

UTILIZAÇÃO DE RESÍDUO DA CASCA DE MARACUJÁ COMO ADSORVENTE DE BAIXO CUSTO PARA CORANTES AZO - EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA PECTINA E SUA INFLUÊNCIA NO PROCESSO DE ADSORÇÃO

Larissa da Cunha Ramalho¹; Suzana Modesto Oliveira Brito²

1. Bolsista PIBIC/CNPq, Graduanda em Ciências Farmacêuticas, Universidade Estadual de Feira de Santana, e-mail:

ramalho.farma@gmail.com

2. Orientadora, Departamento de Exatas, Universidade Estadual de Feira de Santana., e-mail: smobrito@uefs.br

PALAVRAS-CHAVE: adsorção, corantes AZO, casca de maracujá.

INTRODUÇÃO

O crescente desenvolvimento industrial e populacional observado nas últimas décadas vem prejudicando os ecossistemas aquáticos. Por este motivo, a legislação governamental vem se tornando mais rigorosa na tentativa de que as indústrias atendam aos padrões ambientais requeridos, gerando efluentes aceitáveis ao preconizado nas legislações vigentes, como a Resolução nº 357/05 do Congresso Nacional de Meio Ambiente (CONAMA). Entretanto, muitas indústrias que utilizam corantes para a fabricação de certos produtos ainda apresentam obstáculos para cumprir às determinações legais, uma vez que, os corantes utilizados pelas mesmas, são resistentes a tratamentos e à degradação biológica e, por isso, configuram-se como poluentes aquáticos em potencial (BRITO, 2010). A maior preocupação está relacionada com a utilização de corantes AZO, os quais possuem caráter carcinogênico e mutagênico, bem como elevada resistência à degradação natural (GONÇALVES, 1999). Nessa conjuntura, vem sendo estudados mecanismos de purificação de efluentes, sendo a adsorção um dos métodos mais amplamente utilizados devido à sua capacidade de remover diversos tipos substâncias (MENEZES, 2009). No entanto, esse processo ainda é oneroso, tornando o seu uso para purificação de água pouco viável. Neste âmbito, a presente pesquisa testou os resíduos da casca de maracujá (RCM) como adsorvente de baixo custo, visando melhorar o acesso das indústrias aos processos de tratamento de resíduos. Contudo, sabe-se que, quando em agitação com a solução colorida, os RCM liberam para o meio substâncias pécnicas que interferem na adequada interpretação dos resultados e na avaliação da viabilidade do uso da casca de maracujá como adsorvente (RAMALHO; BRITO, 2012). Assim sendo, com a finalidade de entender tal fenômeno, objetivou-se neste trabalho extrair a pectina por meio de soluções ácidas e básicas e, após o tratamento, foram realizados testes a fim de compreender o real comportamento dos resíduos da casca de maracujá no processo de adsorção.

METODOLOGIA

Os RCM obtidos a partir da polpa da fruta do maracujá (*Passiflora edulis*) foram secas em estufa Nova Ética 420D, triturada em um moinho de facas tipo Willye, peneiradas e lavadas com água deionizada. Após nova secagem, o material foi igualmente triturado e parcialmente carbonizado em estufa por um período de 24 horas a 150°C. Para o pré-tratamento, parte do material foi colocado sob agitação em solução de ácido nítrico 0,1M (amostra 1) e a outra parte em solução básica de hidróxido de sódio 0,1M (amostra 2) na proporção de 5g de amostra para 100mL de solução durante 80 minutos a 100°C, conforme realizador por Marcon (2004). Por fim, as amostras foram secadas em estufa e peneiradas para obtenção de partículas com granulometrias conhecidas: >0,25mm (granulometria 1) e <0,45mm (granulometria 2).

