

RESÍDUOS SÓLIDOS

REMOÇÃO DE CORANTE CATIONICO EM MEIO AQUOSO USANDO RESÍDUO DA AGROINDÚSTRIA DE ALIMENTOS COMO ADSORVENTE

Neura Mendes da Silva – neuramendes@gmail.com
Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia

Luciene Mendes da Silva – luefs@yahoo.com.br
Universidade Estadual Paulista, Departamento de Engenharia de Alimentos

Rubner Gonçalves Pereira – rubnermg@gmail.com
Universidade Estadual de Campinas

Ulisses Alberto Rodrigues da Silva - ulissesarsilva@gmail.com
Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Engenharia Química

Matheus Andrade Rocha Costa- matheusarcosta@gmail.com
Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia

Resumo: A poluição de efluentes por corantes sintéticos é um grande problema, uma vez que podem ser tóxicos e afetar as atividades de fotossíntese devido à redução da penetração da luz solar. A adsorção é comprovadamente um excelente método para tratar efluentes contendo corantes, é um processo de fácil operação e alta eficiência, facilmente aplicável, ambientalmente correto e economicamente viável, principalmente quando são utilizados adsorventes de baixo custo. Estudos têm sido direcionados para adsorventes alternativos, também chamados de bioadsorventes ou adsorventes não convencionais. Partindo-se deste pressuposto, objetivou-se utilizar caroço de umbu (U), resíduo agroindustrial, como adsorvente para remoção do corante violeta cristal em meio aquoso. A partir do estudo adsorativo, verificou-se que a capacidade máxima de adsorção de cerca de 95,96 %, valor considerado alto quando comparado a outros bioadsorventes. A biomassa foi caracterizada por análise térmica (TG e DTA), espectroscopia no infravermelho (FTIR) e determinação da composição química. Os espectros no infravermelho evidenciaram a presença dos grupos OH e COOH que são sítios ativos para adsorção de corantes cationicos. A remoção de poluentes hídricos utilizando este material apresentou bons resultados nas condições de estudo, indicando que o mesmo podem vir a se constituir em alternativa viável e eficiente para o tratamento de efluentes industriais.

Palavras-chave: Adsorção, Umbu, resíduo

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Corantes são compostos químicos que podem conectar-se nas superfícies ou tecidos para conferir cor. A maioria dos corantes são moléculas orgânicas complexas e são resistentes a muitas interações tais como a ação dos detergentes. Corantes sintéticos são amplamente utilizados em muitos campos de tecnologia avançada, por exemplo, em vários tipos de indústria têxtil, de papel, curtimento de couro, de processamento de alimentos, plásticos, cosméticos, borracha, impressão e corante indústrias que fabricam (MUSTAFA, 2014)

A geração de efluentes contaminados com corantes provenientes de diferentes atividades continua preocupando a comunidade científica e empresarial ao passo que, à medida que as pesquisas e os processos industriais avançam, a geração desses contaminantes cresce vertiginosamente. Em contrapartida, os órgãos de fiscalização estão exigindo a redução de forma sustentável, de forma que os produtos industriais beneficiem a população sem agredir o meio ambiente (BAZZO, 2015).

O corante Violeta cristal, objeto dessa pesquisa, é utilizado pela comunidade médica como agente bacteriostático e a coloração Gram. Na indústria têxtil é utilizado como corante roxo de fibras sintéticas (LAMBRECHT, 2007).

As descargas de águas com resíduos de corantes podem aumentar consideravelmente os níveis de poluição devido à sua natureza recalcitrante. Isto vai conferir cor indesejável ao corpo de água que irá reduzir penetração da luz solar e resistir a ataques fotoquímicas e biológicas para a vida aquática (BAZZO, 2015).

A adsorção é um dos processos mais eficazes de tratamento de águas residuais avançada que indústrias utilizam para reduzir os poluentes perigosos inorgânicos / orgânicos presentes no efluente (KANT, 2012). Muitas indústrias têxteis usam carvão ativado comercial para o tratamento de resíduos de corante. Porém, muitos estudos têm sido concentrados em encontrar alternativas ao carvão ativado comercial com um custo menor, mas com efetivo potencial adsorvente. Muitos pesquisadores têm relatado a viabilidade da utilização de vários adsorventes de baixo custo derivados de materiais naturais, resíduos sólidos industriais, subprodutos agrícolas e bioadsorventes como precursores (ALI et al, 2012).

Esses bioadsorventes podem ser cascas, sementes ou caroços oriundos da biomassa corriqueiramente tratados como resíduos e não tem valor de mercado. O baixo custo desses produtos aliado à sua boa capacidade de adsorção, vem tornando os em uma alternativa viável e eficaz na remoção de corantes, fármacos, pesticidas, hormônios e metais pesados em efluentes industriais (BAZZO, 2015).

