

ESTUDO DA CAPACIDADE DE REMOÇÃO DO AZUL DE METILENO PELA FIBRA DA PALMA FORRAGEIRA (*Opuntia Cochenillifera*)

José Jackson Soares de Melo ¹
Djeson Mateus Alves da Costa ²

RESUMO

A contaminação dos recursos naturais, necessários a sobrevivência dos seres humano e animal, como decorrência das atividades domésticas, hospitalares, agrícolas e industriais tem aportado grande atenção dos pesquisadores nas últimas décadas. Neste contexto, este trabalho teve como objetivos determinar o ponto de carga zero (pH_{PCZ}) e a taxa de adsorção das fibras da palma forrageira *in natura* e modificada com NaOH 0,10 M. Os resultados indicaram que o tratamento aplicado às fibras reduziu o valor do pH_{PCZ} (de $6,72 \pm 0,21$ para $5,18 \pm 0,06$) e da taxa de adsorção do Azul de metileno por essa biomassa (de $91,99 \pm 0,02$ % para $90,18 \pm 0,12$ %).

Palavras-chave: Adsorção, Azul de metileno, Ponto de carga zero, Palma forrageira.

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos o número de indústrias tem aumentado bastante e com esse grande crescimento vieram também alguns prejuízos para o meio ambiente, um deles é a contaminação dos reservatórios hídricos. Um dos ramos industriais mais poluidores é aquele ligado às indústrias têxteis, devido principalmente a utilização de uma enorme quantidade de corantes e, conseqüentemente, por descartá-los no meio ambiente sem antes fazer um tratamento adequado. Os efluentes oriundos dessas indústrias são muitos volumosos e ricos em matéria orgânica, representando alto risco à saúde quando jogados nos aportes hídricos (COSTA,2018).

Estudos mostram que nas indústrias têxteis há uma perda por volta de 30% dos corantes utilizado durante o processo de produção. Segundo Banat *et al* (1996) quando estes corantes são liberados no meio ambiente, sem nenhum tratamento prévio, eles podem permanecer em contato durante até 50 anos, prejudicando a natureza em seu entorno.

Um corante muito aplicado na indústria têxtil é o azul de metileno, o qual apresenta características catiônicas, com fórmula molecular $C_{16}H_{18}N_3S$ e massa molar de 319,85 g/mol,

¹ Graduando do Curso de Tecnologia em Processos Químicos do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte. E-mail: jacksonmelo1855@gmail.com; ² Professor do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte. E-mail: djeson.mateus@ifrn.edu.br.

sendo que sua melhor absorvância ocorre em comprimento de onda de 665 nm. (FREITAG.2013).

Uma das técnicas mais utilizadas na remoção e/ou imobilização de corantes em efluentes industriais é a adsorção. Ela vem apresentando ótimos resultados, com a particularidade de ser de baixo custo e, em alguns casos, utiliza matéria-prima renovável, como as fibras vegetais *in natura* e modificada quimicamente.

Muitas dessas matérias-primas possuem sítios ativos, na forma catiônica ou aniônica, favorecendo a adsorção de ânions e cátions, respectivamente, ao entrarem em contato com a sua superfície. Todavia, elas podem ser modificadas quimicamente, aumentando seu poder adsorvivo, a depender do adsorvato presente no efluente que se deseja tratar. Neste processo é possível se retirar ou adicionar grupos funcionais às fibras vegetais, melhorando sua capacidade como adsorvente.

Com o emprego da adsorção é possível imobilizar o agente poluente (adsorvato) tornando-o inerte. Para que isso ocorra é necessário que se conheça as propriedades de superfície do material adsorvente. A determinação do ponto de carga zero (PCZ), que indica o valor de pH em que a superfície do adsorvente torna-se neutra (NASCIMENTO *et al*, 2014), é de extrema importância para a escolha do material para a ser aplicado para a remoção do agente poluente de um efluente (VAGHETTI, 2009).

A palma forrageira é uma espécie vegetal que se adaptou bem às condições de água, solo e clima da região do semi-árido brasileiro. Contudo, sua alta produtividade, podendo alcançar até 400 toneladas/hectare, e seu baixo valor financeiro agregado não tem motivado seu cultivo em alguns rincões dessa região (EMBRAPA, 2015). Praticamente, quase toda sua produção é utilizada como ração animais, merecendo que novas pesquisas possam criar alternativas mais lucrativas para sua utilização.

