

EFEITO DE MASSA E PH NA ADSORÇÃO DO CORANTE LARANJA SAFRANINA POR CASCAS DE MEXERICA

Eduarda Freitas Diogo Januário¹, Taynara Basso Vidovix², Lennon Alonso de Araujo³, Gabriela Maria Matos Demiti⁴, Talles Neves de Toffoli⁵, Angélica Marquetotti Salcedo Vieira⁶

¹ Doutoranda em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Bolsista CNPq, eduardafjanuario@gmail.com

² Doutoranda em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, taynarabvidovix@gmail.com

³ Doutorando em Biotecnologia Ambiental, Universidade Estadual de Maringá, Bolsista CNPq, alonso_new@live.com

⁴ Doutoranda em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Bolsista CNPq, gabrielademiti@gmail.com

⁵ Mestrando em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Bolsista CAPES, tallesndt@gmail.com

⁶ Docente em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá. amsvieira@uem.br

RESUMO

A poluição da água por corantes causa preocupação devido à ameaça aos seres aquáticos. O corante sintético e catiônico laranja safranina é amplamente utilizado no setor industrial e causa uma preocupação global quando atinge os recursos hídricos, pois possui estruturas químicas complexas e mecanismos de ação que, mesmo em baixas concentrações, dificultam sua remoção adequada da água e efluente. Os métodos convencionais de tratamentos de água não removem completamente os corantes, assim há a necessidade de tratamentos alternativos para removê-los, como a técnica de adsorção. Dessa forma, o presente estudo utilizou cascas de mexerica, como um material biossorvente, para a remoção de laranja safranina de soluções aquosas, avaliando também a capacidade de adsorção do corante a variações de massa e pH. O material foi caracterizado pela análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e potencial zeta para verificar sua morfologia e cargas superficiais, respectivamente. Os estudos demonstraram que a capacidade de adsorção não foi alterada significativamente entre pH 4 e 10. Essa situação sugere que o mecanismo de adsorção não foi governado por forças eletrostáticas, visto que as forças de hidrogênio e interações π são os principais mecanismos de adsorção propostos. O efeito do pH infere que as cascas de mexerica têm aplicabilidade e versatilidade na remoção de poluentes em efluentes aquáticos.

PALAVRAS-CHAVE: Corante; Resíduo agroindustrial; Tratamento de água.

1 INTRODUÇÃO

Frequentemente, os corantes são encontrados em efluentes de Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs), águas superficiais e para o consumo humano, o que torna o seu monitoramento no meio ambiente imprescindível (HOMEM et al., 2019; JANUÁRIO et al., 2020). Em particular, o corante catiônico laranja safranina é amplamente empregado nos setores farmacêuticos, têxteis e pesquisas biológicas e, pode ser facilmente verificado, mesmo em baixas concentrações, o que torna uma ameaça ao ecossistema aquático, pois afeta diretamente a taxa de oxigênio dissolvido dos corpos hídricos e a atividade fotossintética (FATHY et al., 2020; PREETHI et al., 2006). Assim, é importante que as indústrias se responsabilizem pelos efluentes gerados e removam efetivamente os corantes da água, de maneira a gerar o menor impacto possível ao meio ambiente.

Neste contexto, é possível verificar que os métodos de tratamentos convencionais de água e efluentes não são capazes de remover totalmente estes microcontaminantes. Logo, os métodos físico-químicos vem ganhando destaque como tratamento terciários que efetivamente removam os corantes de águas e efluentes. Algumas técnicas propostas são os processos de separação por membrana (BELUCI et al., 2019; PAIXÃO et al., 2019), coagulação/floculação (ZHRIM; HILAL, 2013) e adsorção (CUSIOLI et al., 2019; FAN et al., 2017).

A técnica de adsorção se destaca pelo seu custo-benefício, operação simples, baixo consumo de energia, alta eficiência e produção de efluentes tratados de alta qualidade, além disso, se destaca entre as tecnologias existentes por não produzir resíduos adicionais mais perigosos que os iniciais (QUESADA et al., 2019).

