

Isael Aparecido Rosa

Químico. Doutor em química. Universidade Federal de Lavras, isaelrosa@ufla.br

Marina Costa de Mello Rodrigues

Química, Universidade Federal de Lavras, marina.melrodrigues@hotmail.com

Sabrina de Fátima Paulo

Universidade Federal de Lavras, sabrinafatima70@gmail.com

REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO EM BIOCARVÕES DE CASCA DE ARROZ E DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇUCAR

Resumo: A crescente demanda de produtos e serviços por parte da população traz à tona a questão da geração de efluentes e resíduos versus as novas técnicas de tratamento dos compostos gerados. A partir da biomassa de resíduos agroindustriais do arroz e da cana-de-açúcar foram sintetizados os biocarvões de casca de arroz e bagaço de cana, com o objetivo de investigar o potencial de remoção de azul de metileno presente em solução aquosa, molécula modelo de corante da indústria têxtil. Para a produção do carvão ativado foram pesados 180 g da casca de cada material a ser ativado, então soluções de FeCl_3 e ZnCl_2 foram adicionadas separadamente. Então eles foram deixados em repouso por 12 horas. Os materiais foram secos em estufa a $100\text{ }^\circ\text{C}$, misturando de tempos em tempos até peso constante. Nos testes de adsorção do corante, o melhor resultado obtido utilizando uma solução de concentração igual 100 mg.L^{-1} de azul de metileno tratado com 100 mg de adsorvente do biocarvão de bagaço de cana com zinco no volume de 20 ml da solução, no tempo correspondente a 180 minutos a quantidade de corante adsorvida foi de 99,8% , comparado com o carvão ativo triturado comercial 250 mg e tempo de contato igual a 180 minutos a remoção igual a 83%, apresentando melhores resultados que do carvão ativo comercial. Porém se faz necessário aprofundar os estudos do material produzido, visando consolidar o conhecimento para uma futura recomendação do biocarvão no tratamento de efluentes.

Palavras-chave: Adsorção. Carvão ativado. Corante. Indústria têxtil. Resíduo agroindustrial.

REMOVAL OF BLUE OF METHYLENE IN BIOCHARVES OF SHELL OF RICE AND BAGASSE SUGAR CANE

Abstract: The growing population demand for products and services raises the question of effluents and waste generation versus the new treatment techniques of the generated compounds. Aiming to solve the problem, this paper present a method of production of activated carbon from sugarcane bagasse and rice production residues. The bio-coal of rice husk and sugarcane bagasse was synthesized from the biomass of rice and sugarcane agroindustrial residues, with the objective of investigating the potential for the removal of methylene blue present in aqueous solution, a model molecule of Dye of the textile industry. For the production of the activated carbon was weighed 180 g of the bark of each material to be activated, then solutions of FeCl_3 and ZnCl_2 were added separately. Then they were left to stand for 12 hours. The materials were oven dried at $100\text{ }^\circ\text{C}$, mixing from time to time to constant weight. In the dye adsorption tests, the best result was obtained using a solution of 100 mg.L^{-1} of methylene blue treated with 100 mg of the bio-coal adsorbent

of the sugarcane bagasse with zinc in the 20 ml volume of the solution in the Time corresponding to 180 minutes the amount of adsorbed dye was 99.8%, compared to the commercial active charcoal 250 mg and contact time equal to 180 min the removal equal to 83%, presenting better results than the commercial active charcoal. However, it is necessary to deepen the studies of the material produced, aiming to consolidate the knowledge for a future recommendation of the bio-coal in the treatment of effluents.

Keywords: Adsorption. Activated carbon. Dye. Textile-dyeing process. Agro-industrial residues.

Recebido em: 14/06/2019 - Aprovado em: 03/07/2019 - Disponibilizado em: 30/07/2019

INTRODUÇÃO

A crescente urbanização e industrialização associados a um notório aumento populacional trazem como consequência a preocupação que é cada vez maior quanto à contaminação da água. Sabe-se que esta é resultante de ações naturais e principalmente antrópicas tais como o lançamento em corpos de água de esgotos domésticos, resíduos industriais e agropecuários cujos volumes gerados tendem a aumentar diante do cenário apresentado (ARRUDA 2017).