Este trabalho teve como objetivo caracterizar a fibra da palma forrageira como adsorvente, determinando seu ponto de carga zero (pH_{pcz}) e ressaltando sua capacidade de remoção de azul de metileno, sendo esta utilizada no estado *in natura* e quimicamente modificada.

METODOLOGIA

● **Obtenção da fibra da Palma forrageira**

A palma foi inicialmente lavada em água corrente para limpeza e remoção de resíduos sólidos indesejáveis. Logo após, foi cortada em fatias com dimensões de aproximadamente 2,0 cm x 2,0 cm e colocadas de molho em água deionizada, a temperatura ambiente (25°C), por 30

minutos. Em seguida, procedeu-se a secagem do material em estufa com circulação de ar, a 60°C, durante 48 h. A biomassa seca foi triturada em moinho de facas e tamisadas, obtendo-se um pó com granulometria homogênea inferior a 425 nm.

- **Modificação química das fibras**

Para a modificação química foram pesadas 32 g de fibras da palma, em seguida adicionadas sob agitação, a 1,6 L de solução de hidróxido de sódio (NaOH) a 0,1 M, permanecendo nesta por 2 horas. Logo após, foram separadas as fases sólida-líquida por meio de centrifugação, a 3600 rpm, durante 5 minutos. Em seguida, adicionou-se às fibras 0,4 L de solução de ácido cítrico (C₆H₈O₇) a 0,1 M e colocou-se o sistema em agitação, por 2 horas, a temperatura ambiente (25 °C). Ao término dessa operação, procedeu-se a neutralização do meio por meio da lavagem das fibras com água destilada. Finalmente, fez-se a separação das fibras da porção fluida por centrifugação e, depois, sua secagem em estufa, a 60 °C, durante 48 horas.

- **Determinação do ponto de carga zero**

Na preparação das soluções à diferentes concentrações hidrogeno-iônica, pH variando de 1,0 a 12,0, foram utilizadas água destilada e soluções aquosas de ácido clorídrico (HCl) e de hidróxido de sódio (NaOH). Com auxílio de um pHmetro de bancada foi medido o pH das soluções preparadas. O ajuste da acidez/basicidade das soluções com pH < 7 foi feito a partir de diluições de HCl 0,10 mol/L; as de pH > 7 a partir de diluições de NaOH 0,10 mol/L. As medidas do pH inicial e final foram feitas com as soluções em agitação constante, utilizando um agitador magnético. Para a determinação do pH_{PCZ} utilizou-se a técnica dos 11 pontos ((REGALBUTO; ROBLES, 2004)), com algumas adaptações. As fibras *in natura* da palma (50 mg) foram pesadas em balança analítica e colocado em contato com 50 mL de cada solução aquosa preparada, num erlenmeyer com capacidade de 125 mL, perfazendo um total de 12 soluções a diferentes pH's (1,0 a 12,0). Todos os experimentos foram feitos em triplicata. Após colocação da mistura nos erlenmeyer, estes foram lacrados com papel filme e transferidos para mesa agitadora, onde permaneceu, por 24h, sob agitação à 100 rpm e a 25°C. Após 24 h de equilíbrio entre as fases sólida-líquida, as soluções foram filtradas e novamente feitas as análises para determinações dos pH's finais. O valor do pH_{PCZ} foi calculado pela média dos pontos em que o pH final foi praticamente constante.

- **Ensaio de adsorção**

As soluções com o corante foram preparadas a partir da diluição de uma solução estoque de azul de metileno, C₁₆H₁₈ClN₃S, cuja concentração inicial era de 50 mg/L e pH próximo da

neutralidade ($\text{pH} \approx 7,0$). Ao final obteve-se 06 (seis) soluções com concentrações de $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$ iguais a 5, 10, 20, 30, 40 e 50 mg/L. Nesta etapa foi medida 50 mL de cada solução e transferida para erlenmeyer de 125 mL de capacidade, no qual já se encontrava 50 mg da fibra modificada. Os ensaios foram realizados em triplicatas, sendo os Erlenmeyer colocados em uma mesa agitadora durante 24 horas, a 100 rpm e temperatura de 25 °C. Logo após, realizou-se a separação das fibras da solução contendo o corante e mediu-se a concentração final do azul de metileno nos filtrados, por meio de um espectrofotômetro UV/vis