Muitas pesquisas relatam o uso de resíduos provindos do processamento de produtos agrícolas como “adsorventes de baixo custo” (SUBBA REDDY et al., 2018), devido a sua reciclabilidade, versatilidade e remoção eficiente de contaminantes (BESEGATTO et al., 2021; VIDOVIK et al., 2021). Dentre estes precursores de bioadsorventes, as cascas de mexerica se tornam interessantes para serem utilizadas na remoção de corantes da água, visto que são partes da fruta que, possivelmente, seria descartada (JANUÁRIO, E. F. D.; VIDOVIK, T. B.; CASTRO, 2019). Aproximadamente 15% do peso total da mexerica é representado pela sua casca e, atualmente, algumas indústrias estão utilizando este resíduo nos setores cosméticos, fertilizantes, ração animal e combustível (KOYUNCU; GÜZEL; SAYĞILI, 2018).

Neste contexto, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a capacidade adsorptiva do corante laranja safranina em cascas de mexerica, frente às variações de massa do bioadsorvente e pH da solução aquosa do contaminante.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 PREPARO DO BIOSSORVENTE

A metodologia deste trabalho foi baseada na pesquisa de Cusioli et al. (2019). Primeiramente, as cascas foram retiradas manualmente e lavadas repetidas vezes com água destilada a uma temperatura de 45°C com a finalidade de remover qualquer sujeira e agrotóxicos existentes. Depois disso, as cascas foram secas em estufa (Sterilifer – Digital time), na temperatura de 100°C durante 48 horas, e triturado em um moedor comercial (Cadence – MDR3). Por fim, as cascas de mexerica foram peneiradas em um conjunto de malhas e mesa vibratória (BT-001), na faixa granulométrica de 350 µm.

2.2 CARACTERIZAÇÃO DO BIOSSORVENTE

A morfologia das cascas foi verificada por meio de micrografias geradas por microscopia eletrônica de varredura (MEV, Quanta FEI – 250). Ainda, para analisar as cargas superficiais do bioadsorvente, fez-se a análise de potencial zeta em condições distintas de pH (2 - 12). Para o ajuste de pH, utilizou-se soluções de ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH) na concentração de 0,1 M.

2.3 EFEITO DA MASSA E pH NA ADSORÇÃO DE LARANJA SAFRANINA

Todos os experimentos de adsorção em batelada foram realizados em duplicata. Para isso, utilizou-se uma mesa agitadora (Tecnal TE – 4200) sob 150 rpm de rotação e temperatura controlada de 25 °C por um período de 24 horas. A influência da massa de bioadsorvente foi avaliada a partir de massas distintas (0,01, 0,025 e 0,05 g) com 25 mL de solução de laranja safranina a 50 mg L⁻¹. Após verificar a condição de massa ideal do bioadsorvente, investigou-se a influência do pH. Para isso, realizou-se o ajuste do pH da solução contaminante com a utilização de HCl e NaOH 0,1 M. Manteve-se o mesmo volume e concentração do corante.

Para verificar o processo de adsorção e remoção do corante, primeiramente, as amostras foram filtradas em membranas de acetato de celulose (Millipore) com tamanho de poros de 0,45 µm. Após isso, a concentração final de laranja safranina (Inlab) foi determinada em espectrofotômetro UV-VIS (HACH DR 5000) no comprimento de onda de 520 nm. A capacidade de adsorção e remoção do corante laranja safranina foram calculadas a partir das Equações 1 e 2, respectivamente:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_1) \cdot V}{m}$$

Equação 1

$$R = \left(1 - \frac{C_1}{C_0}\right) \times 100\%$$

Equação 2

em que q_e é a capacidade de adsorção (mg g⁻¹); C_0 e C_1 são as concentrações inicial e final do corante (mg L⁻¹), respectivamente, V é o volume da solução de corante (L) e m é a massa do bioissorvente (g).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 CARACTERIZAÇÃO DO BIOSSORVENTE

As micrografias obtidas pelo MEV estão apresentadas na Figura 1, com amplitude de 5000x e 15000x, respectivamente.