A indústria têxtil de modo geral se destaca na contribuição para emissão de poluentes, sobretudo, efluentes líquidos em quantidades alarmantes. A constante taxa de crescimento populacional, aliada à demanda da sociedade, impulsionou o avanço industrial. Com isso, o volume de efluente gerado foi diretamente proporcional ao aumento das atividades

industriais (ARAUJO; YOKOYAMA; TEIXAIRA, 2006).

A contaminação das águas é um problema de ordem mundial. A escassez de água e falta de tratamentos dos efluentes que são lançados nos cursos d'água são agravantes que contribuem negativamente para a poluição hídrica do planeta (CHAVES, 2009).

No setor têxtil a Remoção dos corantes sintéticos de seus efluentes é um dos principais problemas encontrados, aproximadamente são consumidos 20 t ano⁻¹ de corantes, estima-se 20% destes são descartados como efluentes, o principal motivo desta perda está relacionado à incompleta fixação do corante à fibra do tecido, durante o processo de tingimento (KUNZ et al., 2002; DALLAGO, SMANIOTTO, 2005, HONORATO et al. 2015).

Os corantes que apresentam em sua estrutura um ou mais grupamentos –N = N– ligados aos sistemas aromáticos

confere uma maior estabilidade química, com isso estes corantes se destacam por apresentar uma maior aplicabilidade na indústria têxtil. (KUNZ et al., 2002; HONORATO et al. 2015).

No entanto à medida que não tratado de forma adequada o lançamento não controlado em rios e lagos afeta não só a transparência das águas, mas também reduz a passagem de radiação solar diminuindo a atividade fotossintética natural provocando alterações na biota aquática e originando toxicidade aguda e crônica desses ecossistemas (KUNZ et al., 2002; SILVA, OLIVEIRA, 2012).

Quando refere-se, procedimentos de degradação Os corantes em tecidos constituem um grupo desafiante pois são projetados para serem resistentes, por exemplo, à luz ultravioleta, com isso a cor é primeiro contaminante a ser reconhecido nas águas residuais. A presença, mesmo em quantidades muito pequenas, de corantes em água é altamente visível e indesejável (PEIXOTO et al. 2013; TUNDISI et al., 2008, DOUMIC 2015).

Os processos adsorptivos vêm se apresentando como uma alternativa promissora para a remediação de efluentes industriais com corantes, devido a sua eficiência na remoção desses rejeitos (ROCHA et al. 2012). A demanda crescente por estudos empregando resíduos agroindustriais se dá em razão do

interesse por produtos ecologicamente corretos, por ser proveniente de fonte renovável, biodegradável e de baixo custo e por suas características oferecerem diversas possibilidades de utilização (ROCHA et al. 2012, HONORATO et al., 2015).

Dentre os materiais mais empregados na remoção de poluentes do meio destaca-se o carvão ativado que apresenta excelentes características adsorventes contudo, possui um elevado custo industrial (CASTRO et al. 2009). Com a finalidade de diminuir o alto custo dos processos de adsorção, a bioadsorção vem se destacando como método alternativo, uma vez que utiliza algumas biomassas de baixo custo na remoção de contaminantes orgânicos, como sabugo de milho, serragem de madeira, bagaço de cana-de-açúcar, casca de arroz, dentre outros (DOS SANTOS et al. 2007, ROCHA et al., 2012).

A safra 2016/2017 de cana-de-açúcar produzida pelo Brasil deverá chegar a 691 milhões de toneladas, com um aumento de 3,8% em relação à safra anterior, quando foram colhidas 665,6 milhões de toneladas. A variação se deve ao crescimento de 5,4% da área colhida. Esse é o primeiro levantamento da nova safra de cana-de-açúcar realizado pela Companhia Nacional de Abastecimento

(Conab), divulgado em abril de 2016 (PORTAL BRASIL,2016)

