segundo Maieves (2010) as estruturas arredondadas são grânulos de amido, alguns visivelmente envolvidos por material peptídico e celulósico.

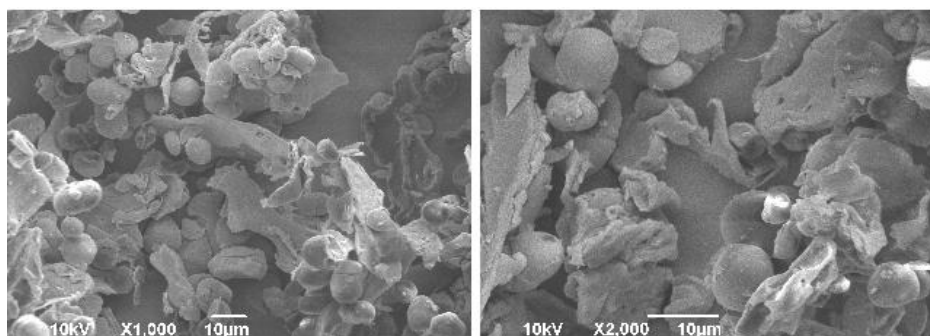


Figura 1. Microscopia Eletrônica de Varredura do talo de mandioca moído. aumento a) 1000x ; b) 2000x.

O espectro de infravermelho do adsorvente (Figura 2) apresenta uma banda de absorção larga e intensa em 3413 cm⁻¹ corresponde a vibrações dos grupos O-H e N-H, que neste tipo de material é atribuído a celulose, pectina, hemicelulose, lignina e água absorvida; uma banda em 2930 cm⁻¹ pode ser atribuída ao estiramento C-H das vibrações dos grupos

metileno, metilo e grupos metóxi. A presença das bandas em 1735 cm^{-1} e 1641 cm^{-1} no espectro indicam as bandas de estiramento de grupos carbonila de éster e de íon carboxilato (COO^-), respectivamente (Perez-marin et al., 2007).

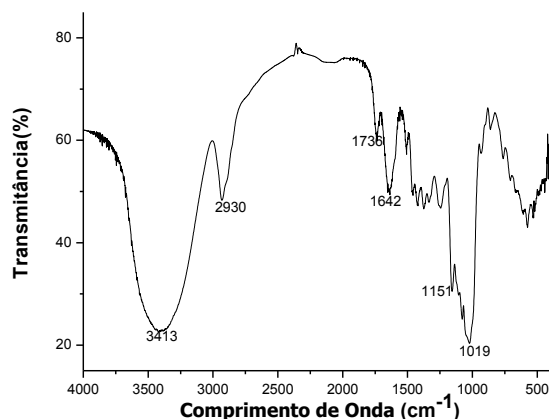


Figura2. Espectro de Infravermelho do caule da mandioca

3.2. Cinética de adsorção

A adsorção do azul de metileno e verde malaquita pelo caule da mandioca mostrou um processo rápido, com equilíbrio relativamente rápido (360 min para ambos os corantes). As cinéticas foram melhor ajustadas pelo modelo de pseudo-segunda ordem, com coeficientes de determinação altos, e capacidade de adsorção próximas às teóricas. Os parâmetros cinéticos de pseudo-segunda ordem para o Azul de Metileno e Verde de Malaquita estão na Tabela 2.

Tabela2–Parâmetros cinéticos de Pseudo-segunda ordem para os corantes Azul de Metileno e verde malaquita em diferentes tamanhos de partícula (TP)

| Corante | TP (μm) | q_{exp} (mg.g^{-1}) | R | k_2 ($\text{g. min}^{-1}.\text{mg}^{-1}$) | q_e (mg.g^{-1}) | h ($\text{mg. min}^{-1}.\text{g}^{-1}$) |
|------------------|-------------------------|--|--------|--|---------------------------------|---|
| Azul de metileno | 250 | 10,228 | 0,9716 | 0,0031 | 10,537 | 0,341 |
| | 150 | 5,410 | 0,9962 | 0,0359 | 5,472 | 1,075 |
| | 75 | 8,224 | 0,9967 | 0,0169 | 8,307 | 1,166 |
| Verde Malaquita | 250 | 7,425 | 0,9984 | 0,1430 | 9,987 | 6,980 |
| | 150 | 7,316 | 0,9957 | 0,0140 | 7,457 | 0,790 |
| | 75 | 8,426 | 0,9968 | 0,0942 | 8,697 | 7,130 |

3.3. Isoterma de adsorção

Os experimentos foram conduzidos em batelada utilizando o tempo de equilíbrio de 360 minutos. As temperaturas foram 25, 35, 45 e 65°C . O ajuste ao modelo de Freundlich para a adsorção dos corantes azul de metileno e verde malaquita seguem na Tabela 3.

