

AVALIAÇÃO DE RESÍDUOS DE BAMBU, EUCALIPTO E PINUS PARA ADSORÇÃO DO CORANTE AMARELO TARTRAZINA

Carlos Eduardo Porto (PIBIC/CNPq)¹; Beatriz Cervejeira Bolanho Barros¹; Vagner Roberto Batistela (Orientador)² E-mail: ra103559@uem.br

1. Departamento de Tecnologia - Universidade Estadual de Maringá.
Avenida Ângelo Moreira da Fonseca, 1800 - CEP 87506-370 - Umuarama - PR.
2. Departamento de Farmacologia e Terapêutica. Universidade Estadual de Maringá.
Avenida Colombo, 5790, Bloco K68 - CEP 87020-900 - Maringá - PR.

Área: Engenharia Sanitária. **Subárea do conhecimento:** Tratamento de Águas de Abastecimento e Residuárias

Palavras-chave: Adsorventes; Tratamento de Águas e Sustentabilidade.

RESUMO

A aplicação de materiais lignocelulósicos residuais como adsorventes promovem sua valorização, além de contribuir para maior sustentabilidade e redução do impacto ambiental. Nesse sentido, esse trabalho avaliou os resíduos *in natura* de Bambu (BAM), Eucalipto (EUC) e Pinus (PIN) como adsorventes do corante Amarelo Tartrazina (TAR). Os materiais foram caracterizados por meio das técnicas de ATR-FTIR, DRX, MEV e pHpcz e efetuada uma análise quimiométrica por meio de planejamento fatorial Box-Behnken, na qual foi possível avaliar a influência do pH, dosagem e concentração de corante no processo de adsorção. Ao realizar o comparativo entre os máximos das superfícies de respostas dos três adsorventes, o BAM se destacou com 96,74% de remoção de TAR, contra 49,51% para EUC e de 47,53% para PIN. Dessa forma, o BAM foi o adsorvente mais promissor entre os três e este foi submetido aos experimentos de cinética, isoterma e termodinâmica. O modelo de Pseudo-Primeira Ordem e de Langmuir ($q_{\max} = 13,40 \pm 0,78 \text{ mg g}^{-1}$) foram os que melhores se ajustaram à adsorção de TAR por BAM, nos estudos cinéticos e de isotermas respectivamente. O estudo da termodinâmica indicou um processo espontâneo com $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ negativo e exotérmico. Esses resultados são importantes para o desenvolvimento e valorização dos resíduos, contribuindo para uma maior sustentabilidade tanto do setor madeireiro quanto da construção civil.

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a maioria das pesquisas sobre os tratamentos de águas residuárias se concentrou no estudo dos contaminantes emergentes, metais pesados, pesticidas, produtos químicos perigosos e corantes, como o Amarelo Tartrazina (TAR). O TAR é um corante azo muito utilizado nas indústrias alimentícia,

farmacêutica e de cosmética e sua remoção dos efluentes industriais é ambientalmente necessária.

Um método de remoção deste corante que tem se mostrado eficiente, de baixo custo, alto desempenho e possui um design operacional fácil para a remoção de compostos orgânicos é a adsorção (JI *et al.*, 2020). Nessa modalidade, há interesse por materiais alternativos como os resíduos lignocelulósicos por possuírem baixo custo e maior disponibilidade, sendo, portanto, mais acessíveis e competitivos comercialmente. Alguns desses materiais alternativos são o Bambu - *Bambusa tuldoides* (BAM), o Eucalipto - *Eucalyptus grandis* (EUC) e o Pinus - *Pinus caribaea* (PIN), os quais podem ser obtidos em grande quantidade como resíduos oriundos da indústria madeireira e da construção civil.

Ao que consta, não há registros na literatura a respeito da capacidade de Bambu, Eucalipto e Pinus *in natura* de adsorver o corante TAR. Dessa forma, esse trabalho teve como objetivo analisar estes três resíduos em um estudo comparativo para avaliar qual o melhor adsorvente e em quais condições a adsorção de TAR é mais favorável.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para as análises de ATR-FTIR foi utilizando um espectrofotômetro da marca Agilent, modelo Cary 630, com módulo de cristal de platina e diamante para reflexão total atenuada, entre 400 a 4000 cm^{-1} . As análises de DRX foram realizadas utilizando um difratômetro de raios-X da marca Shimadzu, modelo XRD6000, com radiação Cu-K α filtrada com Ni ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$) a 40 kV e 30 mA e ângulo de difração (2θ) variando de 5 a 85°. As análises MEV foram realizadas utilizando um microscópio eletrônico da marca Quanta, modelo 250 FEI, com uma tensão de aceleração operacional de 12,50 kV, com as amostras metalizadas com ouro. As análises do ponto de carga zero (pH_{pzc}) foram realizadas mediante técnica potenciométrica, em triplicata.