DESENVOLVIMENTO

- **Adsorção**

Para a descontaminação do meio ambiente são utilizadas algumas técnicas alternativas uma delas é a de adsorção. Esta técnica pode ser definida como o acúmulo de um determinado material, que poder ser um corante ou um metal, na área de interação entre a superfície sólida e a solução adjacente. Com isso, a espécie que é adsorvida é chamada de adsorvato e o material onde acontece a adsorção é denominada como adsorvente. (GUSMÃO K., 2011)

O estudo sobre o fenômeno da adsorção começou por volta do século XVIII e desde então vem ganhando aplicações em indústrias como tratamentos de efluentes. Essa técnica se baseia na transferência de massa de um fluido para um sólido em contato. Contudo, essa técnica não destrói contaminantes, ela apenas modifica-os quimicamente tornando-os produtos inertes (ORTIZ, 2000).

A adsorção é uma técnica específica onde nem todas as superfícies que são sólidas contém um sítio ativo capaz de adsorver quimicamente e, deve-se lembrar, que nem todas as moléculas que estão presentes no fluido podem ser adsorvidas, mas somente as moléculas que possui a capacidade de se conectar a um sítio ativo do material adsorvente (NASCIMENTO *et al*, 2014).

O método de Adsorção tem como vantagem sobre outros meios o baixo consumo de energia, a possibilidade de separação de misturas com azeotropia e a não necessidade de uso de outros produtos para ajudar a separação, além de outras características esse método representa menos custos para a indústria. A adsorção também é uma das principais etapas na catálise heterogênea, pois é através da formação de novas estruturas, resultante da adsorção das moléculas, que ocorrem modificação nos mecanismos de reação. (GUELF; CHEER, 2007).

Na técnica de adsorção tem alguns fatores que podem interferir a eficiência do material adsorvente entre esses fatores podemos citar, temperatura, velocidade, agitação e pH da solução (SCHIMMEL, 2008).

- **Ponto de carga zero pH_{PCZ}**

Antes da aplicação dessa técnica é necessário se verificar algumas condições/fatores que poderão favorecerem ou não o seu resultado. Algumas dessas condições como temperatura, cinética de adsorção, pH da solução e equilíbrio de cargas elétricas dos materiais adsorventes, são de grande importância. A predominância de cargas na superfície do material adsorvente interferirá diretamente na eficiência do processo de adsorção. Para poder identificar o quanto a superfície do material adsorvente esta eletricamente desestabilizada é necessária se determinar o ponto de carga zero (pH_{PCZ}), onde vai ser identificado o valor do pH em que a superfície do material adsorvente apontara um equilíbrio entre as cargas positiva e negativa, ou seja, carga nula (COSTA; MELO, 2018).

Para valores de pH abaixo do ponto de carga zero, o material terá um comportamento de cargas superficiais carregadas positivamente, favorecendo a adsorção de ânions; e, para valores de pH acima do pH_{PCZ} a superfície do material terá cargas negativas, que tendera a adsorver cátions (NASCIMENTO *et al*, 2014).

Com este parâmetro identificado pode-se avaliar a carga na superfície do material adsorvente em relação com o pH e, com esta característica, avaliar porque dependendo do pH da solução a adsorção ocorre de maneira mais eficiente do que em outro (Silva *et al.*, 2010).

- **Corantes**

No decorrer dos anos foram descobertos uma grande variedade de corantes, sendo o primeiro deles o negro de fumo. Hoje em dia existem aproximadamente 10 mil tipos de corantes com os mais diversos meios de aplicação em áreas alternadas, umas dessas aplicações é na indústria química. Um desses corantes é o azul de metileno, que é um composto aromático heterocíclico, sólido, verde escuro, solúvel em água e inodoro. Ele é um corante catiônico da classe dos fenotiazinas, possui diversas aplicações nas diversas áreas da química (ALFREDO, 2015)

- **Material alternativo**

Na indústria química, um dos materiais mais utilizado no tratamento de águas residuais, por meio da adsorção, é o carvão ativado comercial. Mesmo assim, ele continua sendo um material que acarreta muitos outros problemas operacionais, como o custo, a regeneração e a separação da água após o tratamento. Devido a esses problemas, pesquisas têm sido desenvolvidas no sentido de encontrar materiais alternativos, oriundos de fontes renováveis e de baixo custo, que possam substituir os adsorventes convencionais nos processos de tratamentos de efluentes (SÁ LUÍS, 2009).