Tabela 3–Parâmetros de ajuste ao modelo de Freundlich para adsorção dos corantes Azul de Metileno e Verde Malaquita

| Temperatura (°C) | verde malaquita | | | azul de metileno | | |
|---------------------|-----------------|--|---------|------------------|--|--------|
| | R ² | K _F (L.g ⁻¹) | N | R ² | K _F (L.g ⁻¹) | N |
| 25 | 0,90918 | 5,38791 | 1,04631 | 0,9886 | 4,0834 | 1,1137 |
| 45 | 0,85014 | 5,03640 | 1,22435 | 0,8904 | 5,1784 | 1,1505 |
| 65 | 0,94745 | 5,36822 | 0,78663 | 0,9612 | 4,5079 | 1,4040 |

Comparando os valores dos coeficientes de correlação de ambos os modelos de Isotermas, observa-se que o modelo que melhor se adaptou aos dados experimentais foi o de Freundlich. Segundo Fritz e Schlünder (1981) o modelo de Freundlich considera a adsorção em multicamadas e é útil para descrever a adsorção em superfícies heterogêneas, como é o caso do adsorvente utilizado neste trabalho. Este modelo não considera as interações entre as moléculas, e é geralmente aplicado a adsorções físicas.

3.4. Determinação dos parâmetros termodinâmicos

Os parâmetros termodinâmicos estão na Tabela 4. Valores negativos para ΔG indicam um processo espontâneo de adsorção. Ambos os corantes seguem um processo fisissorptivo, pois apresentam valores de ΔH menores que 40 kJ.mol⁻¹ e valores de ΔG para a entre de 0 a 20 kJ.mol⁻¹ (Airoidi & Faria, 2000; Sadasivam et al.; 2010). O valor negativo de ΔS sugere que há uma diminuição no estado de desordem das moléculas durante o processo de adsorção, devido às interações com o adsorvente, com consequente diminuição de energia do meio.

Tabela 4 - Parâmetros Termodinâmicos

| Corante | C _e (mg.L ⁻¹) | ΔH (kJ.mol ⁻¹) | ΔS (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹) | ΔG (kJ.mol ⁻¹) | | | |
|------------------|---|---------------------------------------|---|------------------------------------|---------|---------|---------|
| | | | | 298 K | 308 K | 318 K | 338 K |
| Azul de Metileno | 3,0 | -1,12883 | -2,09891 | -0,5697 | | -0,4997 | -0,4436 |
| Verde Malaquita | 3,0 | -0,58508 | -0,41109 | | -0,4584 | -0,4543 | -0,4461 |

3.5. Influência do pH

Como observado na Figura 4 as melhores capacidades de adsorção para o corante azul de metileno foram nos valores de pH maiores que 6,0, já para o verde malaquita foram de 4,5 a 6,0, valores estes que mostraram maior quantidade adsorvida por grama de adsorvente. Observa-se para ambos os corantes que a 3,5 a adsorção cai significativamente. Por outro lado, a pHs altos, os corantes comportam-se diferentemente: o verde malaquita mostra uma

queda importante a pH 8, enquanto que o azul de metileno continua sendo adsorvido a pHs maiores. Isto se deve às cargas contrárias da superfície do adsorvente e do adsorbato nos pontos de maior adsorção.

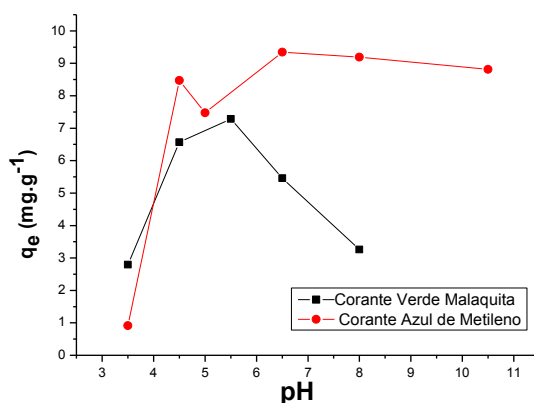


Figura 4. Capacidade de adsorção (q_e) do verde malaquita e azul de metileno em diferentes pHs.