Para os estudos da quantificação da remoção de corante, a adsorção foi avaliada mediante o contato de massas variáveis de adsorvente (5,0, 10,0 e 15,0 g L^{-1}) com 10 mL de solução de TAR, também em concentrações variáveis (5,0, 10,0 e 15,0 mg L^{-1}), com agitação e temperatura controlada (25,0 °C), em triplicata. Os experimentos foram realizados em três pH diferentes (1,0, 2,0 e 3,0). Para cada adsorvente, PIN, EUC e BAM, foi realizado planejamento fatorial do tipo Box-Behnken para avaliação das condições ótimas de adsorção.

Os estudos seguintes ocorreram para o adsorvente que proporcionou a maior porcentagem de remoção. Para avaliação das isotermas de adsorção, os modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin foram testados. Para avaliação da cinética de adsorção, os modelos de Pseudo-Primeira Ordem e Pseudo-Segunda Ordem foram avaliados.

Para os estudos de termodinâmica de adsorção, foram avaliadas a variação de energia livre de Gibbs padrão ($\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$), a variação de entalpia padrão ($\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$) e a variação de entropia padrão ($\Delta S^{\circ}_{\text{ads}}$) em pH 2,0 e nas temperaturas de 30,0 °C, 40,0 °C e 50,0 °C.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise dos espectros de ATR-FTIR indicou a presença das bandas de 1020 até 1260 cm^{-1} e também 1510, 1650, 1740, 2900 e 3300 cm^{-1} nos adsorventes BAM, EUC e PIN. Para cada uma dessas bandas foi atribuída uma ligação química correspondente, sendo relacionadas à presença de hemicelulose, celulose e lignina.

Os difratogramas de raios-X apresentaram perfis muito semelhantes para os três adsorventes, com três sinais importantes em 2θ de 15,0°, 22,5° e 34,7°, que são característicos de celulose. O índice de cristalinidade dos adsorventes foi estimado com base nos sinais da celulose, sendo de 59,14% para BAM; 69,44% para EUC e 61,16% para PIN, indicando que os biossorventes apresentam boa cristalinidade.

As imagens de MEV evidenciaram cavidades arredondadas dispostas de forma linear para o adsorvente BAM, superfície irregular e fibrosa com pequenos espaços entre as fibras para o adsorvente EUC e cavidades ao longo da superfície do adsorvente PIN. A presença de irregularidades/cavidades na superfície do material garante maior área e propicia a adsorção.

Os valores de pH_{pcz} foram de $4,89 \pm 0,05$ para BAM, $4,18 \pm 0,03$ para EUC e $4,37 \pm 0,02$ para PIN. Ainda, verificou-se que apresentaram valores negativos de ΔpH , indicando sua preferência em acumular cargas negativas. Em pH 7,0, condição de pH neutro da água, os três adsorventes apresentaram carga negativa na superfície, o que favorece a adsorção de espécies catiônicas, por meio de mecanismo puramente eletrostático.

As figuras 1, 2 e 3 representam as superfícies de respostas de dosagem x pH dos adsorventes BAM, EUC e PIN, respectivamente.

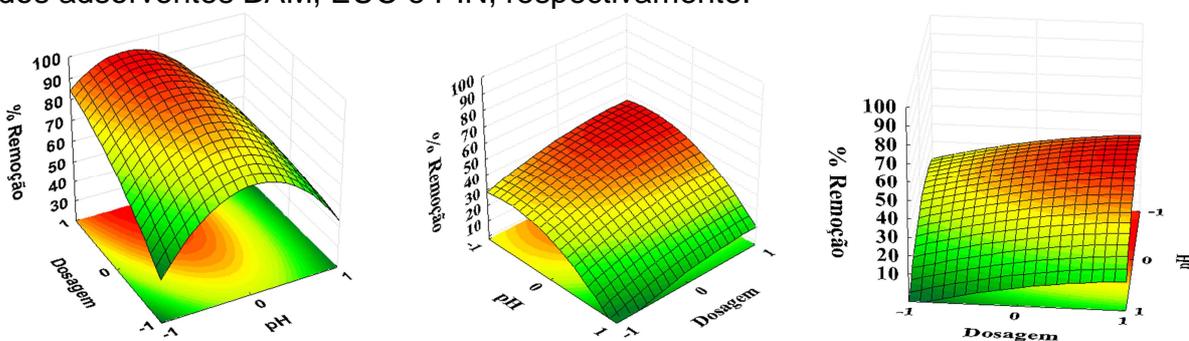


Figura 1, 2 e 3: Superfície de Resposta correspondente à porcentagem de remoção de TAR por parte de BAM, EUC e PIN respectivamente.

