

ADSORÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS UTILIZANDO A CASCA DA CASTANHA DO PARÁ

JORDANA GEORGIN¹, LETÍCIA CABRAL¹, PAOLA HERNANDES¹, DANIEL ALLASIA e GUILHERME LUIZ DOTTO¹

¹ Universidade Federal de Santa Maria, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: guilherme_dotto@yahoo.com.br

RESUMO – As indústrias têxteis geram uma grande quantidade de efluentes contendo corantes orgânicos, os quais são indesejáveis nas águas. Dentre os corantes utilizados, o azul de metileno e o violeta cristal apresentam grande dificuldade de tratamento. Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi à remoção destes corantes através da adsorção utilizando a casca da castanha do Pará. Neste caso verificou-se que a adsorção foi favorecida em pH ácido, sendo que, as máximas capacidades foram de 57,6 e 54,3 mg/g para o azul de metileno e o violeta cristal, respectivamente.

1. INTRODUÇÃO

Os corantes sintéticos são amplamente utilizados como agentes colorantes nas indústrias, têxtil, papel, couro, gasolina, farmacêutica e alimentar (GUPTA et al., 2013). A maioria dos corantes sintéticos e seus produtos de degradação são de grande preocupação ambiental devido ao seu uso generalizado, tóxico e carcinogênico e à sua baixa taxa de remoção durante o tratamento de águas residuais aeróbias (ROBISON et al., 2001; GUPTA et al., 2015a). Os corantes também foram normalmente classificados com base na sua carga de partículas por dissolução em meio de aplicação aquoso, corantes catiônicos (todos corantes básicos), aniônicos (diretos, ácidos e reativos) e não iônicos (corantes dispersos) (GUPTA et al., 2015a, PURKAIT et al., 2005, GUPTA, 2009). Os métodos para tratamento de efluentes industriais mais utilizados envolvem processos físicos e/ou químicos, como oxidação, troca iônica, adsorção por carvão ativado, separação por membrana, processos biológicos, eletroquímicos, fotoquímicos, neutralização/precipitação química, etc. (MOHAN et al., 2008). Os procedimentos baseados na adsorção têm a vantagem de serem versáteis e acessíveis, entretanto o material adsorvente pode encarecer o processo (TARLEY et al., 2013; GUNDOGDU et al., 2012). O emprego de adsorventes torna-se ainda mais relevante quando são derivados de resíduos agroindustriais, os quais dependendo do volume produzido se tornam um problema ambiental. Um exemplo é a casca da castanheira do Brasil (*Bertholletia excelsa*) ou Castanha do pará, é originária da região Amazônica, sendo uma espécie arbórea de grande porte, da família das lecitidáceas, cujo caule, de casca escura, é liso e desprovido de ramos até a fronde (SOUZA et al., 2004).

Aliada a bem sucedida produção da Castanha do pará está associada a grande geração de resíduos sólidos em forma de cascas. Dessa forma, alternativas tem sido estudadas para o reaproveitamento desse resíduo como fabricação de tijolos e remoção de corantes de efluente de indústria têxtil. As atividades agrícolas e industriais têm introduzido cargas significativas

de metais tóxicos nos recursos hídricos por meio da lixiviação e lançamentos de efluentes com padrões inadequados que acarretam em impactos ambientais (BRITO et al., 2010). Sendo assim o objetivo do estudo foi utilizar casca da castanha do Pará na remoção dos corantes azul de metileno e violeta cristal. O adsorvente foi caracterizado e, modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich foram utilizados para estudos de cinética de adsorção.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Preparação e Caracterização do Adsorvente

A casca da castanha do Pará foi obtida em uma fazenda no estado de Rondônia. O material foi seco em estufa a 60 °C por 12 h, moído em moinho de bolas, e em seguida lavado com água destilada a temperatura ambiente. Após isso foi levada para estufa e aquecida a 60 °C, peneirada, coletando-se a porção com diâmetro menor que 0,2 mm. O adsorvente foi caracterizado mediante os seguintes métodos: microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

