

Área: Sustentabilidade | **Tema:** Temas Emergentes em Sustentabilidade

**UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS COMO ADSORVENTE DE BAIXO CUSTO PARA
REMOÇÃO DO AZUL DE METILENO**

**USE OF AGRO-INDUSTRIAL WASTES AS A LOW-COST ADSORBENT FOR METHYLENE BLUE
REMOVAL**

Thais Christine Amoedo Ferreira, Tais Werle, Isabela Garcia Da Rocha, Vania Regina Gabbi Polli e Gabriela
Carvalho Collazzo

RESUMO

Os corantes são muito utilizados nas atividades industriais, porém, em sua maioria, estes são prejudiciais aos cursos d'água, assim como a população atingida pelas águas contaminadas, na maioria das vezes estes poluentes são de difícil remoção. Levando em conta tal fato, e o alto custo de alguns tipos de tratamento das águas residuais proveniente da indústria, este trabalho tem como finalidade avaliar o potencial de alguns resíduos agroindustriais (como casca de castanha do pará, semente de araquá e o cravo) na adsorção do corante catiônico azul de metileno. Para isso, foram realizados ensaios de adsorção utilizando 100 mL de solução de azul de metileno à 100 ppm e, utilizando 250 mg de cada amostra (adsorvente) em diferentes pHs. As amostras estudadas também foram caracterizadas por FTIR antes e após os experimentos de adsorção a fim de verificar o que acontecia no processo, se ele era físico ou químico. Os resultados foram analisados e foi possível perceber que a amostra de casca da castanha do pará se destacou, removendo 98% do corante no pH neutro. Além disso, pode-se afirmar que variando o pH entre 3 e 9, obteve-se uma capacidade de remoção entre 35,5 e 37,4 mg de corante / g de adsorvente. Além disso as outras amostras mostraram bons resultados uma vez que a % de remoção atingiu valores próximos a 70%.

Palavras-Chave: adsorventes, azul de metileno, resíduos agroindustriais, valorização

ABSTRACT

The dyes are widely used in industrial activities, but they are very harmful to effluents, as well as harmful to the population. Most of the time these dyes are difficult to remove. Taking this into consideration and the high cost of some types of wastewater treatment from industry, this article aims to evaluate the potential of some agro-industrial wastes (like as Brazil nut shell, arachá seeds and cloves) in the adsorption of the methylene blue cationic dye. For this, adsorption tests were performed using 100 mL of 100 ppm methylene blue solution and using 250 mg of each sample (adsorbent) at different pH's. In this study the samples were characterized by FTIR before and after the adsorption experiments in order to verify what happened in the process, if it was physical or chemical. The results were analyzed and it was possible to notice that the sample of the Brazil nut shell removed 98% of the dye at neutral pH. In addition, it can be stated that varying the pH between 3 and 9 has resulted in a removal capacity between 35.5 and 37.4 mg dye / g adsorbent. In addition the other samples showed good results since the % removal reached values close to 70%.

Keywords: adsorbents, methylene blue, agro-industrial wastes, appreciation

UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS COMO ADSORVENTE DE BAIXO CUSTO PARA REMOÇÃO DO AZUL DE METILENO

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos tempos, os problemas ambientais têm se tornado cada vez mais críticos e frequentes devido ao crescimento populacional e, conseqüentemente, o aumento das atividades industriais.

Se tratando de poluentes, os corantes consistem em uma das principais classes de substâncias responsáveis pelo desequilíbrio nos ecossistemas aquáticos, pois possuem uma estrutura aromática complexa, o que os tornam difíceis de serem degradados. (PARIDA *et al.*, 2010). Os corantes são substâncias com elevado potencial de aplicação nas mais diversas áreas, e são utilizados para colorir os produtos de industriais têxteis, de pedras preciosas, couro, papéis, plásticos e alimentos (AL-FAWWAZ; ABDULLAH, 2016). O azul de metileno é um corante catiônico bastante empregado. Essa molécula é bastante estudada uma vez que ela se apresenta como modelo já que as bandas de absorção de suas diferentes espécies (monômeros, dímeros, agregados e espécies protonadas) são bem conhecidas e aparecem em regiões distintas do espectro (NEUMANN, 2000).

Vários processos são estudados para remoção da quantidade de corantes em efluentes, como a coagulação-floculação, precipitação química, troca iônica, adsorção, filtração, oxidação avançada, foto-oxidação. Dentre esses, o método de adsorção se destaca devido sua facilidade de implementação e alta eficiência. A utilização de carvão ativado para este processo é um método bastante conhecido para a remoção de contaminantes, porém o alto custo do carvão restringe o seu uso. Desta forma, alternativas mais baratas e eficazes devem ser priorizadas (HSU, 2009).