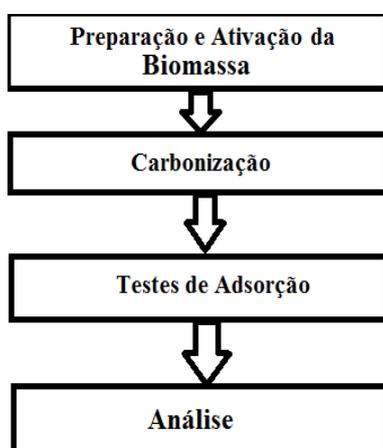
A casca e a palha de arroz são matérias-primas de baixo custo, geralmente consideradas de difícil reúso devido a características negativas, como abrasividade, baixas propriedades nutritivas, resistência à degradação, grande volume ocupado e alto teor de cinzas. (SCHETTINO, 2007)

Mediante o exposto, o objetivo deste trabalho foi investigar o potencial dos resíduos agroindustriais, como adsorvente na remoção do corante azul de metileno em soluções aquosas. Visando a reutilização destes materiais, e a produção de carvão ativado.

MATERIAL E MÉTODOS

A metodologia utilizada seguiu o fluxograma apresentado na Figura 1

Figura 1 - Fluxograma representando a metodologia utilizada

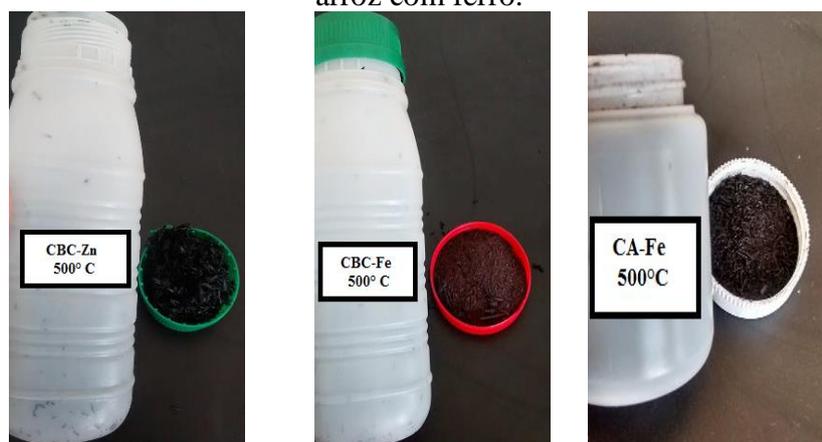


PREPARAÇÃO E ATIVAÇÃO DO ADSORVENTE

Para a produção do carvão ativado, utilizou-se como material orgânico a casca de arroz e bagaço de cana (Figura 2). Tal escolha foi devido ao fato da utilização de resíduos agroindustriais para desenvolver adsorventes ser de baixo custo, além de contribuir com a redução dos custos na eliminação dos resíduos (BHATNAGAR, SILLANPAA, 2010), e evitar uma destinação ambientalmente inadequada deste resíduo.

Para ativação do material foi pesado 180 g da casca de arroz seca em um litro de uma solução de FeCl_3 , com concentração de 18 gL^{-1} , também foram pesados 180g de bagaço de cana e adicionado um litro de uma solução de ZnCl_2 de concentração de 18 gL^{-1} , e 180 g de bagaço de cana em um litro de uma solução de FeCl_3 , com concentração de 18 gL^{-1} . Lavou-se a casca de arroz e bagaço de cana com água destilada para a remoção de impurezas. Em seguida, misturou-se casca de arroz e a solução de cloreto de ferro (FeCl_3), bagaço de cana com cloreto de ferro (FeCl_3) e bagaço de cana com cloreto de zinco (ZnCl_2), deixando em repouso por 12 horas. O material foi seco em estufa a 100°C , misturando de tempo em tempo até permanecer peso constante.

Figura 2 - Carvão do bagaço de cana ativo com zinco e ferro e Carvão ativo da casca de arroz com ferro.



PROCESSO DE CARBONIZAÇÃO

As cascas ativadas foram carbonizadas, por 4 horas, em forno tubular horizontal, com fluxo de nitrogênio de $100 \text{ mLmin}^{-1} \text{ s}$.