2.2. Experimentos de Adsorção

Dois corantes orgânicos catiônicos serão utilizados como modelo contaminante. As características das respectivas moléculas dos corantes são descritos a seguir. Violeta cristal (407,9 g/mol; número CAS 548-62-9; fórmula empírica $C_{25}H_{30}N_3Cl$) e, Azul de metileno (319,50 g/mol; número CAS 1317-70-0; fórmula empírica $C_{16}H_{18}ClN_3S$). As soluções de Azul de metileno e Violeta cristal foram obtidas a partir da diluição de uma solução estoque (1,0 g/L) com água deionizada. Os valores das concentrações foram determinados de modo a manter a faixa linear da relação entre a absorbância e a concentração dos corantes, favorecendo a lei de Lambert Beer. Utilizando um espectrofotômetro (UV/Vis) com comprimento de onda de 620 nm para o Azul de metileno e 593 nm para o Violeta Cristal.

Os experimentos de adsorção foram realizados em um agitador com controle de temperatura (Marconi, MA 093, Brazil) a 200 rpm, utilizando as seguintes massas: 0,5; 0,8; 1; 1,5 e 2,0 g/L de adsorvente, na temperatura ambiente (25°C) no pH próprio da solução (6,7), em contato com 100 mL de uma solução 100 mg/L de cada corante, e deixando sob agitação por 4 h.

Foram pesadas diferentes massas do adsorvente e colocadas em tubos de ensaio em contato com 100 mL de uma solução 100 mg/L de ambos os corantes deixando sob agitação por 4 horas com uma rotação de 200 rpm. Após agitação, foi retirado o sobrenadante e centrifugado por 10 min. O efeito do pH foi verificado nas faixas (2; 4; 6,5; 8 e 10), com solução de HCl 0,1 mol/L e NaOH 0,1 mol/L na temperatura ambiente (25°C), na concentração inicial de 100 mg/L e tempo de contato de 1 h. Após esse processo, mediu-se a absorbância utilizando o espectrofotômetro (UV/Vis), no comprimento de onda de cada corante, calculando-se o percentual removido. O melhor pH de adsorção foi analisado com base no melhor percentual de remoção. As curvas cinéticas foram obtidas nas mesmas condições, porém na massa já determinada para cada corante e no melhor pH, variando o tempo nos seguintes intervalos: 2, 6, 10, 15, 20, 40, 60, 90 e 120 min, também foram utilizadas soluções de 100, 200 e 300 mg/L de ambos os corantes. Este estudo teve por

finalidade detectar o tempo necessário em que as duas fases (adsorvente/adsorbato) atingiram o equilíbrio. Modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich foram utilizados para ajustar os dados experimentais.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Características do Adsorvente

A Figura 1 apresenta os espectros vibracionais FT-IR do adsorvente. A banda pronunciada na região de 3700-3500 cm^{-1} está atribuída ao estiramento OH que é frequentemente atribuído à água adsorvida na amostra e também grupos OH presentes na estrutura da biomassa. As bandas na região espectral localizada entre 2800-3000 cm^{-1} estão relacionados ao estiramento C-H em compostos alifáticos e grupos aldeídos (KLASSON et al., 2009), podendo estar relacionado ao conteúdo de lipídios e determinados compostos da fração de fibra dessas amostras. A banda localizada na região 1600 cm^{-1} é atribuída ao estiramento C=O de ácidos carboxílicos, ésteres, aldeídos, e cetonas, já a banda 1400 cm^{-1} pode estar relacionada ao grupo fenil, ligações de anéis aromáticos e, as diversas bandas entre 1100-1300 cm^{-1} são frequentemente atribuídas às ligações C-O, características de carboidratos ou compostos fenólicos.

Figura 1 - Espectro FTIR das amostras de casca de nozes.