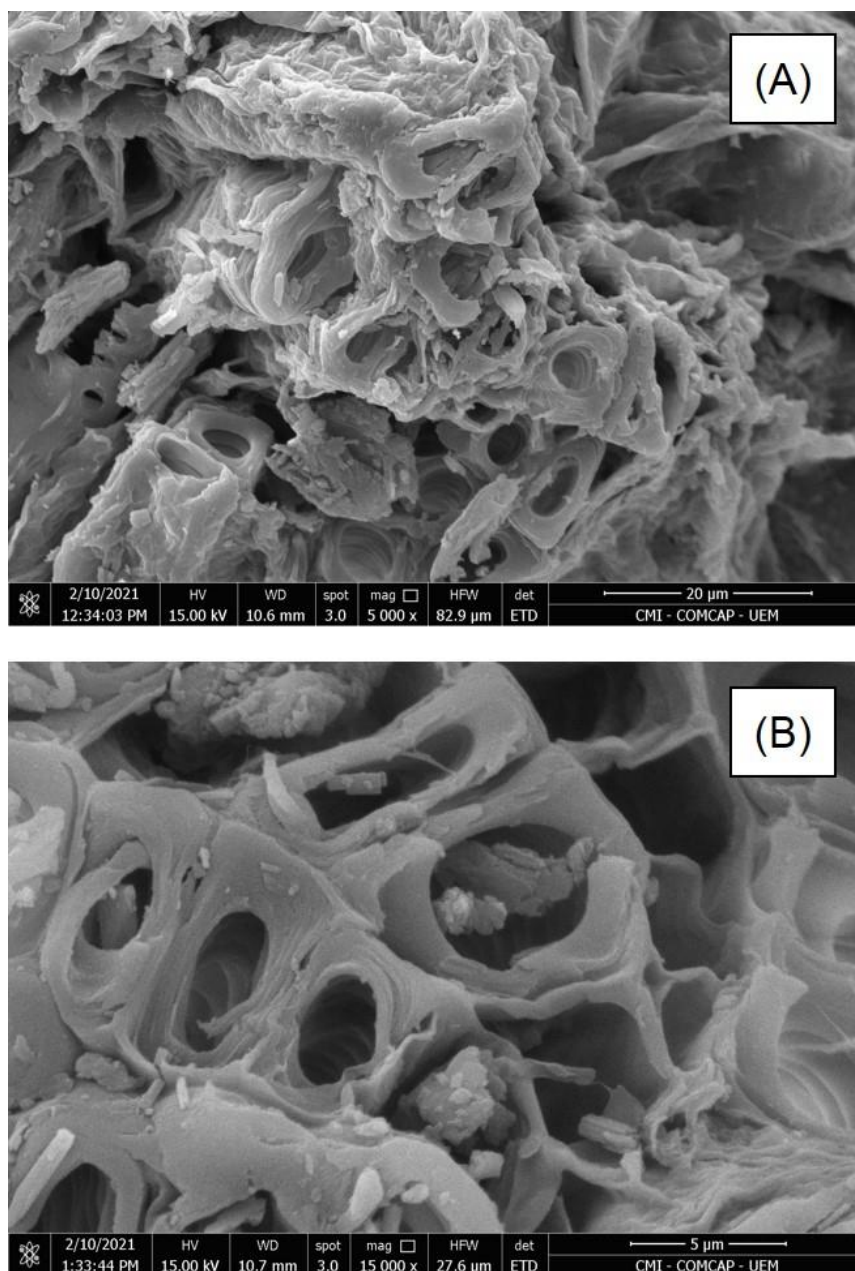


Figura 1: Imagens de MEV de cascas de mexerica *in natura*

Fonte: Autores

Pode-se verificar que a casca de mexerica apresenta características de compostos lignocelulósicos. Observa-se superfície porosa e fibrosa com propriedades morfológicas heterogêneas (MAHMOUD; MOHAMED, 2020; YALVAÇ; BAYRAK, 2020), que são favoráveis para adsorção de poluentes da água. A presença de poros profundos resulta em uma maior área da superfície do bioadsorvente que, conseqüentemente, facilita a fixação das moléculas de contaminante (CHINNADURAI et al., 2019; MERCI et al., 2019; VIDOVIĆ; FREITAS; JANUÁRIO, 2019).

O comportamento das cargas superficiais das cascas de mexerica está representado na Tabela 1.

Tabela 1: Potencial zeta das cascas de mexerica em função de diferentes pHs

pH	Potencial zeta (mV)
2	-1,93 ± 0,77
4	-9,61 ± 2,63
6	-19,95 ± 0,72
8	-23,13 ± 0,51
10	-29,34 ± 4,00
12	-22,12 ± 2,05

Fonte: Autores

Na Tabela 1, é possível observar que o bioadsorvente apresentou cargas superficiais predominantemente negativas em todos os pHs estudados. Sabendo que o corante laranja safranina apresenta caráter catiônico, sugere-se uma possível interação eletrostática entre adsorbato/adsorvente que, conseqüentemente, favorecem o estudo de adsorção.