O líquido de pirólise foi coletado em um béquer.

Após a carbonização, as amostras de carvão foram lavadas com uma solução de ácido clorídrico (HCl) para total eliminação dos íons de zinco e ferro para a desobstrução dos poros, e com água deionizada até o ajuste de pH em torno de 6,5. Em seguida, o carvão produzido foi seco em estufa.

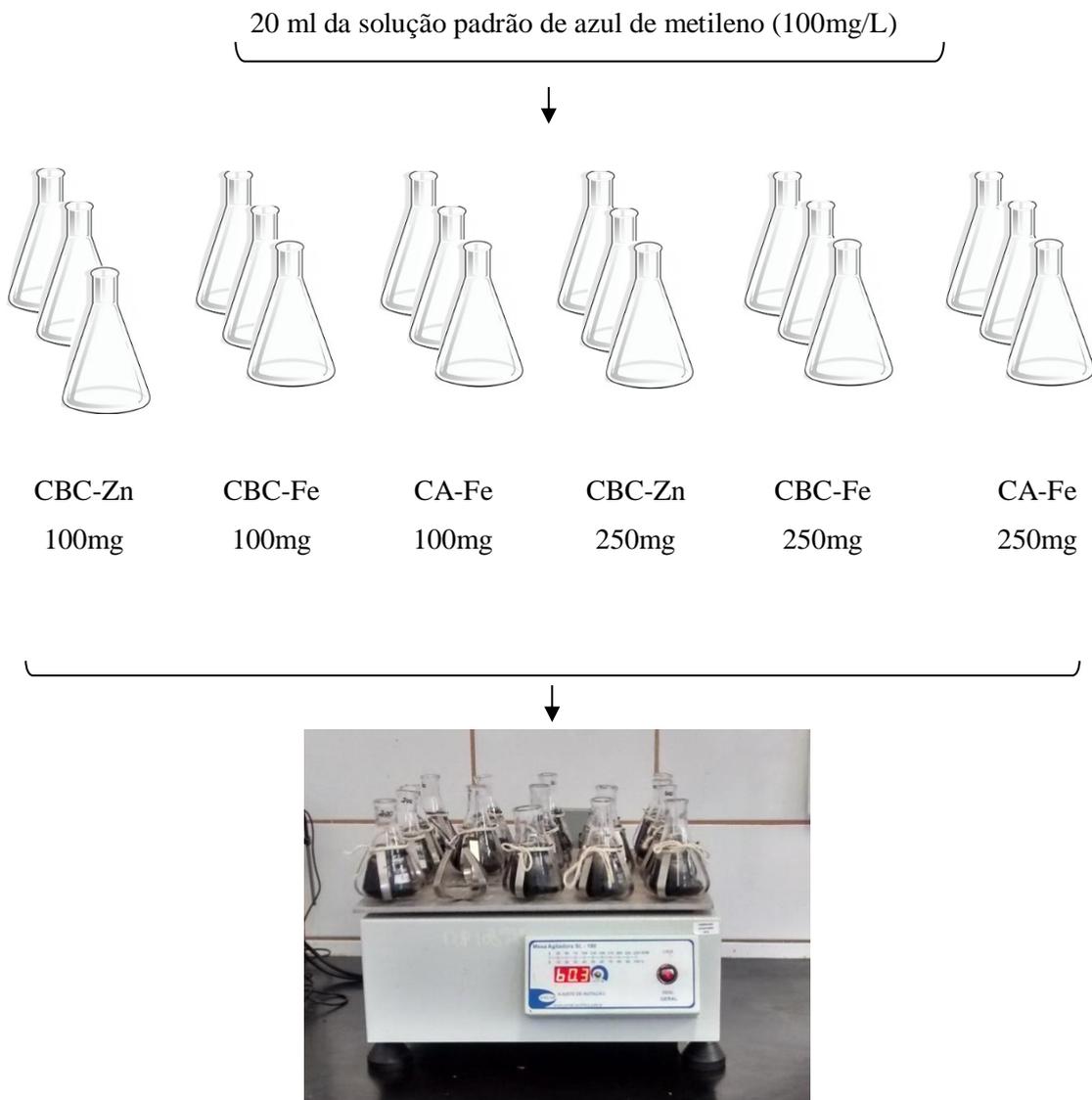
ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Os carvões obtidos foram utilizados nos ensaios de adsorção. Para

comparação utilizou-se carvão ativo granulado da empresa Dinâmica Química.