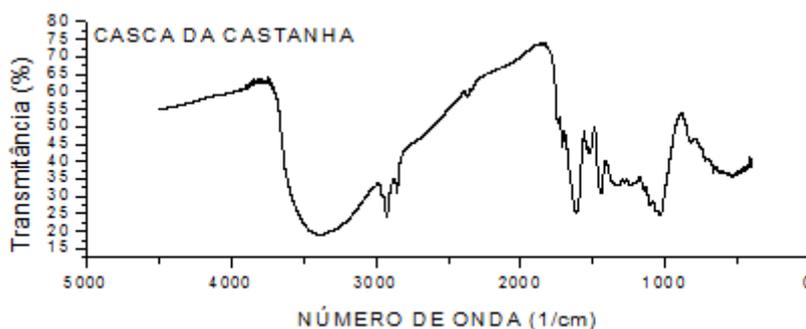
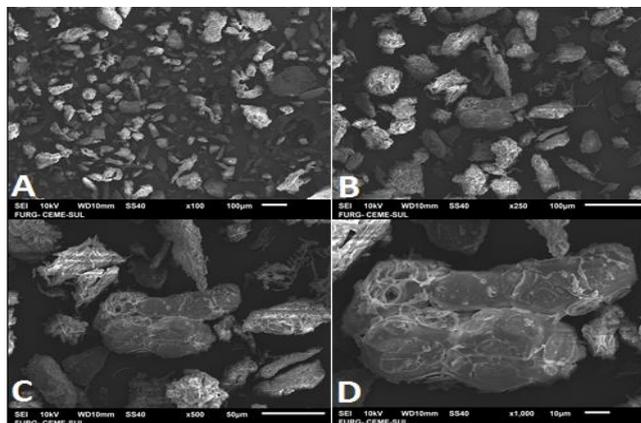


Figura 2 - MEV casca da Castanha do pará.

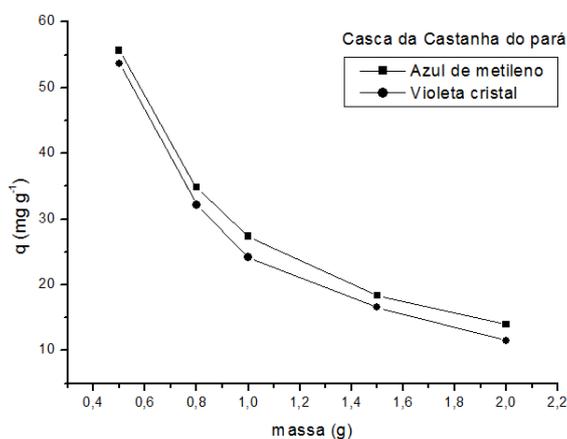


Também foi realizada uma análise morfológica da amostra (MEV) (Figura 2), onde pode-se visualizar partículas não porosas e formas irregulares, além de tamanhos variados.

3.2. Efeito da Massa de Adsorvente

A Figura 3 apresenta o efeito da massa de adsorvente na adsorção dos corantes. Foi verificado um comportamento similar para os 2 corantes onde a melhor quantidade de massa encontrada para ambos foi de 0,5 g o que corresponde a 55,64 mg/g para o azul de metileno e 53,7 mg/g para o violeta cristal, da capacidade de remoção.

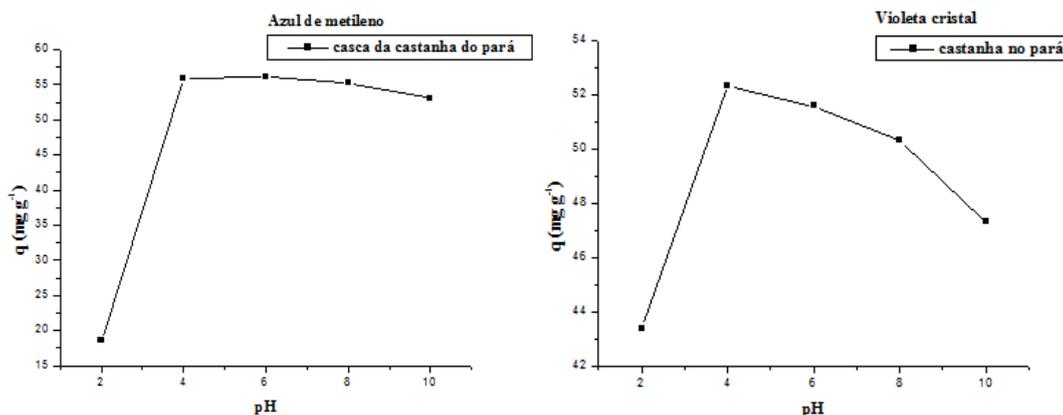
Figura 3 - Efeito da massa de adsorvente (concentração inicial do corante = 100 mg/L ; 25°C; volume = 100 mL).