Para os três adsorventes estudados, os pontos máximos de adsorção ocorreram com a menor concentração de corante ($5,0 \text{ mg L}^{-1}$), maior dosagem de adsorvente ($15,0 \text{ g L}^{-1}$) e em pH 2,0 para os três adsorventes.

A análise das superfícies de resposta permitiu obter os valores máximos de adsorção de 96,74% de remoção de TAR com BAM ($q_e = 0,2792 \text{ mg g}^{-1}$), 49,51% com EUC ($q_e = 0,1732 \text{ mg g}^{-1}$) e de 47,53% com PIN ($q_e = 0,1557 \text{ mg g}^{-1}$). Dessa forma, foi escolhido o BAM como o adsorvente mais promissor entre os três e os experimentos subsequentes (cinética, isotermas e termodinâmicas) realizados somente com ele.

O modelo cinético que melhor descreveu a adsorção da TAR pelo BAM foi o de Pseudo-Primeira Ordem (PPO). O modelo PPO é comumente utilizado para descrever a cinética de adsorção em um sistema sólido-fluido.

A isoterma que melhor se ajustou aos dados experimentais de adsorção da TAR pelo BAM foi o modelo de Langmuir para os três valores de pH estudados. O maior valor de remoção de corante foi de $Q_{\max} = 13,40 \pm 0,77 \text{ mg g}^{-1}$ em pH 2,0. O modelo de Isoterma de Langmuir assume um comportamento de monocamada e, assim, usado para descrever superfícies em que ocorre uma distribuição homogênea de sítios de adsorção (MAJD *et al.*, 2022).

Para os parâmetros termodinâmicos, os resultados de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ foram negativos nas três temperaturas de estudo e esse comportamento indica que o processo de adsorção ocorre de forma espontânea. O valor encontrado para $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$ foi de $-26,6 \text{ kJ mol}^{-1}$, o que indica que o processo de adsorção com o BAM ocorre de forma exotérmica. Ainda, o valor de $\Delta S^{\circ}_{\text{ads}}$ de $+31,5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ demonstra certo aumento na desordem na interface sólido-líquido durante o processo de remoção do corante por parte do adsorvente. Esses valores indicam que o processo de adsorção da TAR pelo BAM é comandado principalmente por efeitos entálpicos.

CONCLUSÕES

As caracterizações realizadas por meio das técnicas de ATR-FTIR, DRX, MEV e pHpcz permitiram a identificação de grupos funcionais (lignina, celulose e hemicelulose), bem como a determinação da cristalinidade, investigação da morfologia e da carga superficial presentes nos adsorventes. Além disso, por meio do planejamento experimental Box-Behnken observou-se que a menor concentração de corante, a maior dosagem de adsorvente e o pH 2,0 resultaram em maior eficiência de remoção de TAR.

O estudo cinético indicou o modelo de Pseudo-Primeira Ordem (PPO) e o modelo de isoterma indicou Langmuir como os modelos que melhor se ajustaram aos dados do adsorvente BAM. O estudo da termodinâmica indicou um processo espontâneo com $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ negativo nas três temperaturas e $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$ também negativo, exotérmico. Esses resultados são importantes para o desenvolvimento e valorização dos resíduos, contribuindo para uma maior sustentabilidade tanto do setor madeireiro quanto da construção civil.

AGRADECIMENTOS

Ao Programa PIBIC/CNPq-FA-UEM pela bolsa concedida e aos Laboratórios LACE/IFPR Umuarama; COMCAP/UEM; LCHBio/DEQ/UEM pelo apoio nas análises.

REFERÊNCIAS

MAJD, M. M. *et al.* Adsorption isotherm models: a comprehensive and systematic review (2010-2020). **Science of The Total Environment**, v. 812, mar. 2022.

Jl, Yajun *et al.* Efficient and fast adsorption of methylene blue dye onto a nanosheet MFI zeolite. **Journal of Solid State Chemistry**, p. 121917, dez. 2020.