As propriedades de adsorção de sementes, cascas e caroços são relatadas costumeiramente na forma de materiais carbonizados. Pereira (2014), por exemplo utilizou cascas de cacau e de seriguela como precursores de carvão ativado os quais foram utilizados na adsorção de proteína bovina de soro de leite. A forma não carbonizada de resíduos agroindustriais pode ser investigada uma vez que não existe relato que estes possuam baixa eficiência de adsorção.

Neste sentido, o presente estudo foi focado no processo de adsorção do corante Violeta Cristal em meio aquoso e caracterizar o bioadsorvente caroço do umbu *in natura* (U). O umbu é uma fruta típica da região nordeste e pode ser utilizada no processamento de polpas de frutas, doces em pastas, em massa, etc.

2. METODOLOGIA

Composição química da biomassa

A composição química das amostras foi determinada a partir das análises de umidade, cinzas, proteína bruta, fibra bruta, gordura total e carboidratos.

As análises foram realizadas de acordo com métodos descritos pela Association of Official Analytical Chemists (AOAC, 1984) Todas as análises foram realizadas em triplicata.

2.1 Caracterização física da biomassa

Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

É um tipo de espectroscopia de absorção que utiliza a região do infravermelho do espectro eletromagnético. É uma técnica que pode ser usada para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra.

A análise de FTIR foi realizada em um espectrômetro de infravermelho Spectrum 100 da marca Perkin Elmer, na Faculdade de Química do Departamento de Ciências Exatas e da Terra da Faculdade de Química da Universidade do Estado da Bahia - UNEB. Os espectros de absorção no Infravermelho foram obtidos sob forma de pastilha de KBr (0,05%) e na região de 4000 a 400 cm^{-1}

Análise Térmica Diferencial e Termogravimetria (TG/DTA)

As medidas de análise termogravimétrica foram realizadas em equipamento Shimadzu modelo DTG – 60H e para os experimentos de DTA utilizou-se o equipamento da Shimadzu DTG 60-A. Ambas as medidas foram conduzidas nas seguintes condições de operação: Taxa de aquecimento 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, vazão de nitrogênio gasoso 50 mL/min , desde a temperatura de 30 $^{\circ}\text{C}$ até 1000 $^{\circ}\text{C}$

2.2 Experimentos de adsorção

Aproximadamente 0,01 g do resíduo foi adicionado em tubos contendo 5 mL da solução violeta cristal (Violeta cristal água destilada), na concentração de 100 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Os tubos foram colocados sob agitação constante (em aparato experimental), por tempos de 5, 15, 30, 60, 120, 240 até 480 minutos, em temperatura ambiente, e em seguida foram centrifugados (Centrífuga MPW-350), sendo o sobrenadante retirado filtrado utilizando filtro de seringa de PTFE hidrofílico, poro 0,45 μm , diâmetro do filtro 25 mm (Analítica). A quantificação do corante restante na solução foi realizada por leitura direta em espectrofotômetro (Biochrom Libra S70) no comprimento de onda de 583 nm. A partir dos valores de absorbância das soluções lidos no espectrofotômetro e da curva de calibração, determinou-se a capacidade adsortiva do bioadsorvente, utilizando a Equação 1.

$$qe = \frac{(Co - Ceq) \cdot V}{W} \quad (1)$$

Onde: qe é a capacidade adsortiva (mg/g), V é o volume de solução (mL), Co concentração inicial da solução (mg/L), Ceq é a concentração final da solução (mg/L) e W é a massa do adsorvente (g).

A eficiência do processo adsortivo foi obtida a partir dos valores de concentração inicial e final da solução, conforme a Equação 2.

$$efic = \left(\frac{VC_{in} - VC_{eq}}{VC_{in}} \right) \times 100 \quad (2)$$

Onde: *efic* é a eficiência da adsorção (%), *V* é o volume de solução (mL), *C_{in}* concentração inicial da solução (mg/L) e *C_{eq}* é a concentração de saída da solução (mg/L).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização química

Os resultados da composição química da biomassa podem ser observados na Tabela 1

Tabela 1 Composição química da semente de umbu (U)

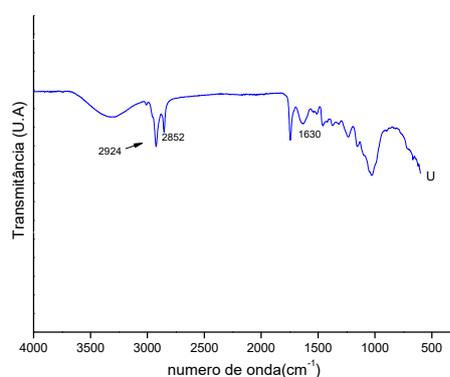
Parâmetro (%)	Semente de umbu– U
Umidade	8,45 ± 0,045
Cinzas	3,191 ± 0,22
Proteína Bruta	16,380 ± 0,715
Carboidratos	46,459 ± 0,673
Gordura total	16,628 ± 0,324
Fibra Bruta	8,822 ± 0,028