3.3. Efeito do pH

O pH é um dos fatores mais importantes relacionados com o processo de adsorção, uma vez que pode afetar a carga de superfície do adsorvente e, também, o grau de ionização do adsorbato (DOTTO; VIEIRA; PINTO, 2012). As Figuras a seguir apresenta a relação entre o pH e a capacidade de adsorção.

Figura 4 - Efeito do pH na adsorção dos corantes violeta cristal e azul de metileno (concentração inicial do corante = 100 mg/L; 25°C; massa = 0,5 g/L).

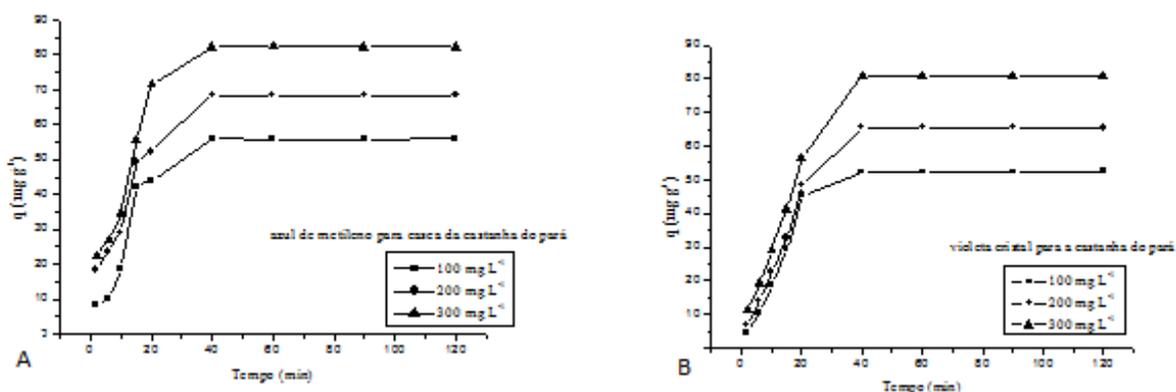


Os gráficos mostram os efeitos do pH do adsorvente na adsorção dos corantes Azul de metileno e Violeta cristal respectivamente, em $C_0 = 100 \text{ mg/L}$. Dois aspectos podem ser visualizados. Para ambos os corantes, a capacidade de adsorção foi favorecida com a diminuição do pH, sendo os valores máximos obtidos a $\text{pH} = 2,5$ e 4 permanecendo na faixa de $55,8$ e $52,34 \text{ mg/g}$ para os corantes azul de metileno e violeta cristal, logo, com o aumento do pH a remoção diminuiu significativamente, a razão para isto é que o adsorvente em meio básico acaba sofrendo um ataque no qual as moléculas presentes na casca, principalmente as fibrosas como a celulose, lignina e hemicelulose, se dissolvem quase que por completo, ocupando os sítios adsorptivos presentes no adsorvente, logo a adsorção acaba sendo prejudicada. Uma diminuição até $\text{pH} 2$, por outro lado, causou um grande decréscimo na adsorção, devido a forte competição dos íons H^+ com os corantes.