Preparou-se uma solução com 100 mgL^{-1} azul de metileno. Os experimentos de adsorção foram realizados utilizando 100 e 250 mg de carvão ativo e 20 mL da solução de azul de metileno, a temperatura ambiente. Todo processo descrito anteriormente foi realizado em triplicata. Na sequência, todos os frascos de erlenmeyers obtidos foram dispostos em uma mesa agitadora da marca SOLAB modelo SL-180 e foi dado início ao processo de agitação mantida, do início ao fim, sob velocidade constante de 150 rpm. Um esquema do que foi descrito até então pode ser visualizado abaixo (Figura 3).

Figura 3 - Registro do processo de agitação das amostras preparadas bagaço de cana com Zinco (CBC-Zn), bagaço de cana com Ferro (CBC-Fe) casca de arroz com Ferro (CA-Fe)



Durante intervalos de tempos de 5 min, 20 min, 40min, 60min, 120min, 180 min alíquotas eram retiradas, filtradas e analisadas. Os experimentos foram realizados em duplicata. A concentração residual do azul de metileno, após o processo de adsorção foi determinada um

espectrofotômetro UV/VIS, UV da marca Femto 800 XI, no comprimento de onda de 660 nm à 220 nm do Laboratório de Gestão de Resíduos Químicos da Universidade Federal de Lavras.

Os gráficos gerados eram compostos pelos valores de absorbância

(eixo y) e pelos valores de comprimento de onda (eixo x). Com isso, foi possível determinar a eficiência (%) de adsorção do azul de metileno quando aplicado cada uma das quantidades estabelecidas anteriormente do carvão ativado desenvolvido para cada tempo de contato, através da fórmula abaixo:

$$E(\%) = \frac{C_{AB} - C_{AT}}{C_{AB}}$$

Equação 1

Na qual:

C_{AB} = Concentração inicial do azul de metileno (100 mg/L)

C_{AT} = Concentração final do azul de metileno depois de passar pelo processo de adsorção.

Sendo que:

$$C_{AT} = \frac{C_{AB} \cdot A_M}{A_{MP}}$$

Equação 2

Na qual:

A_{MP} = Absorbância máxima observada no comprimento de onda 660nm (pico observado) quando feita a leitura da solução padrão do azul de metileno.

A_M = absorbância máxima observada no comprimento de onda 660nm quando utilizados 100 e 250 mg do carvão. Tendo em vista que as análises foram

realizadas em triplicadas, as leituras finais que assumiram os valores de A_M , foram obtidos através de médias.

O valor de 660 nm foi utilizado como referência, pois ele é o comprimento de onda característico por resultar em maior valor de absorbância quando se trata do azul de metileno, assim como pode ser observado na leitura da solução padrão do mesmo.