A utilização de materiais naturais como adsorvente cresceu bastante nas últimas décadas por causa do seu alto desempenho. Na literatura estão relacionadas várias biomassas com potencial na remoção de poluentes, seja no estado *in natura* ou modificado quimicamente. Biomassas como casca de coco (SOUZA *et al.*, 2007), de arroz (PENHA, 2009), de melancia sugar baby (COSTA; OLIVEIRA, 2017), entre outros materiais, têm sido bastante utilizados. Outros adsorventes de baixo custo, *in natura*, também já foram testados para a remoção da cor de efluentes industriais, tipo cascas de banana e de maracujá (PAVAN *et al.*, 2007), casca de tangerina (FORGACS *et al.*, 2004) etc.

- **Palma forrageira**

A palma forrageira é de origem mexicana, onde o México possui a maior reserva deste fruto. Já No Brasil a palma forrageira foi introduzida pela primeira vez no semiárido nordestino durante o século XIX pelos grandes empresários da indústria química com a finalidade de produzir o corante carmim. Logo após uma grande seca ocorrida durante as primeiras décadas do século XX, observaram o seu grande valor nutritivo para os animais e começaram a utilizar esse fruto como um meio alternativo para forragens (EMBRAPA,2015)

A palma forrageira tem uma característica de se adaptar a quaisquer condições de clima e solo e, com isso, torna-se uma grande estratégia para a produção de ração animal, favorecido também pelo seu baixo custo de produção (EMBRAPA,2015).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ponto de Carga Zero

Os pontos de carga zero (pH_{PCZ}) das fibras naturais e das fibras modificadas da palma forrageira estão representados na Figura 1. Os valores obtidos para o pH_{PCZ} da fibra natural ($6,72 \pm 0,21$) e da fibra modificada ($5,18 \pm 0,06$) diferenciam estatisticamente ($P \leq 0,05$). Esses valores correspondem aos pontos de interseção das curvas com o eixo das abcissas, respectivamente.

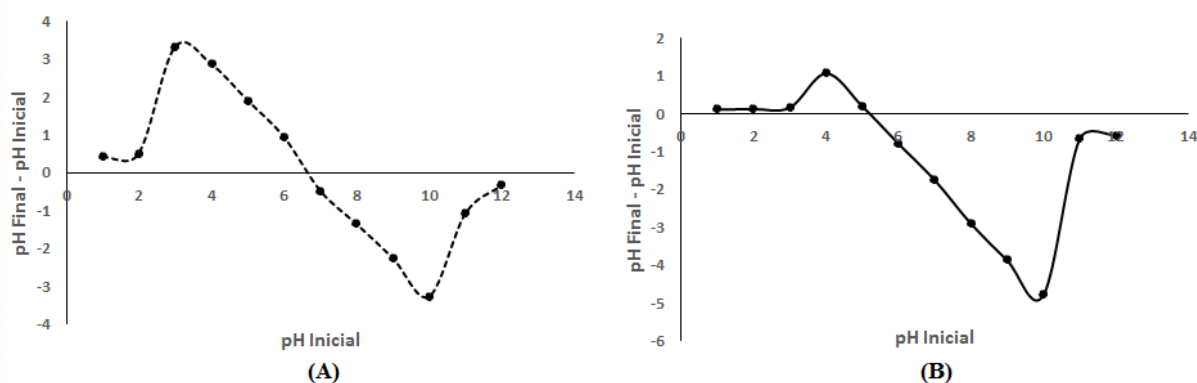


Figura 1: Ponto de carga zero para a fibra natural (A) e para a fibra modificada da palma forrageira.

A redução no valor do ponto de carga zero das fibra modificadas com NaOH 0,10 M, em relação ao das fibras *in natura*, deve-se a incorporação de grupos hidróxilas à sua superfície, tornando essa biomassa com maior número de grupos básicos que na superfície das fibras *in natura*. Trabalhos realizados por Nascimento *et al.* (2014) comprovaram que a modificação da casca do pequi, com NaOH, aumenta o número de grupos básico em relação ao conteúdo desses grupos na casca *in natura*.

A caracterização de um material adsorvente através do seu pH_{PCZ} é de grande importância pois indica o valor da faixa de pH em que a superfície encontra-se eletricamente neutra (DEOLIN *et al.*, 2013). Neste caso, seu conhecimento permite avaliar a faixa de pH ideal para que a adsorção ocorra de maneira mais eficiente (SILVA *et al.*, 2010). Logo, o contato das fibras natural e/ou modificada com solução aquosa de pH inferior ao do pH_{PCZ} , esta estará carregada positivamente e tenderá a adsorver ânions. Por outro lado, quando a solução estiver a pH superior ao do pH_{PCZ} , a superfície estará carregada negativamente e tenderá a adsorver preferencialmente cátions (NASCIMENTO *et al.*, 2014; COSTA; MELO, 2018).