3.2 Caracterização física da biomassa

Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

A capacidade de adsorção em materiais vegetais é atribuída aos grupos ativos presentes neles. Com isso, realizaram-se as medidas de espectroscopia no infravermelho visando uma avaliação qualitativa preliminar dos principais grupos funcionais presentes nas biomassas estudadas. Os espectros no infravermelho obtidos estão ilustrados na Figura 1

Figura 1 - Espectro da região do infravermelho das sementes de umbu



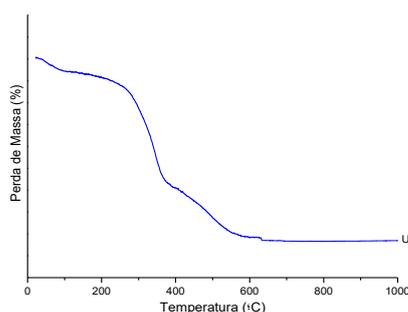
Notou-se uma banda larga e pouca intensa, centrada em torno de 3436 cm⁻¹, que pode ser atribuída aos estiramentos da ligação O-H da água e/ou a estiramentos da ligação N-H de amidas, considerando a presença de proteínas, ácidos graxos e carboidratos na composição

química das amostra em estudo (Tabela 1). Verificou-se a presença de dois picos fortes em torno de $2914 - 2926 \text{ cm}^{-1}$ e $2852-2856 \text{ cm}^{-1}$ que estão relacionados respectivamente aos estiramentos assimétricos e simétricos da ligação C-H do grupo CH_2 , que podem ser atribuídos ao componente lipídico das amostras. As absorções em 1730 cm^{-1} , 1746 cm^{-1} podem ser atribuídas à vibração de estiramento da ligação C=O, devido a grupos carboxílicos ($-\text{COOH}$, COOCH_3) e pode ser atribuído a ácidos carboxílicos ou seus ésteres. A banda que aparece em 1642 cm^{-1} pode ser atribuída aos estiramentos vibracionais de um ácido carboxílico contendo ligações de hidrogênio. Os picos em 1638 , 1630 cm^{-1} e 1163 cm^{-1} podem está relacionados com a deformação angular da ligação O-H. (PAVAN, 2006). O resultado de FTIR foi importante para identificar os grupos funcionais presentes na biomassa em estudo e a partir desse conhecimento é possível sugerir que tais materiais têm potencial para adsorver o corante violeta cristal, corante catiônico, através de atrações eletrostáticas entre os grupos ativos OH e COOH. Não foi possível comparar os resultados encontrados para os caroços de umbu a outros estudos, pois não foram encontrados dados em literatura aberta.

Análise termogravimétrica (TG)

Os resultados de TG, podem ser observados na Figura 2. O material exibiu três estágios de perda de massa. O primeiro estágio ocorreu em temperatura próxima a 100°C e pode ser atribuído a perda de água por evaporação. Esse resultado apresenta-se coerente com a porcentagem de umidade encontrada $8,540\%$. O segundo estágio de decomposição ocorreu na faixa de 220 e 380°C sendo relacionado à decomposição dos extrativos orgânicos presentes na biomassa. O terceiro estágio de decomposição ocorreu entre 380 a 600°C . Este terceiro evento de perda de massa pode ser associado à degradação térmica da celulose, hemicelulose e lignina levando a produção de carvão. Acima de 650°C , as curvas de perda de massa não apresentam mais nenhum evento térmico, indicando a estabilidade térmica da estrutura carbonácea formada.

Figura 2 – Resultado do TG

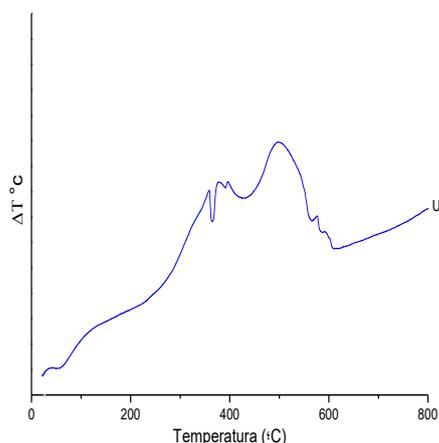


Resultados de Análise Térmica Diferencial (DTA)

A Figura 3 ilustra os resultados de DTA obtidos. A curva térmica evidenciou um pico endotérmico discreto em torno de 80°C confirmando a saída de água sinalizada pela perda de massa nas curvas TG. Esse comportamento confirma a baixa umidade da amostra (Tabela 1). Notou-se ainda um pico endotérmico em torno de $350-380^\circ\text{C}$, que pode ser atribuído à liberação de voláteis oriundos da decomposição dos compostos orgânicos. Verificou-se

também um pico exotérmico fraco em 450 °C e um pico exotérmico intenso em 500°C para umbu que podem ser associados à combustão da celulose, hemicelulose e lignina.