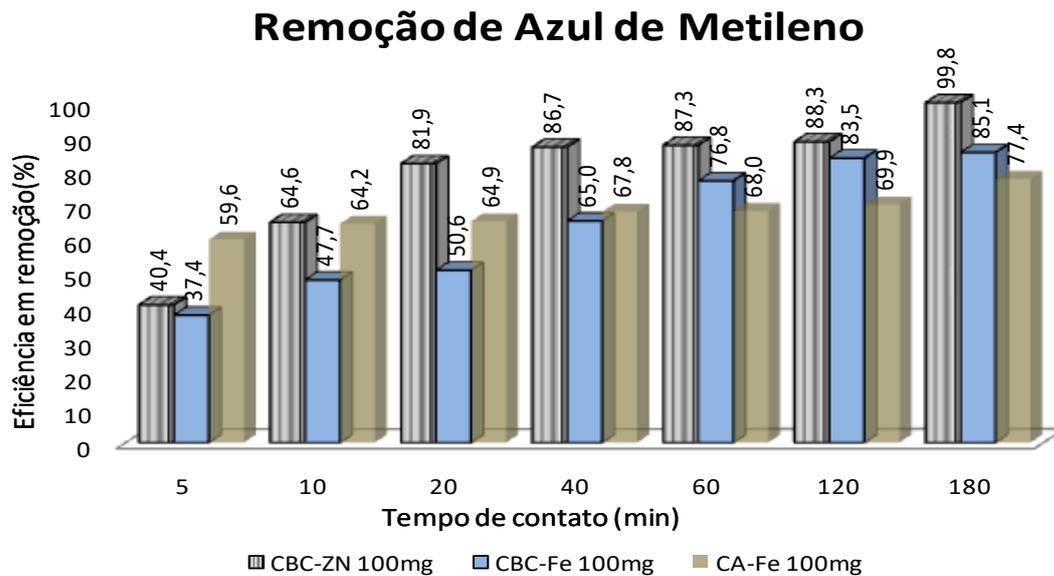
RESULTADOS E DISCUSSÃO

Eficiência da remoção de azul de metileno

Os resultados dos experimentos de adsorção de azul de metileno no carvão ativado de bagaço de cana tratado com Zinco (CBC-Zn), carvão ativado de bagaço de cana com Ferro (CBC-FE) e carvão ativado de casca de arroz com Ferro (CA-Fe) encontram-se no Gráfico 1.

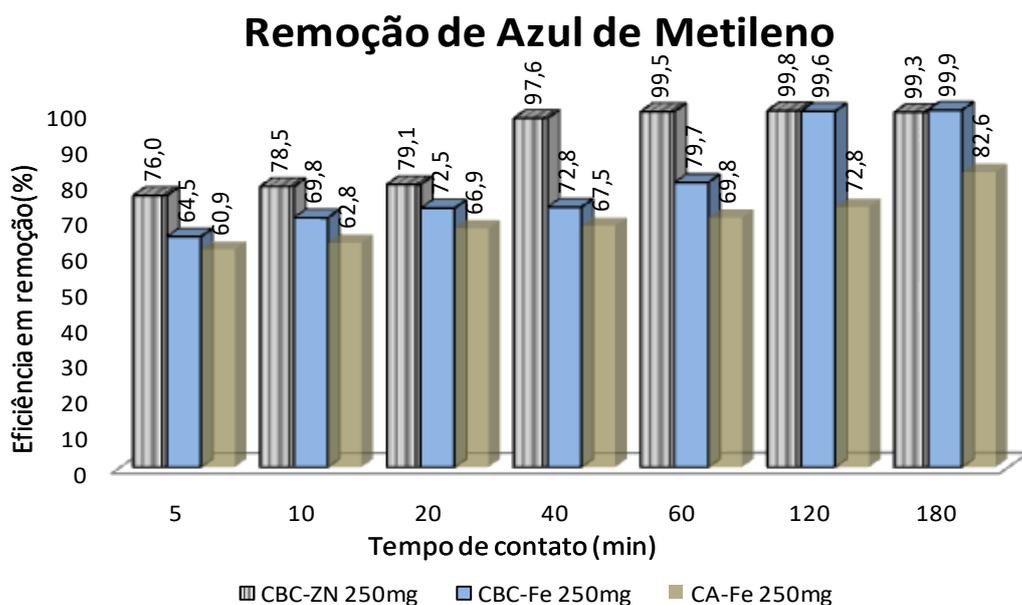
Observa-se que as maiores eficiências de adsorção foram alcançadas em 180 minutos de contato do carvão com a solução do azul de metileno. Sendo que, a mais alta delas foi obtida neste mesmo tempo aplicado 100 mg do carvão ativado de bagaço de cana com tratamento químico de zinco (99,8%).

Gráfico 1 - Eficiências de remoção do azul de metileno em diferentes tempos de contato quando empregado em 100mg de diferentes tipos do carvão ativado.



Fonte: Autores

Gráfico 2 - Eficiências de remoção do azul de metileno em diferentes tempos de contato quando empregado em 250mg de diferentes tipos do carvão ativado.