Curva padrão para detecção

Os dados apresentados na Figura 1 expressam os resultados da curva de calibração para o azul de metileno por espectrofotometria em UV-Vis, em comprimento de onda de 665 nm. Observa-se uma variação exponencial, com alto coeficiente de correlação ($R^2 = 0,9836$) para a detecção desse corante no respectivo espectro.

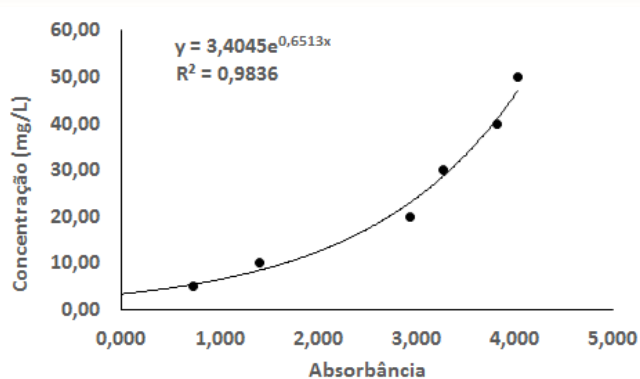


Figura 1: Variação da detecção padrão do azul de metileno em UV-Vis.

Capacidade de adsorção

A taxa de adsorção do azul de metileno, pelas fibras da palma forrageira *in natura* e modificada quimicamente com NaOH 0,10 M (Figura 2), aumentou progressivamente com o aumento da concentração deste corante na solução problema, apresentando valores máximos de 91,99% e 90,18%, respectivamente. Portanto, o tratamento aplicado às fibras da palma forrageira proporcionou redução significativa na taxa de adsorção pela biomassa experimentada ($P \leq 0,05$), caracterizando um comportamento contrário ao obtido por Gurgel (2007). Este fato deve estar relacionado a limpeza da parte cerosa das fibras da palma forrageira pelo NaOH 0,10 M e, ao mesmo tempo, não incorporação de grupos com maior número de elétrons livres, o que facilitaria a adsorção.

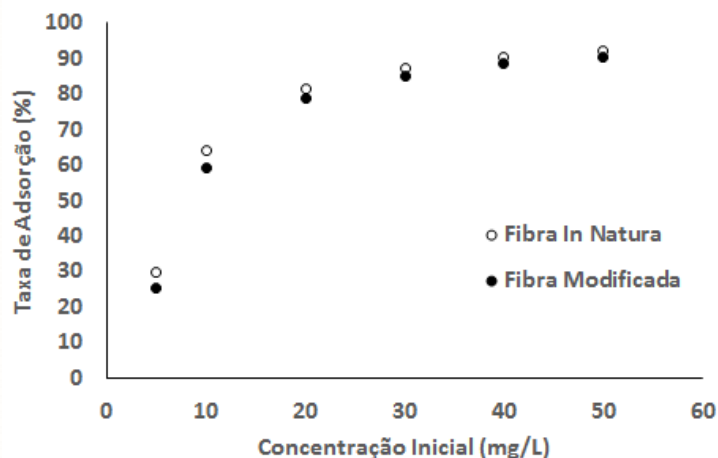


Figura 2: Aumento da taxa de adsorção do azul de metileno pelas fibras da palma forrageira *in natura* e modificada quimicamente com NaOH 0,10 M.

Verificou-se que a interação entre adsorvato-solvente no efluente aquoso preparado em laboratório, em concentração inferior a 3,5 mg/L, é superior à interação adsorvato-adsorvente, pois a partir dessa magnitude não foi possível a adsorção do azul de metileno pela biomassa da palma forrageira, tanto na forma *in natura* quanto na forma modificada (Figura 2). Assim, o emprego dessas biomassas como adsorventes em soluções aquosas com concentrações inferiores a 3,5 mg/L de azul de metileno não seria viável.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O tratamento aplicado às fibras da palma forrageira reduziu seu ponto de carga zero (pH_{PCZ}) de 6,72 para 5,18 e a sua taxa de adsorção de 91,99% para 90,18%.