3.4. Curvas cinéticas

As curvas cinéticas de adsorção estão apresentadas nas Figuras 5 e 6. Em ambas as Figuras pode-se notar que no início as curvas cinéticas se sobrepõem, com um aumento da capacidade de adsorção. Após este período, a capacidade de adsorção se estabelece para ambos os corantes, atingindo o equilíbrio em torno de 40 min . De acordo com Dotto *et al.*, Buriol e Pinto (2014), este comportamento é comum nos processos de adsorção, e pode ser explicado por dois fatores: 1) em valores mais elevados de concentração inicial de adsorbato, o gradiente de concentração entre a solução e a superfície externa do adsorvente é mais elevado, o que facilita a transferência de massa externa; 2) em maiores valores de concentração inicial do adsorbato, o fluxo de massa por difusão superficial aumenta. Portanto, a capacidade de adsorção foi favorecida em concentrações iniciais mais elevadas.

Figura 5 - Curvas cinéticas para a adsorção do corante azul de metileno (A) ($\text{pH} = 4$; 25°C ; massa de adsorvente = $0,5 \text{ g/L}$; volume = 100 mL ; concentração inicial do corante = 100 , 200 e 300 mg/L); Curvas cinéticas para a adsorção do corante violeta cristal (B) ($\text{pH} = 4$; 25°C ; massa de adsorvente = $0,5 \text{ g L}^{-1}$; volume = 100 mL ; concentração inicial do corante = 100 , 200 e 300 mg/L).



As curvas cinéticas de ambos os corantes foram ajustadas aos modelos pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich. Para garantir a qualidade do ajuste, foi estimado o coeficiente de determinação (R^2) e o erro relativo médio (ARE). Com base nos elevados valores do coeficiente de determinação (R^2) e nos baixos valores de erro relativo médio

(ARE) apresentados verifica-se que o modelo de pseudo-primeira ordem foi o mais adequado para representar a adsorção de ambos os corantes catiônicos.

4. CONCLUSÃO

O estudo mostrou que a casca de castanha do Pará pode ser uma alternativa para adsorver corantes catiônicos. As melhores condições obtidas foram dosagem de adsorvente de 0.5 g/L e pH 4. O modelo de pseudo-primeira ordem foi o mais adequado para representar a cinética de adsorção, sendo o equilíbrio atingido em cerca de 40 min. As maiores capacidades de adsorção encontradas foram de 57,6 e 54,3 mg/g para o azul de metileno e o violeta cristal, respectivamente.

5. REFERÊNCIAS

- DOTTO, G.L.; BURIOL, C.; PINTOC, L.A.A. Diffusional mass transfer model for the adsorption of food dyes on chitosan films. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 92, p. 2324–2332, 2014.
- DOTTO, G.L.; VIEIRA, M.L.G.; PINTO, L.A.A. Kinetics and mechanism of tartrazine adsorption onto chitin and chitosan. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 51, p. 6862–6868, 2012.
- GUPTA, V.K., 2009. Application of low-cost adsorbents for dyeremoval a review. *J. Environ. Manage.* 90 (8), 2313–2342.
- GUPTA, V.K.; KHAMPARIA, S.; TYAGI, I.; JASPAL, D.; MALVIVA, A. 2015a. Decolorization of mixture of dyes: a critical review. *Global J. Environ. Sci. Manage.* 1 (1), 71–94.
- GUPTA, V.K.; KUMAR, R.; NAYAK, A.; SALEH, T.A.; BARAKAT, M.A. 2013. Adsorptive removal of dyes from aqueous solution on carbon nanotubes: a review. *Adv. Colloid Interface Sci.* 193–194, 24–34.
- MOHAN, D.; SINGH, K. P.; SINGH, V. K.; *J. Hazard. Mater.* 2008, 152, 1045.
- PURKAIT, M.K.; DasGUPTA, S.S.; De, S., 2005. Adsorption of eosin dye on activated carbon and its surfactant based desorption. *J. Environ. Manage.* 76 (2), 135–142.
- ROBINSON, T.; McMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. 2001. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative Bioresour. *Technol.* 77, 247–255
- TARLEY, C. R. T.; Arruda, M. A. Z.; *Analytica* 2013, 4, 25.
- WU, F.C.; TSENG, R.L.; JUANG, R.S. Characteristics of Elovich Equation Used for the Analysis of Adsorption Kinetics in Dye Chitosan Systems. *Chemical Engineering Journal*, v. 150, p. 366-373, 2009b.