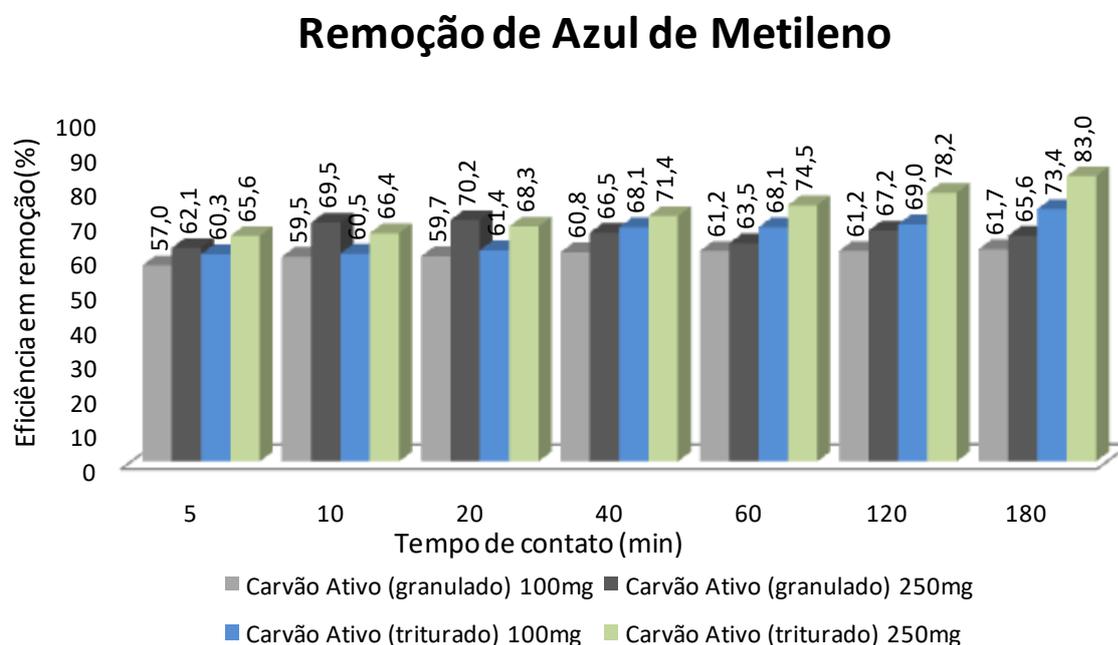


Fonte: Autores

No gráfico 2, maiores eficiências de adsorção foram alcançadas após 120 minutos de contato para carvão de bagaço de cana tratado com ferro e zinco, com a solução de azul de metileno, o mesmo

resultado para CBC-Zn e CBC-Fe foram observados para o tempo de 180 minutos. Já CA-Fe só obteve um rendimento de 82,6% com 180 minutos mostrando ser menos eficaz comparado com os demais.

Gráfico 3 - Eficiências de remoção do azul de metileno em diferentes tempos de contato quando empregado em 100mg e 250mg de diferentes tipos do carvão ativo granulado e triturado comercial.



Fonte: Autores

Utilizando o carvão ativo granulado e triturado comercial para fins comparativos, observa-se no gráfico 3 que a eficiência de remoção em relação ao tempo de contato de 180 min não ultrapassou 83%.

Soares (2015), em experimentos com carvão ativado de casca de arroz tratado com zinco, para remoção do estradiol obteve maior eficiência (98,2%) em 1200 min de contato e 500 mg de carvão ativado

O uso do carvão ativado de bagaço de cana com Zn 100 mg foi o mais eficiente quanto ao tempo de contato de 180 min. Caso o tratamento precise ser mais rápido, pode ser usado o carvão ativado de bagaço

de cana tratado com Zn 250mg com 60 min de contato com 99,5% de remoção do azul de metileno, caso o tratamento seja o de carvão ativo de bagaço de cana com Fe o tempo de contato será de 120 min com eficiência igual a 250 mg.

Comparando com o carvão ativo triturado comercial 250 mg e tempo de contato igual a 180 min com 83% de remoção, observa-se um ganho de eficiência.