4.CONCLUSÃO

Pode-se concluir neste trabalho que o talo de mandioca é um adsorvente viável na remoção dos corantes azul de metileno e verde malaquita, pois possui uma boa capacidade de adsorção, $8,426 \text{ mg.g}^{-1}$ para o verde malaquita e $8,224 \text{ mg.g}^{-1}$ para o azul de metileno, para partícula de $75 \text{ }\mu\text{m}$ de diâmetro; além de possuir tempo de equilíbrio rápido, cerca de 6 horas para os dois corantes, e maior adsorção em pH próximo ao neutro. Os resultados encontrados neste trabalho caracterizam a adsorção dos corantes ácidos como um processo físico, o que torna a reversibilidade possível.

5.REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS

- AIROLD, C.; FARIAS, R.F. O uso de sílica gel organofuncionalizada como agente sequestrante para metais. *Química Nova*, v. 23(4), (2000) 496-503.
- BOEHM, H.P. *Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment*, Carbon, 40, (2002) 145-149.
- DISCHE, Z.; WHISTLER, R. L.; WOLFRAN, M. L. (ED.) .General color reactions. In:Carbohydrates chemistry. *New York: Academic Press*. v.1, (1962) 477-512.
- FARIA, P.C.C.; ÓRFÃO, J.J.M.; PEREIRA, M.F.R.. Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries, *Water Res.* v.38 (2004) 2043–2052.

FIORETTO, R.A. Uso direto da manipueira em fertirrigação. In CEREDA, M. P (Org). Manejo, uso e tratamento de subprodutos da industrialização de mandioca. São Paulo. Fundação Cargill, (2001). v 4, 320 p. (Série Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas, v.4).

FRITZ, W.; SCHLÜNDER, E. U..Competitive adsorption of two dissolved organics onto activated carbon-I: Adsorption equilibria, *Chem. Eng. Sci.*, v.36, (1981) 721-730.

GIDAMIS, A.B.; O'BRIEN, G.M. ; POULTER, N.H..Cassava detoxification of traditional Tanzanian foods.*Int. J. Food Sci.*,(1993) v. 28, p. 211-218.

INOUE, K. R. A.. Produção de Biogás, caracterização e aproveitamento agrícola do biofertilizante obtido na digestão da manipueira. Dissertação (Pós-graduação em Engenharia agrícola)– Universidade Federal de Viçosa, Minas gerais (2008) 4-9.

KOLPIN, D.W.; FURLONG, E.T.; MEYER, M.T.; THURMAN, E.M.; ZAUGG, S.D.; BARBER, L.B.; BUXTON, H.T..Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. Streams, 1999-2000: a national reconnaissance. *Environmental Science Technology* (2002) v. 36, n. 6, p. 1202-1211.

MAIAVES, A. H.. *Caracterização Física, Físico Química e Potencial Tecnológico de novas Cultivares de Mandioca*. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. (2010) 56-58.

PEREZ-MARIN, A.B.; MESEGUER ZAPATA, V.; ORTUNO, J.F.; AGUILAR, M.; SAEZ J.; LORÉNS, M.. Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste, *J. Hazard.Mater.* B139, (2007) 122–131.

SADASIVAM, S.; KRISHNA, S.K.; PONNUSAMY, K.; NAGARAJAN, G.S.; KANG, T.W., VENKATESALU, S.C..Equilibrium and thermodynamic studies on the adsorption of an organophosphorous pesticide onto “waste” jute fiber carbon.*Journal of Chemical & Engineering Data*, v.55(12), (2010) 5658-5662.

SARASA, J.; ROCHE, M. P.; ORMAD, M. P.; GIMENO, E.; PUIG, A.; OVELLEIRO, J. L.. Treatment of a Wastewater Resulting from Dyes Manufacturing with Ozone and Chemical Coagulation.*Water Research*. (1998) v. 32, n. 9, p. 2721-2727.

TAPI .Preparation of Wood for chemical analysis,*Technical Association of the Pulp and Paper Industry Association of Official Analytical Chemists* (T 264 cm-97), ed. Tappi Press, Atlanta. (1997).

TAPI.Test methods,*Technical Association of the Pulp and Paper Industry Association of Official Analytical Chemists* (T 249 cm-85), Atlanta. (1999).