Figura 3 Análise Térmica Diferencial (DTA)



3.3 Estudo Cinético

A cinética do processo foi obtida através da concentração final mínima em função dos tempos de contato. Os ensaios cinéticos de adsorção do corante violeta cristal pela amostra.

Adicionou-se 5ml de solução do violeta cristal (100 mg/L) em contato dinâmico com 0,1 g dos adsorventes por tempos de 5, 10, 15, 30, 60, 120, 240, 420 minutos. Os resultados são apresentados nas Figura 3. Considerando os resultados dos ensaios cinéticos, verificou-se que as alterações da concentração do VC, em função do tempo, ocorreu em duas fases. A primeira fase envolveu uma rápida adsorção de corante durante os primeiros 5min de contato sorbato-sorvente, que foi seguido por uma fase lenta de remoção de corante, que durou por um período mais longo de tempo (> 60 min) até que o equilíbrio fosse alcançado. A fase rápida poderia ser atribuída à rápida ocupação de sítios de sorção da superfície externa, facilmente acessíveis e a possível disponibilidade abundante de sítios ativos no adsorvente, enquanto que com a ocupação gradual desses sítios o processo de adsorção se torna mais lento durante a segunda fase (SHENGSEN et al, 2015)

A remoção rápida do adsorbato e o alcance do equilíbrio em um período curto de tempo, quando comparado com outros processos que atingem o equilíbrio em até 48h, são uma das indicações que o adsorvente investigado é eficiente e podem vir a se constituir em alternativa promissora para o tratamento de efluentes tornando o processo mais econômico.

Figura 4 - Cinética de adsorção do corante violeta cristal com a amostra U

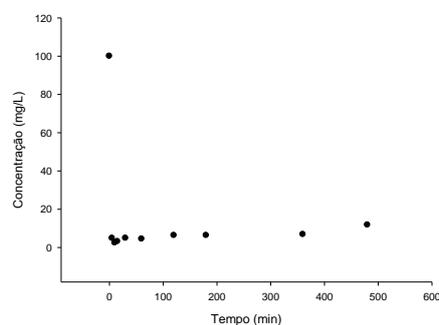


Tabela 2 - Eficiência do processo de adsorção para biomassa de Umbu

Tempo (min)	Eficiência (%)
5	95,14
10	97,56
15	96,87
30	95,13
60	95,55
120	93,69
240	93,69
480	88,24

4. CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos verificou-se que a semente de Umbu apresentou um excelente desempenho na adsorção do corante violeta cristal, podendo vir a se constituir numa alternativa promissora para o tratamento de efluentes industriais.

REFERÊNCIAS

- ALI, I., ASSIM, M., KHAN, T.A. LOW cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater J Environ Manage, 113 (2012), pp. 170–183
- BAZZO, A. Aplicação e caracterização do caroço de abacate (*Persea americana* mil) como adsorvente na remoção do corante violeta cristal. 2015. Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais. Dissertação (Mestrado) Porto Alegre. 83f
- KANT, R.. Adsorption of dye eosin from an aqueous solution on two different samples of activated carbon by static batch method J Water Resour Prot, 4 (2) (2012), pp. 93–98

LAMBRECHT, R.; Adsorção do coante azul 5G em carvão ativado e em xisto retornado. Paraná. Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, 2007. 99f, Dissertação (Mestrado).

MUSTAFA T. Y, TUSHAR K. S. SHARMEEN A, ANG, H.M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*. Volume 209, July 2014, Pages 172–184.

PAVAN, F.A.; LIMA, I.S.; LIMA, E.C.; AIROLDI, C.; GUSHIKEM Y. Use of ponkan mandarin peels as biosorbent for toxic metals uptake from aqueous solutions, **J. Hazard. Mater.** 137 (2006) 527–533

PEREIRA, R. G., Veloso, C. M., SILVA, M. da S., SOUSA, L. F., BONOMO R.C.F., de SOUZA A. O., SOUZA, M. O. G. FONTAN, R. C. I. Preparation of activated carbons from cocoa shells and siriguela seeds using H₃PO₄ and ZnCl₂ as activating agents for BSA and α -lactalbumin adsorption. *Fuel Processing Technology*. 2014, v 126, , 476–486p

SHENGSEN WANGA, BIN GAOC, ANDREW R. ZIMMERMAND, YUNCONG LIA, LENA MAB, WILLIE G. HARRISB, KATI W. Migliaccioa. Removal of arsenic by magnetic biochar prepared from pinewood and natural hematite. *Bioresouce Technology*. v.175, p 391-395. 2015.