A adsorção é um processo espontâneo que ocorre sempre que uma superfície de um sólido(adsorvente) é exposta a um gás ou a um líquido (adsorvato). Mais precisamente pode definir-se adsorção como o enriquecimento de um dado fluido, ou o aumento da densidade desse fluido na vizinhança da interface (ATIKNS, 2008).

Assim, o presente trabalho tem como objetivo analisar o potencial de adsorção de alguns resíduos agroindústrias, como a semente de araçá, casca de castanha do pará e o cravo, para a adsorção do corante catiônico azul de metileno, a fim de aliar o tratamento de efluentes líquidos com a gestão de resíduos sólidos de forma vantajosa tanto para o meio ambiente como para economia.

2. METODOLOGIA

2.1. PREPARAÇÃO DOS ADSORVENTES

Dentre as amostras utilizadas, a semente de araçá (amostra 1) e casca de castanha do pará (amostra 2) foram coletadas e separadas manualmente do bagaço, já o cravo (amostra 3) foi adquirido de forma comercial. As amostras foram, inicialmente, lavadas com água potável e secas a temperatura ambiente. Na sequência, as amostras foram moídas em um moinho de sapatas, secas em estufa de 2 a 3 horas, na temperatura de 80°C e peneiradas, a fim de se obter amostras com granulometria inferior a 710µm. As figuras 1, 2 e 3 mostram as amostras antes e depois do processo de moagem e secagem.

Figura 1: Imagem da semente de araçá (amostra 1) antes e depois da moagem e secagem.



Fonte: autores

Figura 2: Imagem da casca da castanha do pará (amostra 2) antes e depois da moagem e secagem.



Fonte: autores

Figura 3: Imagem do cravo (amostra 3) antes e depois da moagem e secagem.



Fonte: autores

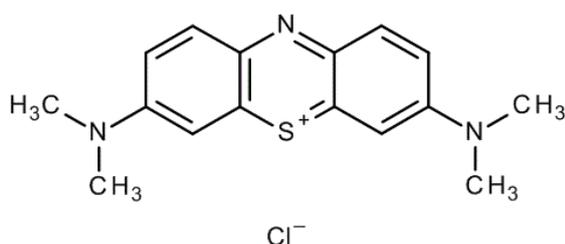
2.2. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

As amostras (semente de araçá, casca de castanha do pará e cravo) foram caracterizadas antes e depois do ensaio de adsorção. Para caracterizá-las, utilizou-se a análise de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) (Shimadzu, IR Prestige 21) pelo método de pastilha KBr com transmitância direta em uma faixa de leitura entre 400 e 4500 cm^{-1} .

2.3. CORANTE

O corante utilizado nos experimentos foi o azul de metileno. Ele é um composto aromático heterocíclico, solúvel em água, inodoro, possuindo massa molecular de 319,85 g mol^{-1} e com características catiônicas (Castro *et al.*, 2009), cuja estrutura molecular está representada na Figura 4. O corante foi obtido da empresa Neon Comercial Ltda (Suzano, SP, Brasil). As soluções de azul de metileno foram preparadas com água destilada, a fim de obter concentrações de 100 ppm.

Figura 4: Estrutura molecular do corante azul de metileno.



2.4. ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Inicialmente, foi realizada a preparação da solução de azul de metileno com concentração 100 ppm e foi realizada uma curva de calibração para o corante estudado. Realizou-se, ainda, uma investigação para verificar qual pH melhor adsorveria o azul de metileno; o pH para melhor adsorção foi verificado na faixa de pH de 3,0 a 9,0. O ajuste no pH foi feito pela adição de soluções hidróxido de sódio (0,1 M) e ácido sulfúrico (0,1 M). Os reagentes utilizados foram todos de grau analítico. Assim, para cada amostra realizou-se 3 ensaios de adsorção variando o pH em 3, 7 e 9, sendo o ensaio para solução neutra realizado em duplicata.

Iniciou-se os experimentos de adsorção colocando 100 mL de solução do corante catiônico azul de metileno e 250 mg de amostra em um béquer sob agitação vigorosa utilizando um agitador magnético a temperatura de 25°C. Durante o ensaio, foram retiradas alíquotas de 10 mL com intervalos de 15 minutos até que o equilíbrio fosse estabelecido. Para cada alíquota foi feita uma centrifugação com duração de 5 minutos, seguida de uma diluição. Após isso, mediu-se a absorvância em um espectrofotômetro no comprimento de onda máximo para o azul de metileno, com o valor de 668 nm.