As soluções dos corantes Alaranjado de Metila (AM) e Negro de Eriocromo (NE) foram preparadas em concentrações entre 100 e 1000mg/L as quais foram usadas para realizar

os estudos cinéticos. A fim de analisar a viabilidade da adsorção, retirou-se 10mL de cada uma das soluções as quais foram colocadas em contato com 1g do adsorvente (em granulometria $>0,25\text{mm}$) sob agitação por tempos determinados (1, 2, 4, 6, 8 e 24 horas) à temperatura ambiente. Para a realização dos estudos termodinâmicos, as amostras foram colocadas em contato com adsorvente durante 4h nas temperaturas de 40, 50 e 60°C. Após a agitação, a absorbância das soluções foi aferida em um espectrofotômetro a 462 e 545 nm para AM e NE, respectivamente e, através dos devidos cálculos foi possível avaliar as concentrações das soluções depois das agitações. O tempo máximo de contato (equilíbrio) foi estabelecido em testes apropriados e para as isotermas foi tomado o tempo de 240 minutos. Foram feitas as linearizações de cada isoterma de acordo com os modelos de Langmuir e Freundlich, e o estudo cinético do sistema foi realizado através dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

O procedimento empregado para investigar variações no pH foi o mesmo realizado por Al-Degs *et al* (2000), colocando-se 0,1 g de cada amostra em agitação com água deionizada durante 3 horas e este pH foi aferido em um potenciômetro MARTE MB-10 com eletrodo de vidro. Os estudos de acidez superficial também foram realizados de acordo com Al-Degs *et al* (2000). Para tanto, colocou-se 0,1g de de cada amostra em agitação com 10mL de solução hidróxido de sódio $0,01\text{ mol L}^{-1}$ durante 3h à temperatura ambiente e, após agitação, a solução foi titulada com HCl $0,01\text{ mol L}^{-1}$. O teste de basicidade superficial foi realizado de modo semelhante.

O ponto de carga zero (PZC) dos RCM foi determinado através do método de adição de sólido, como descrito por Vieira *et al* (2009). Desta forma, 11 recipientes contendo soluções de pH na faixa de 2-12 (pH_0) e 0,1g dos amostras foram colocadas em agitação durante 24h à temperatura ambiente e o pH final foi aferido.

ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

O pH da suspensão aquosa da amostra 1 dos RCM após 3 horas não pôde ser determinado, uma vez que esta amostra não atingiu o ponto de $\text{pH} = 0$ durante o teste para avaliação das propriedades ácido-base da superfície do adsorvente utilizado. Além disso, verifica-se que o pH final da solução diminuiu em relação ao pH inicial, o que indica que houve liberação de cargas positivas para a solução que, por consequência, se tornou mais ácida. Podemos sugerir que a superfície dos RCM tratados com HNO_3 em meio aquoso é negativa em toda faixa de pH estudada, e não existe um valor de pH onde ocorra mudança de carga da superfície (Figura 1). Em contrapartida, o pH_{PZC} dos RCM tratados com NaOH foi determinado como sendo 9,9 (Figura 24). Portanto, em $\text{pH} > 9,9$, a superfície dos RCM passa a ser carregada negativamente e a adsorção íons positivos é favorável, enquanto que em $\text{pH} < 9,9$ a superfície do HTC torna-se positivamente carregada favorecendo a adsorção de espécies negativas.

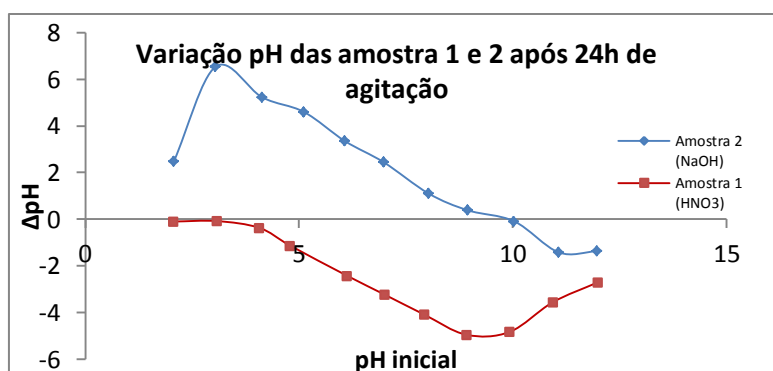


Figura 1. Ponto de carga zero (PZC) dos RCM tratados com HNO_3 (amostra 1) e com NaOH (amostra 2)

Ao se estudar o efeito da temperatura na adsorção, na faixa de 313-333 K (40-60°C), observou-se que a adsorção do AM sob a amostra 1 dos RCM é espontânea, exotérmica e envolve aumento da entropia. De modo diferente, utilizando-se a amostra 2, o processo ocorre de maneira endotérmica e com diminuição da entropia, assim como encontrado para o NE sob as amostras 1 e 2. Em contrapartida, para este último o processo não é espontâneo.