3.2 EFEITO DA MASSA E pH NA ADSORÇÃO DE LARANJA SAFRANINA

A Figura 2 apresenta o efeito da massa de bioadsorvente na capacidade de adsorção e remoção do corante laranja safranina.

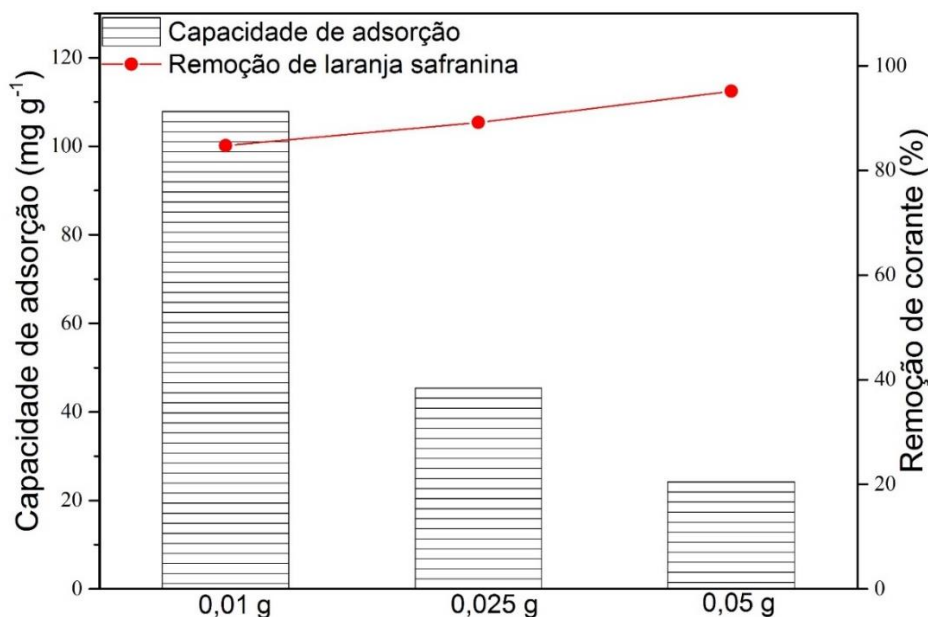


Figura 2: Efeito da massa do bioadsorvente na capacidade de adsorção e remoção do corante laranja safranina

Fonte: Autores

É possível verificar que a medida que a massa de bioissorvente aumenta a capacidade de adsorção diminui. Em contraste, a maior porcentagem de remoção ocorreu para a maior massa de bioissorvente, pois um maior quantidade do bioissorvente aumenta a o número de sítios ativos disponíveis, o que, conseqüentemente, impossibilita a saturação dos sítios de adsorção ainda disponíveis e não favorece a capacidade de adsorção (QUESADA et al., 2019). Sendo assim, a massa de 0,025g apresentou-se satisfatória, visto que a capacidade de adsorção e remoção foi de 45,04 mg g⁻¹ e 89,20%, respectivamente.

Os resultados de capacidade de adsorção e remoção de laranja safranina foram avaliados em diferentes pHs e são representados na Figura 2.