A partir das leituras obtidas no referido equipamento, foram determinadas o percentual de remoção (R, %) e a capacidade de adsorção no tempo (qt, mg. g^{-1}), calculados através das equações (1) e (2).

$$R = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} 100(1)$$

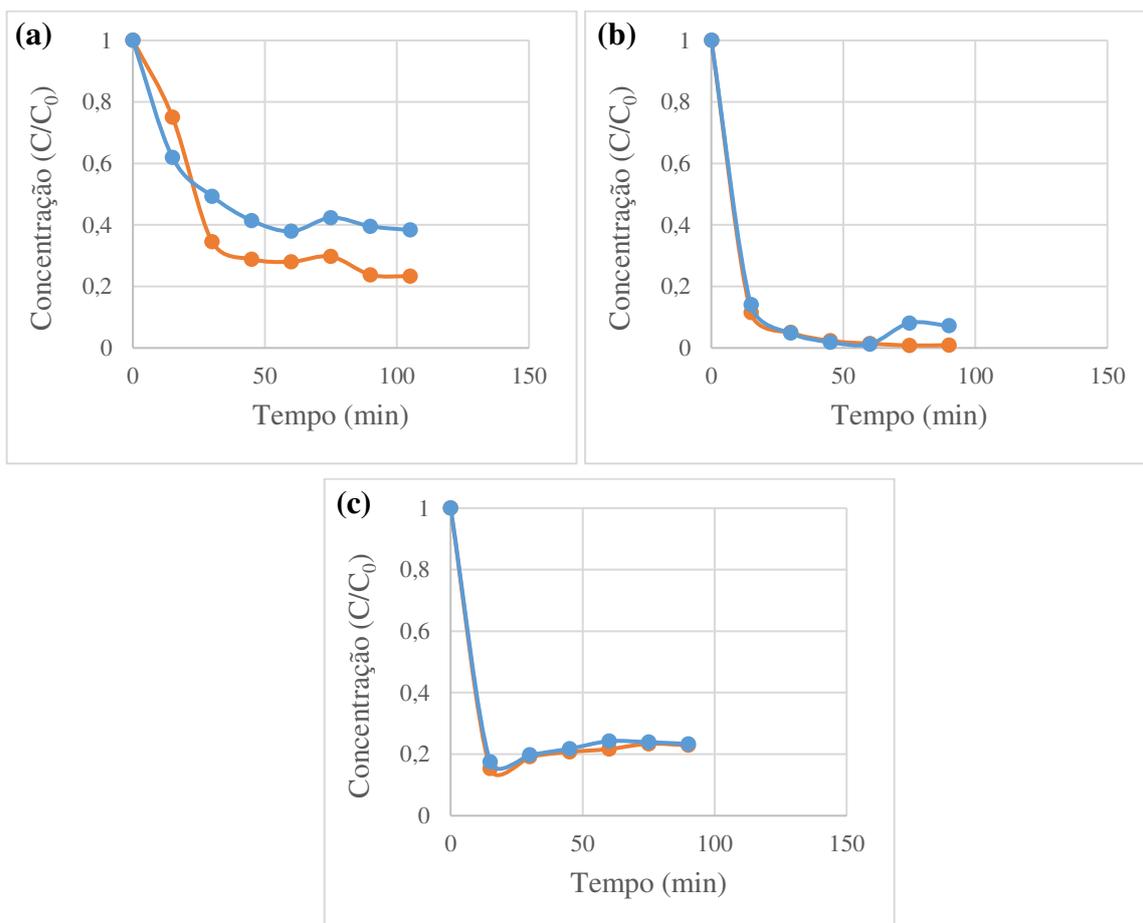
$$qt = \frac{(C_0 - C_t)}{m} V(2)$$

Onde C_0 e C_t (mg. L⁻¹) simbolizam as concentrações do corante no início e no tempo de coleta t , respectivamente, V (L) corresponde ao volume da solução e m (g) equivale a massa de adsorvente utilizada.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Inicialmente foram obtidos os resultados dos ensaios em duplicata, que foram realizados para cada uma das amostras no pH neutro (aproximadamente pH = 7). Foi observado que os ensaios tiveram uma boa reprodução, com desvios médios variando entre 6,3 e 1,9. Foi observado, ainda, o tempo de cada amostra para atingir o equilíbrio: a amostra 1 (semente de arará), amostra 2 (casca de castanha do pará) e a amostra 3 (cravo) atingiram o equilíbrio em um tempo de aproximadamente 40, 30 e 20 minutos, respectivamente, como mostra a Figura 5.