A adsorção do AM e NE foi estudada em função do tempo de contato para determinar o tempo máximo requerido para adsorção. Os gráficos para AM e NE sob agitação com a amostra 1 e 2 são mostrados nas Figuras 2 e 2, respectivamente.

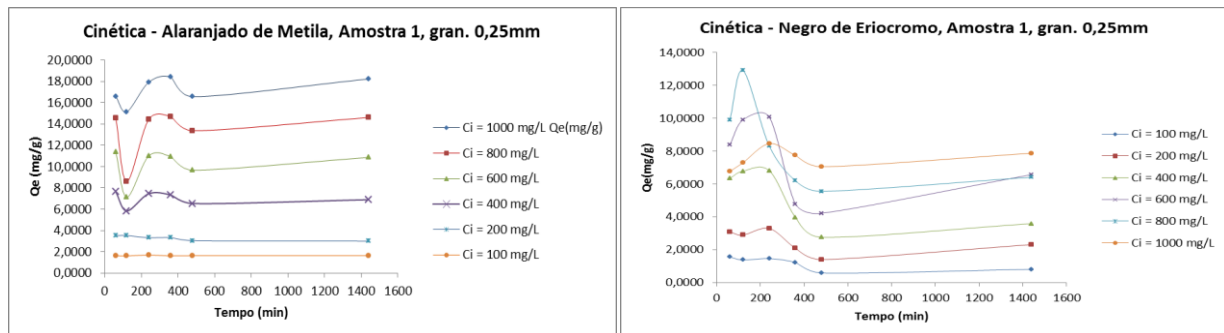


Figura 2. Efeito do tempo de contato na absorção do AM e NE sobre o RCM (amostra 1) à temperatura ambiente.

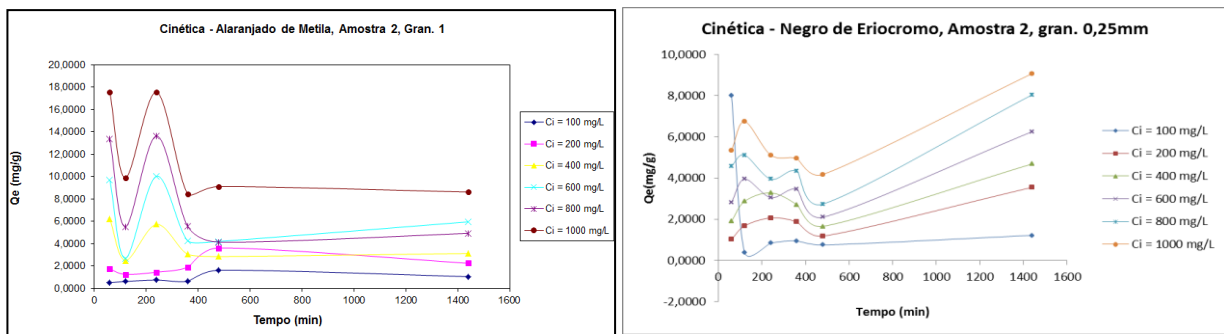


Figura 3. Efeito do tempo de contato na absorção do AM e NE sobre o RCM (amostra 2) à temperatura ambiente.

Os resultados mostram que a adsorção ocorre de forma mais rápida nos estágios iniciais do processo, passando a ser mais lenta na faixa próxima ao equilíbrio (Figuras 2 e 3).

Os dados da cinética de adsorção dos corantes testados sobre os RCM foram ajustados pelos modelos de Lagergren na equação de primeira ordem. Contudo, os resultados encontrados para ambos os corantes sob agitação com ambas as amostras sugeriram que os dados não correspondem a uma cinética de adsorção de primeira ordem. Nesse sentido, os dados foram tratados através da equação de pseudo-segunda ordem, que apresentou um coeficiente de correlação de 0,9980 e 0,9653 para o AM com as amostras 1 e 2, respectivamente, e de 0,9674 e 0,7291 para o NE com as respectivas amostras.