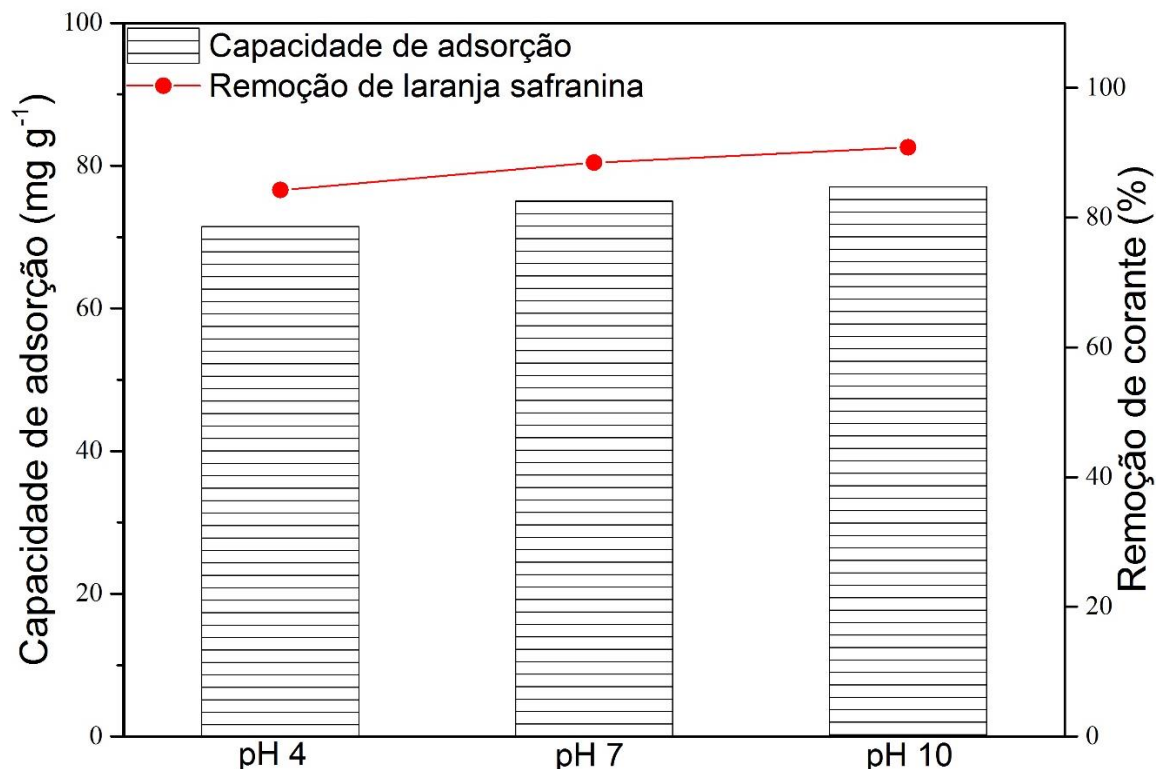


Figura 2: Efeito do pH na capacidade de adsorção e remoção do corante laranja safranina

Fonte: Autores

O efeito do pH está relacionado à interação entre o bioissorvente e a solução de corante, visto que a variação do pH altera a superfície da casca de mexerica, como verificamos no potencial zeta e também pode influenciar na protonação dos grupos funcionais presentes nos poluentes (QUESADA et al., 2019). Logo, é possível perceber na Figura 2 que em todo o intervalo de pH avaliado a capacidade adsorptiva não apresentou grandes alterações, pois se manteve entre 71,48 e 77,06 mg g⁻¹. Sabendo que o pH natural da solução de corante é próximo de 7 (6,34), não há necessidade de alterar o pH, visto que em pH 7 a capacidade de adsorção e remoção de laranja safranina foi satisfatória (75,09 mg g⁻¹ e 88,50%, respectivamente). Logo, para os estudos subsequentes opta-se por utilizar pH natural, devido a redução de custos com reagentes químicos e praticidade do processo (MULLEROVA et al., 2019; SUBBAREDDY et al., 2015).

Na análise de potencial zeta apresentada no item 3.1., há indícios de que a remoção do corante ocorreu por interações eletrostáticas com o bioissorvente, visto que se trata de um corante catiônico e o bioissorvente apresenta cargas negativas em sua superfície. Entretanto, a capacidade de adsorção não teve dependência do pH, como pode ser

verificado na Figura 2. Isso indica que as forças eletrostáticas são minimizadas neste processo adsorptivo, e as ligações de hidrogênio e interações π atuam como os principais mecanismos de adsorção (FACHINA et al., 2020). Vale ressaltar que, estes estudos podem sugerir a utilização de casca de mexerica para o tratamento de água que contém corantes catiônicos diluídos em uma ampla faixa de pH.

4 CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos, conclui-se que as cascas de mexerica *in natura* possuem propriedades que favorecem à adsorção e, conseqüentemente, remoção de corantes catiônicos, como o laranja safranina. Foi constatado pela caracterização que se trata de um material poroso com cargas superficiais predominantemente negativas. Observou-se que a capacidade de adsorção do laranja safranina não apresentou grandes alterações com o pH. Este fato sugere a possível aplicação deste biossorbente para o tratamento de água, visto que a adição de reagentes químicos torna-se desnecessário. Diante disso, infere que os principais mecanismos de adsorção são ligações de hidrogênio e interações π , e as interações eletrostáticas entre as cascas de mexerica e o corante são minimizadas.

REFERÊNCIAS

BELUCI, N. DE C. L. et al. Biopolymer extracted from Moringa oleifera Lam. in conjunction with graphene oxide to modify membrane surfaces. **Environmental Technology**, p. 1–12, 2019.

BESEGATTO, S. V. et al. Multivariate calibration as a tool for resolution of color from mandarin peel and dyes in aqueous solution for bioadsorption studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 2021.