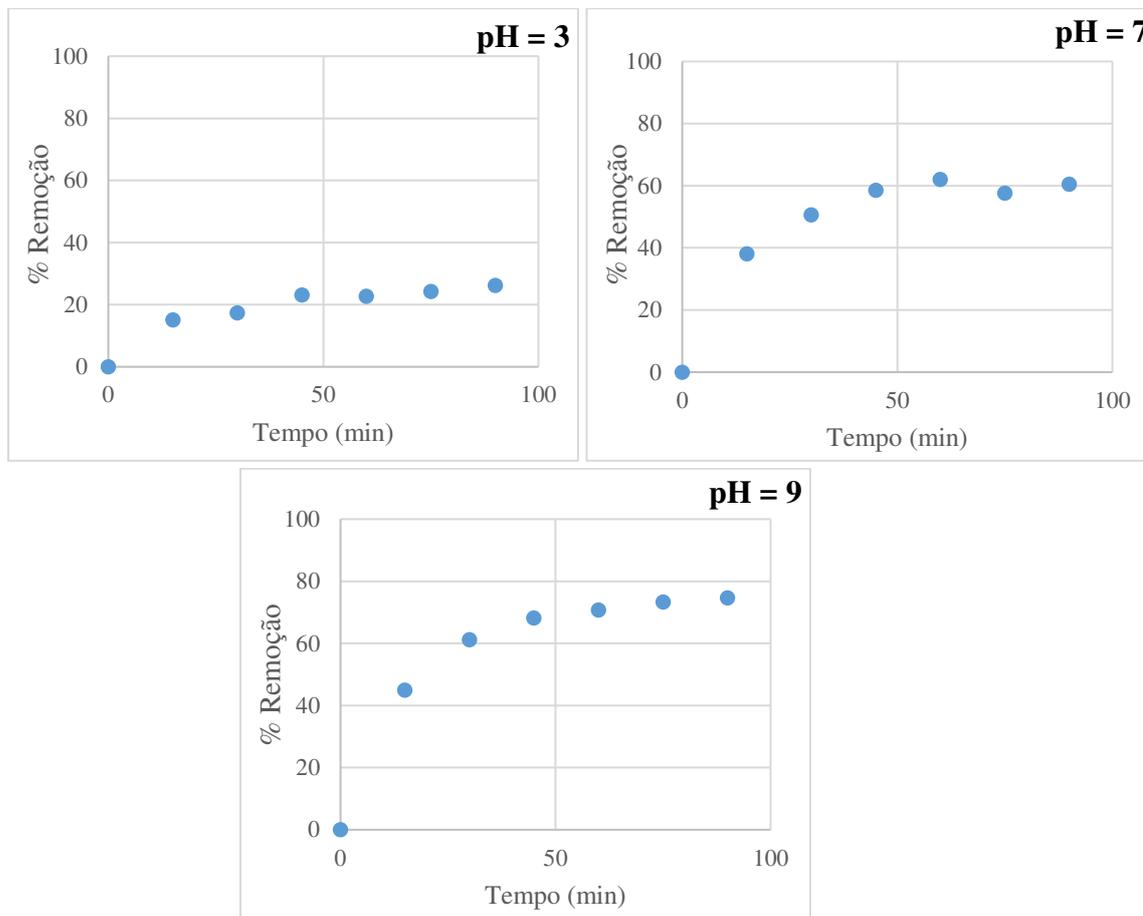
Figura 5: Processo de adsorção do corante azul de metileno no pH neutro. Onde (a) amostra 1 (b) amostra 2, (c) amostra 3.



Fonte: autores

Ainda foram avaliadas as influências do pH no processo de adsorção. O processo de adsorção das amostras 1, 2 e 3 estão representadas nas figuras 6, 7 e 8, respectivamente.

Figura 6: Influência do pH no processo de adsorção do corante azul de metileno sobre a amostra 1.