Neste trabalho foi usada a forma linearizada proposta por Ho *et al* (2001), dada por:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t$$

Onde Q_e e Q_t são adsorção de equilíbrio (mg g^{-1}) e adsorção com tempo t (min) e K_2 é a taxa constante de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

Através das equações das linearizações das isotermas, foi possível calcular a quantidade máxima de adsorção para cada sistema (Q_{max}), as quais são mostradas na tabela a seguir:

Tabela 1 – Quantidade máxima adsorvida (Q_{max}) para cada amostra e corantes utilizados:

Corantes	Alaranjado de Metila (AM)		Negro de Eriocromo (NE)	
Amostras*	I	II	I	II
Q _{max} (mg/g)	40,0	5,75	9,54	25,44

*Amostra I correspondente ao tratamento do adsorvente com HNO₃; Amostra II correspondente ao tratamento do adsorvente com NaOH.

CONCLUSÃO

Os resultados deste estudo demonstraram que a casca de maracujá pode ser utilizada como adsorvente para a purificação de água contaminada com substâncias coloridas de natureza ácida, porém são necessários estudos aprofundados acerca das suas características químicas e estruturais para elucidar melhor o mecanismo de adsorção. Para os corantes estudados, ambas as amostras seguiram o modelo de cinética de pseudo-segunda ordem e que a adsorção do AM é favorável com o uso da amostra tratada com HNO₃, diferentemente do encontrado para o NE, onde uma possível oxidação deste corante esteja interferindo na correta análise deste resultado, o que demanda a realização de estudos a cerca deste fenômeno.

Através do pH_{PZC} verificou-se que a concentração do AM diminui com o aumento do pH, porém o mesmo não ocorre com o NE, o que sustenta ainda mais a ocorrência de oxidação e não de adsorção, levando à necessidade de estudos que comprovem tal hipótese.

Os estudos termodinâmicos mostram que, em condições experimentais, a adsorção do AM sob os RCM é espontânea, contudo, empregando-se a amostra 1 o processo é exotérmico e envolve aumento da entropia. De modo diferente, utilizando-se a amostra 2, o processo ocorre de maneira endotérmica e com diminuição da entropia, assim como encontrado para o NE sob as amostras 1 e 2. Em contrapartida, para este último o processo não é espontâneo. Os RCM utilizados neste trabalho configuram-se como um adsorvente promissor para serem utilizados na remoção de azo-compostos de natureza ácida presentes em efluentes industriais. Além disso, trata-se de uma matéria-prima barata (pois é resíduo) encontrada em grandes quantidades e que ainda não é destinada para ser utilizada em outras áreas.

REFERÊNCIAS

- AL-DEGS, Y. *et al.* 2000. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent, **Water Res.** 34, 927–935.
- BRITO, Suzana M. O. 2010. **Adsorventes de baixo custo para tratamento de efluentes coloridos**. Feira de Santana. Monografia para progressão na carreira. UEFS, 2010.
- CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente). Resolução nº 357 de 17 de Março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasília, DF: CONAMA, 2005
- GONÇALVES, M.S.T. *et al.* Photochemical treatment of solutions of azo dyes containing TiO₂. *Chemosphere*, v. 39, n.5, 1999, p. 781-786.
- MARCON, M.V. 2004. Extração e caracterização de pectinas obtidas de farinha de bagaço de maçã. Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia – UEPG, 2004.
- MENEZES, M. L. Remoção do corante reativo azul 5g a partir de soluções aquosas utilizando o bagaço do maracujá amarelo como adsorvente. 2010. 134 f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento de Processos) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná, 2010.
- RAMALHO, L. C; BRITO, S. M. O. Utilização de resíduo da casca de maracujá como adsorvente de baixo custo para corantes AZO. In: XVI Seminário de Iniciação Científica da UEFS: sustentabilidade. Feira de Santana: Universidade Estadual de Feira de Santana, v. XVI, 2012.
- VIEIRA, A.P. *et al.* 2009. Kinetics and thermodynamics of textile dye adsorption from aqueous solutions using babassu coconut mesocarp, **J. Hazard. Mater.** 166, 1272–127.