CHINNADURAI, D. et al. Multiscale honeycomb-structured activated carbon obtained from nitrogen-containing mandarin peel: high-performance supercapacitors with significant cycling stability. **New Journal of Chemistry**, 2019.

CUSIOLI, L. F. et al. Soybean hulls as a low-cost biosorbent for removal of Methylene blue contaminant. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, 2019.

FACHINA, Y. J. et al. Graphene oxide functionalized with cobalt ferrites applied to the removal of bisphenol A: ionic study, reuse capacity and desorption kinetics. **Environmental Technology (United Kingdom)**, 2020.

FAN, S. et al. Removal of methylene blue from aqueous solution by sewage sludge-derived biochar: Adsorption kinetics, equilibrium, thermodynamics and mechanism. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 2017.

FATHY, N. et al. Superior adsorption of cationic dye on novel bentonite/carbon composites. **Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering**, n. September, p. 1–12, 2020.

HOMEM, N. C. et al. Surface modification of a polyethersulfone microfiltration membrane with graphene oxide for reactive dyes removal. **Applied Surface Science**, v. 486, p. 499–507, maio 2019.

JANUÁRIO, E. F. D.; VIDOVIX, T. B.; CASTRO, J. R. M. Processo de precipitação de chumbo utilizando casca de laranja como biossorvente. **Journal of Exact Sciences**, v. 21, n. 2, p. 32–36, 2019.

JANUÁRIO, E. F. D. et al. Functionalization of membrane surface by layer-by-layer self-assembly method for dyes removal. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 134, p. 140–148, 2020.

KOYUNCU, F.; GÜZEL, F.; SAYĞILI, H. Role of optimization parameters in the production of nanoporous carbon from mandarin shells by microwave-assisted chemical activation and utilization as dye adsorbent. **Advanced Powder Technology**, 2018.

MAHMOUD, M. E.; MOHAMED, A. K. Novel derived pectin hydrogel from mandarin peel based metal-organic frameworks composite for enhanced Cr(VI) and Pb(II) ions removal. **International Journal of Biological Macromolecules**, 2020.

MERCI, A. et al. Films based on cassava starch reinforced with soybean hulls or microcrystalline cellulose from soybean hulls. **Food Packaging and Shelf Life**, 2019.

MULLEROVA, S. et al. Magnetically modified macroalgae *Cymopolia barbata* biomass as an adsorbent for safranin O removal. **Materials Chemistry and Physics**, 2019.

PAIXÃO, R. M. et al. Deposition of graphene nanoparticles associated with tannic acid in microfiltration membrane for removal of food colouring. **Environmental Technology**, p. 1–7, 2019.

PREETHI, S. et al. Removal of safranin basic dye from aqueous solutions by adsorption onto corncob activated carbon. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 22, p. 7627–7632, 2006.

QUESADA, H. B. et al. Acetaminophen adsorption using a low-cost adsorbent prepared from modified residues of *Moringa oleifera* Lam. seed husks. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 94, p. 3147–3157, 2019.

SUBBA REDDY, Y. et al. Equilibrium and kinetic studies of the adsorption of acid blue 9 and Safranin O from aqueous solutions by MgO decorated FLG coated Fuller's earth. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, 2018.

SUBBAREDDY, Y. et al. Synthesis of efficient activated carbon from *Peltophorum pterocarpum* for the adsorption of Safranin O and its investigation on equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies. **Desalination and Water Treatment**, 2015.

VIDOVIX, T. B. et al. Adsorption of Safranin-O dye by copper oxide nanoparticles synthesized from *Punica granatum* leaf extract. **Environmental Technology**, n. 1, 2021.

VIDOVIX, T. B.; FREITAS, E.; JANUÁRIO, D. Bisfenol A adsorption using a low-cost adsorbent prepared from residues of babassu coconut peels. **Environmental Technology**, v. 0, n. 0, p. 1–13, 2019.

YALVAÇ, G. M.; BAYRAK, B. Use of natural and effective mandarin peel in elimination of

malachite green from the aqueous media: Adsorption properties, kinetics and thermodynamics. **Desalination and Water Treatment**, 2020.

ZHRIM, A. Y.; HILAL, N. Treatment of highly concentrated dye solution by coagulation/flocculation-sand filtration and nanofiltration. **Water Resources and Industry**, v. 3, p. 23–34, 2013.