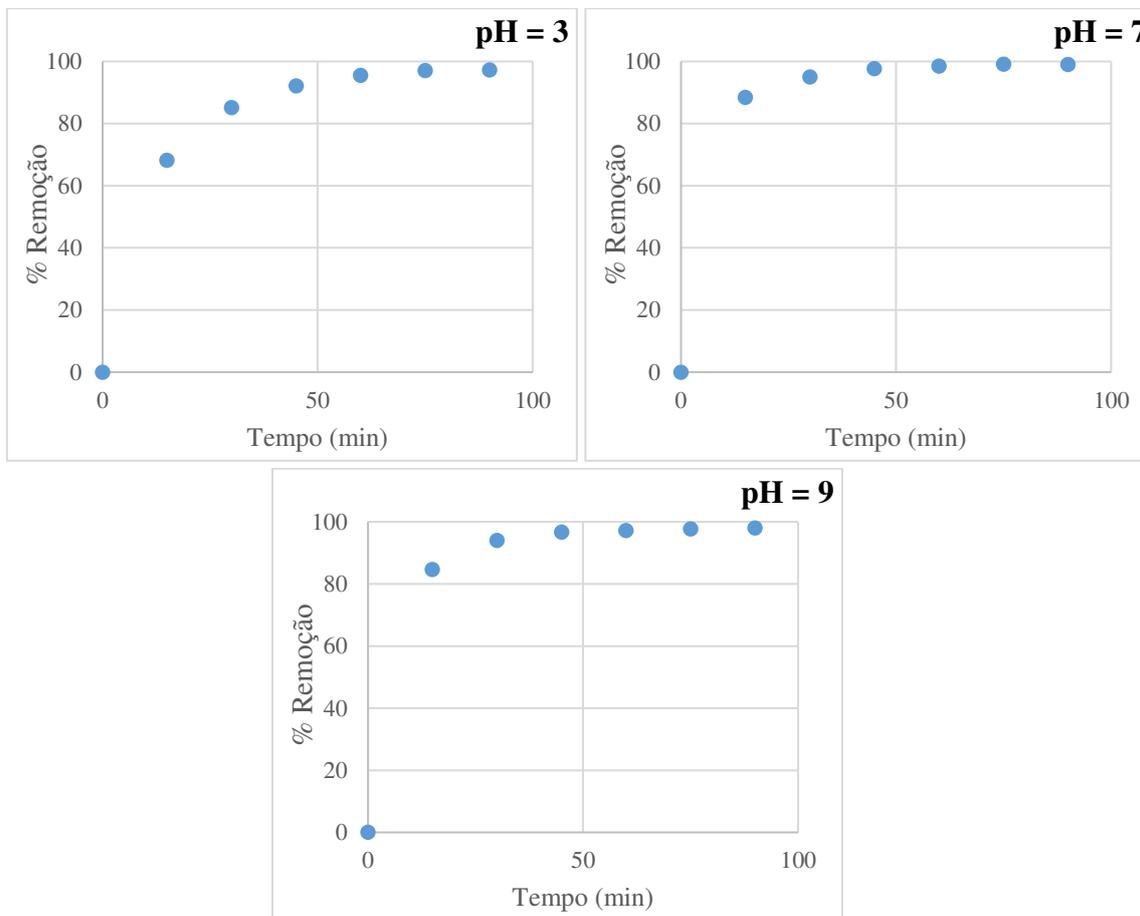


Fonte: autores

A partir da equação (1), foi possível calcular a porcentagem de remoção e construir os gráficos representados nas Figuras 6, 7 e 8. A influência do pH no processo de adsorção do corante azul de metileno sobre os adsorventes foi bem significativa conforme mostrado nas figuras acima.

Analisando os resultados de porcentagem de remoção, a amostra de semente de araçá removeu 74 % do corante azul de metileno no pH alcalino 9 e atingiu o equilíbrio em aproximadamente 45 minutos, enquanto que a amostra de cravo removeu 83,9 % do corante no pH ácido 3 e atingiu o equilíbrio nos primeiros 15 minutos, já a casca de castanha do pará removeu 98% no pH neutro e alcançou o equilíbrio em 15 minutos. Isso mostra que a casca da castanha do pará é um adsorvente com muito potencial, além de que o processo se torna mais simples, uma vez que não precisa de ajuste de pH. É preciso salientar que as outras amostras também se mostraram com bom potencial uma vez que a porcentagem de remoção atingiu valores próximos a 70%.

Figura 7: Influência do pH no processo de adsorção do corante azul de metileno sobre a amostra 2.