REFERÊNCIAS

- ALFREDO, A. P. C. Adsorção de Azul de Metileno em Casca de Batata Utilizando Sistemas em Batelada e Coluna de Leito Fixo. Rev. Virtual Quim. V. 7, n. 6, p. 1909-1920, 2015.
- BANAT, I. M.; NIGAM, P.; SINGH, D.; MARCHANT, R. Microbial decolorization of textile-dye-containing effluents: a review. Bioresource Technology. V. 58, p.217-227, 1996.
- EMBRAPA, 2015 documento 233 Palma Forrageira na Alimentação animal, Terezina-PI dezembro de 2015

COSTA, D. M. A.; MELO J. J. S. Estudo da capacidade de remoção de azul de metileno pela biomassa da casca do limão taiti (*Citrus Latifolia*). *Holos Environment*, v.18, n.2, p.271-282, 2018.

COSTA, D. M. A.; OLIVEIRA, R. A. Adsorção de cromo por resíduos da casca da melancia sugar baby (*Citrullus Lanatus*). In: III Simpósio Nordestino de Química. Campina Grande: 12 a 14 de julho de 2017. Campina Grande-PB, 2017.

DEOLIN, M. H. S.; FAGNANI, H. M. C.; ARRAOYO, P. A.; BARROS, M. A. S. D. Obtenção de ponto de carga zero de materiais adsorventes. In: VIII Encontro Internacional de Produção Científica. 22 a 25 de outubro de 2013. Maringá, 2013.

FORGACS, E.; CSEHÁTI, T.; OROS, G. *Environment International*. v. 30, p. 953-971, 2004.

FREITAG, J. Adsorção do corante azul de metileno na rama de mandioca (manihot esculenta crantz). Trabalho de Conclusão de Curso (Monografia) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Toledo, 2013.

GUELFY, L. R.; SCHEER A. P. 2007. Estudo de adsorção para purificação e separação de misturas na indústria petrolífera. Trabalho de Conclusão de Curso (Monografia) - Universidade Federal do Paraná. Curitiba. 2007.

GURGEL, L. V. A. Mercerização e modificação química de celulose e bagaço de cana-de-açúcar com anidrido succínico e trietilenotetramina: preparação de novos materiais quelantes para a adsorção de Pb(II), Cd (II), Cr(VI) e Cu(II). 2007. 179p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos- PRO-ÁGUA, Mestrado em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto-MG, 2007.

GUSMÃO K., 2011. Estudo de adsorção em solução aquosa de dois corantes catiônicos e de uma éteramina usando bagaços de cana modificados quimicamente. (Dissertação). Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP). Ouro Preto-MG, 2011

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C.. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Editora Imprensa Universitária, Ed. Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2014.

ORTIZ, N. 2000. Estudo da utilização da magnetita como material adsorvedor dos metais Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} e Cd^{2+} em solução. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo. São Paulo, 2000.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation, University of Illionis: Chicago, 2004

PENHA, R. S. Casca de arroz como adsorvente para íons de metais pesados: caracterização e modificação química. Dissertação (Mestrado). Mestrado em Química Analítica. Universidade Federal do Maranhão. São Luis, 2008. 88f.

PAVAN, F. A.; GUSHIKEM, Y.; MAZZOCATO, A. S.; DIAS, S. L. P.; LIMA, E. C. Dyes and Pigments. V.72, p. 256-266, 2007

SÁ LUÍS, P. M. Remoção de cor em efluentes têxteis por adsorção em materiais inorgânicos de origem natural. Dissertação (Mestrado) - Universidade do Porto. Porto, 2009

SCHIMMEL D. 2008. Adsorção dos corantes reativos azul 5G e a azul turquesa QG em carvão ativado comercial. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE). Toledo, 2008

SILVA, F. M.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B; SILVA, H. A. S.; Adsorção do Corante Têxtil Azul de Remazol R por Pseudocaulis da Bananeira (Musa sp) Cad. Pesq., São Luís, v. 17 n. 3, p. 71-77, 2010.

SOUSA, F. W.; Moreira, S. A.; Oliveira, A. G.; Cavalcante, R. M.; Nascimento, R. F.; Rosa, M. F. Uso da casca de coco verde como adsorvente na remoção de metais tóxicos. Química Nova, v. 30, n. 5, p. 1153-1157, 2007.

VAGHETTI, J. C. P. Utilização de Biossorventes para Remediação de Efluentes Contaminados por Íons Metálicos. 2009. 99f. Tese (Doutorado em Química). Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.