Fonte: autores

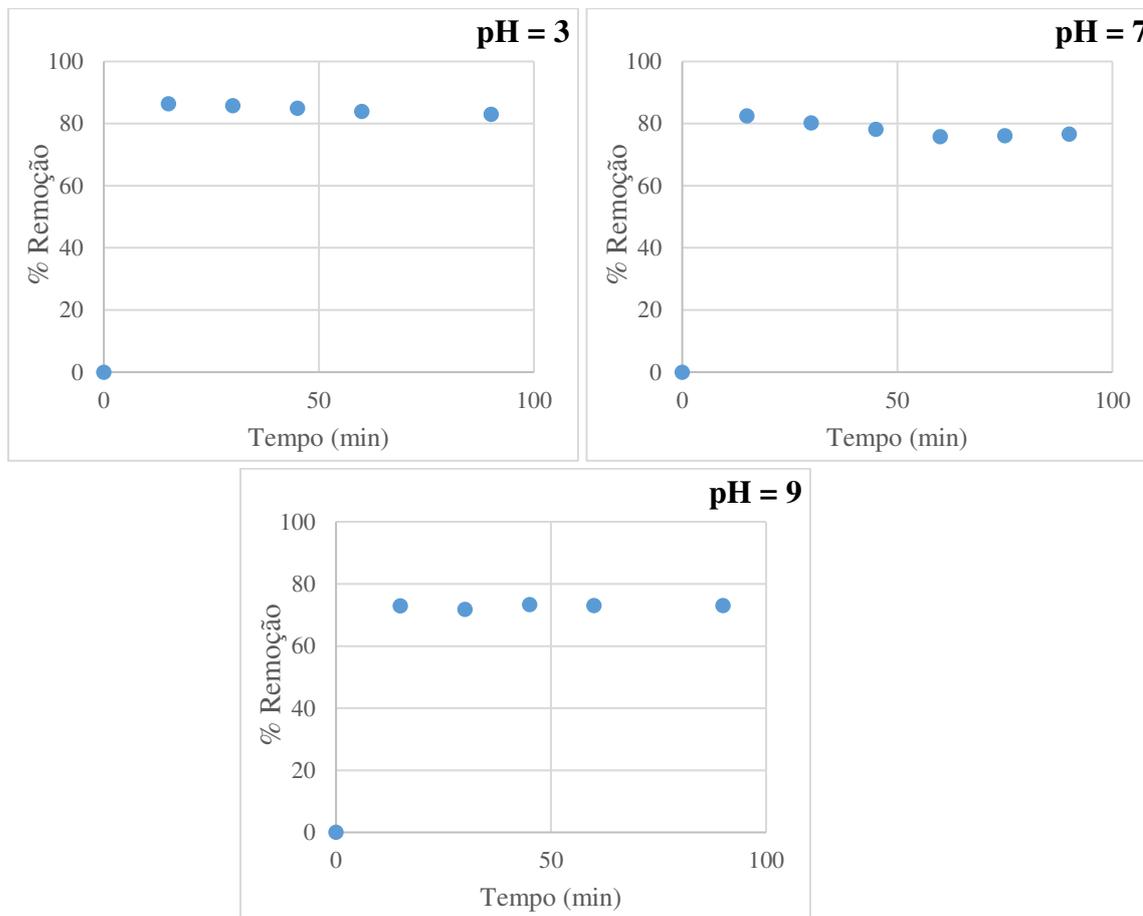
Utilizando a equação (2) calculou-se as capacidades de remoção (mg de corante/ g de adsorvente) de cada amostra avaliada durante o processo de adsorção. Os resultados obtidos estão representados na Tabela 1.

Tabela 1. Capacidade de remoção do corante catiônico azul de metileno (mg de corante/ g de adsorvente) na temperatura de 25°C pelas amostras avaliadas.

pH	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
3	11.66	38.75	36.81
7	25.05	36.73	39.00
9	26.35	35.61	29.24

Comparando os valores da capacidade de remoção das amostras estudadas com o carvão de baixo custo (varia de 20 a 100 mg de cor/g de adsorvente) utilizados em adsorção, percebe-se que os resíduos avaliados têm potencial para remoção do corante azul de metileno.

Figura 8: Influência do pH no processo de adsorção do corante azul de metileno sobre a amostra 3.

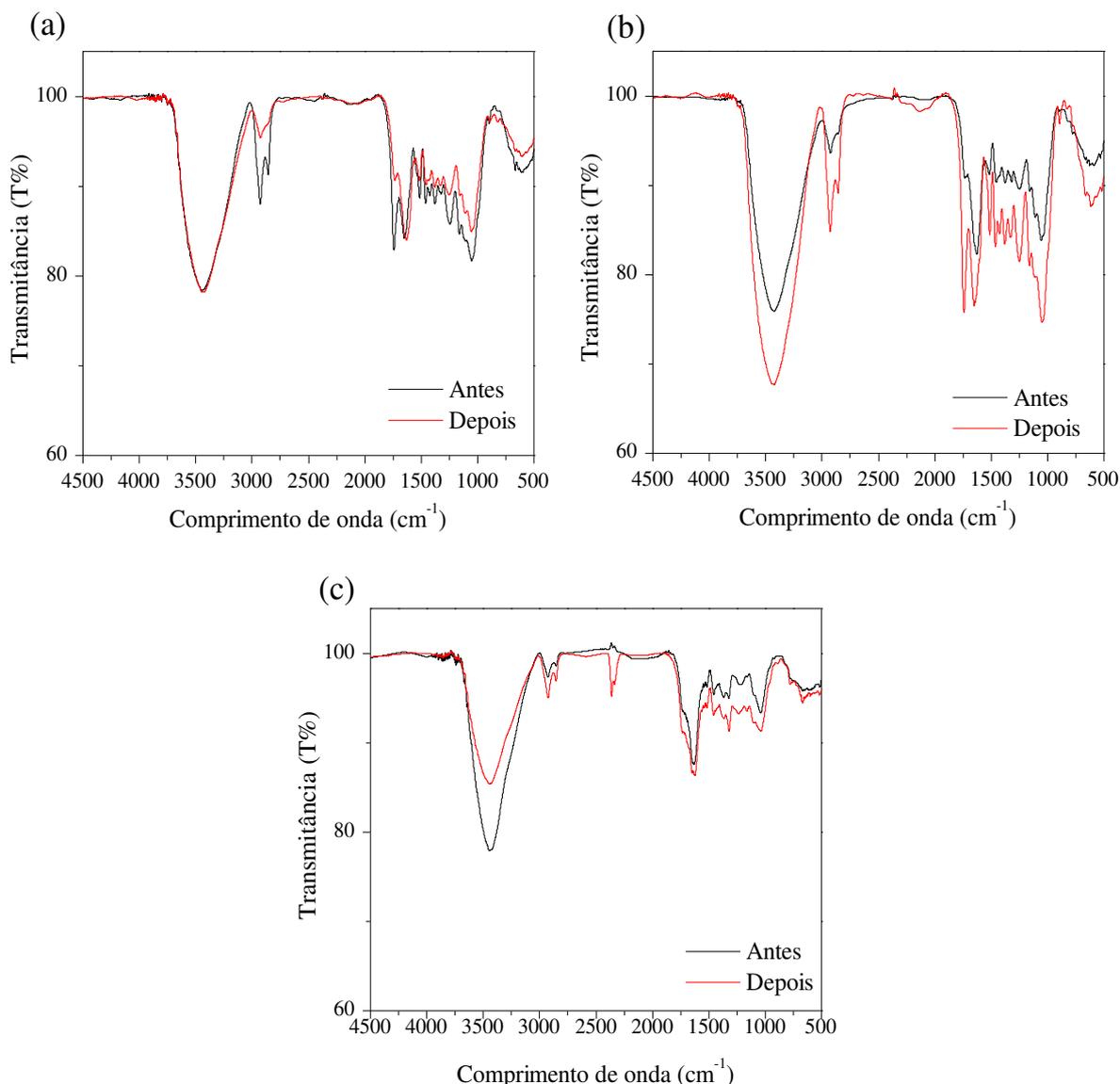


Fonte: autores

Como meio de caracterização, foi feita uma análise de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) antes e depois da adsorção das amostras em no pH neutro, conforme mostrado na Figura 9.

Os principais constituintes dos resíduos lignocelulósicos da agroindústria avaliados neste estudo são a lignina e a holocelulose (constituída pela celulose e hemicelulose) (BONELLI *et al*, 2001). A Figura 9 mostra o espectro de infravermelho, onde foi observado que todas as amostras apresentaram perfis muito semelhantes, este fato atribuído as suas composições serem muito parecidas. As bandas entre 3418 e 3422 cm^{-1} são referentes ao estiramento ou deformação axial da ligação O-H que podem ser atribuídas a água de constituição das amostras e também aos grupos hidroxil presentes na estrutura da celulose, hemicelulose e lignina (BISWAS *et al*, 2017). Já as bandas entre 2922 e 2929 cm^{-1} podem ser relacionadas a estiramento de ligações do tipo C-H de grupos alifáticos presentes na lignina (DING *et al*, 2012). Enquanto as bandas entre 1727 e 1734 são correlacionadas a vibração de grupamentos C=O que para a holocelulose tem sido atribuídos a ácidos carboxílicos e ésteres, para a lignina estes estiramentos tem sido associados a cetonas alifáticas e cetonas aromáticas substituídas, respectivamente (PAWLAK; PAWLAK, 1997),[3]. As bandas entre 1627 e 1651 são referentes ao estiramento C=O (não conjugado presente na lignina) [4]. As bandas entre 1242 e 1252 cm^{-1} podem ser atribuídos ao estiramento C-C, C-O, C=O presentes na lignina [5]. O estiramento C-O-C, aparece entre as bandas 1038 e 1056 cm^{-1} , e é devido à presença dos xilanos da hemicelulose (LUDUEÑA *et al*, 2013).

Figura 9: Espectros de infravermelho das amostras avaliadas antes e depois do processo de adsorção do corante azul de metileno, (a) amostra 1, (b) amostra 2 e (c) amostra 3.



Fonte: autores

O objetivo da análise antes e após o processo de adsorção foi verificar se haveria ligação entre as moléculas de corante e o adsorvente (os resíduos), podemos concluir até o momento que para a amostra 1 e amostra 3 não houve aumento na intensidade das bandas, já a amostra 2 apresentou um aumento significativo nas principais bandas, indicando que para amostra 2 houve processo de quimissorção, que deverá ser melhor investigado. Uma vez que a amostra 2 apresenta grupamentos carboxílicos. Dessa forma, a presença destes grupos pode favorecer a adsorção de corantes, principalmente os catiônicos.

4. CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi verificado o potencial dos resíduos agroindustriais, como a semente de araçá, casca da castanha do pará e cravo, na adsorção do corante azul de metileno. Todas as amostras tiveram resultados satisfatórios na remoção do corante catiônico usando 250 mg de

adsorvente, no pH aproximado de 7. Destacou-se a amostra de castanha do pará que teve como capacidade de adsorção valores entre 35,61 e 38,75 mg de corante/ g de adsorvente e a porcentagem removida foi de 98% no pH aproximado de 7. Essa amostra se torna ainda mais interessante por ter melhores resultados no pH neutro, assim não é necessário o ajuste do pH da solução. Vale ressaltar que as outras amostras também tiveram resultados significativos, alcançando 70% de porcentagem de remoção. Também se observou que o equilíbrio foi atingido em tempos inferiores a 60 min para todas as amostras avaliadas. É de grande utilidade o uso dos resíduos agroindustriais na adsorção, favorecendo, assim, a economia e o meio ambiente.

5. REFERÊNCIAS

AL-FAWWAZ, A. T.; ABDULLAH, M. Decolorization of Methylene Blue and Malachite Green by Immobilized *Desmodesmus* sp. Isolated from North Jordan, **International Journal of Environmental Science and Development**, v. 7, 2016.

ATKINS, P. W. **Físico-Química: fundamentos**, 8. Ed, LTC, 2008.

B. BISWAS, B.; PANDEY, N.; BISHT, Y.; R. SINGH, R.; KUMAR J.; BHASKAR, T. Pyrolysis of agricultural biomass residues: Comparative study of corn cob, wheat straw, rice straw and rice husk, **Bioresour Technol**, v. 237, 2017.

BONELLI, P.R.; DELLA ROCCA, P.A.; CERRELLA, E.G.; CUKIERMAN, A.L. Effect of pyrolysis temperature on composition, surface properties and thermal degradation rates of Brazil Nut shells. **Bioresource Technology**, v.76, 2001.

GONÇALVES, M.; CASTRO, C. S.; OLIVEIRA, L. C. A.; GUERREIRO, M. C.; Síntese e caracterização de nanopartículas de óxido de ferro suportadas em matriz carbonácea: Remoção do corante orgânico azul de metileno em água, **Química Nova**, v. 32, 2009.

DING, T. Y.; HII, S. L.; ONG, L. G. A. Comparison of pretreatment strategies for conversion of coconut husk fiber to fermentable sugars. **Bio Resources**, v. 7, 2012.

HSU, T.C. Experimental assessment of adsorption of Cu^{2+} and Ni^{2+} from aqueous solution by oyster shell powder. **Journal of Hazardous Materials**, 2009.

KUBO, J. H.; KADLA, J. F. Hydrogen bonding in lignin: a Fourier transform infrared model compound study. **Biomacromolecules**, v. 6, 2005.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências nos tratamentos de Efluentes Têxteis. **Química Nova**, v.25, 2002.

LUDUEÑA, L. N.; VECCHIO, A.; STEFANI, P. M.; ALVAREZ, V. A.; Extraction of Cellulose Nano whiskers from Natural Fibers and Agricultural Byproducts. **Fibers and Polymers**, v.14, 2013.

NEUMANN, M. G; GESSNER, F; CIONE A. P. P; SARTORI, A. R.; CAVALHEIRO, S. C. Interações entre corantes e argilas em suspensão aquosa. **Química Nova**, v.23, 2000.

PARIDA, K. M.; SAHU, S.; REDDY, K. H; SAHOO, P. C., A Kinetic, Thermodynamic, and Mechanistic Approach toward Adsorption of Methylene Blue over Water-Washed Manganese Nodule Leached Residues. **Ind& Eng. Chem**, 2010.

PAWLAK Z.; PAWLAK, A. S. A review of infrared spectra from wood and wood components following treatment with liquid ammonia and solvated electrons in liquid ammonia. **Applied Spectroscopy Reviews**, 1997.

SUDIYAMI, Y.; TSUJIYAMA, S.; IMAMURA, Y.; TAKAHASHI, M.; MINATO, K.; KAJITA, Y.; Chemical characteristics of surfaces of hardwood and softwood deteriorated by weathering, **J. Wood Sci**, v. 45, 1999.