Araki (2013) em sua pesquisa com carvão ativado de bagaço de cana ativado com NaOH, obteve a adsorção de 18,52mg de corante por g de carvão utilizado e uma eficiência máxima de 94,4%, valores próximos ao alcançados nesse trabalho.

CONCLUSÕES

Os carvões ativados produzidos foram eficazes para a remoção de azul de metileno, apresentando melhores resultados do que o carvão ativo comercial.

Com isso, o intuito do trabalho foi atendido, pois verificou-se a possibilidade de produzir um produto a partir de rejeitos agroindustriais para aplicação no tratamento de efluentes em estações de tratamento de resíduos industriais.

Objetivando atender a demanda industrial de tratamento de efluentes, houve

a preocupação por menores tempos de contando com uma eficiência que possibilite o reuso da água no processo ou até mesmo no descarte em corpos d'água.

Porém, para se alcançar melhores resultados e aprofundar os conhecimentos sobre as características adsorptivas do material, serão necessárias novas experimentações que utilizassem cinéticas de adsorção, isothermas e diferentes quantidades do material e de tempos de contato para uma futura implantação dos biocarvões em estações de tratamento de água.

REFERÊNCIAS

ARAUJO, F. V., YOKOYAMA, L., & TEIXEIRA, L. A. C Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com UV/H₂O₂. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 1, p. 11-14, 2006.

ARRUDA, V. C. M., CIRILO, J. A., DE PAULO SILVA, V., TAVARES, R. G., SANTOS, A. F. D. M. S., DE QUEIROZ, A. P. F. Production and Perception of Agricultural Reuse in a Rural Community. **Revista Geama**, v. 3, n. 3, p. 163-167, 2017.

BHATNAGAR, A.; SILLANPAA, M. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment - **A review. Chemical Engineering Journal**, v. 157, n. 2-3, p.277-296, mar. 2010.

CASTRO, C. S., GUERREIRO, M. C., OLIVEIRA, L. C., GONÇALVES, M. Remoção de compostos orgânicos em água empregando carvão ativado

impregnado com óxido de ferro: ação combinada de adsorção e oxidação em presença de H₂O₂. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1561-1565, 2009.

CHAVES, João A. P. Adsorção de corantes têxteis sobre quitosana: condições, modelagem e otimização. 2009. 96 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

DALLAGO, R. M., SMANIOTTO, A., & OLIVEIRA, L. D. Smaniotto, A. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. **Química Nova**. v.28, p.433-437, 2005.

DOS SANTOS, ELBA GOMES; DE ALSINA, ODELSIA LEONOR SANCHEZ; DA SILVA, FLÁVIO LUIZ HONORATO. Desempenho de biomassas na adsorção de hidrocarbonetos leves em efluentes aquosos. **Química nova**, v. 30, n. 2, p. 327, 2007.

DOUMIC, L. I., SOARES, P. A., AYUDE, M. A., CASSANELLO, M., BOAVENTURA, R. A., & VILAR, V. J. Enhancement of a solar photo-Fenton reaction by using ferrioxalate complexes for the treatment of a synthetic cotton-textile dyeing wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 277, p. 86–96, 2015.

HONORATO, A. C., MACHADO, J. M., CELANTE, G., BORGES, W. G., DRAGUNSKI, D. C., CAETANO, J.. Biossorção de azul de metileno utilizando resíduos agroindustriais. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 19, n. 7, p. 705-710, 2015.

KUNZ, A.; Zamora, P. P.; Moraes, S. G.; Durán, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v.25, p.78-82, 2002.

PEIXOTO, FABIA PINHO; MARINHO, GLORIA; RODRIGUES, KELLY. Corantes têxteis: uma revisão. **Holos**, v. 5, p. 98-106, 2013.

PORTAL BRASIL; Safra de cana 2016/17 cresce em produção e área. Disponível em <http://www.brasil.gov.br/economia-e-emprego/2016/04/safra-de-cana-2016-17-cresce-em-producao-e-area>

ROCHA, O. D., NASCIMENTO, G. D., CAMPOS, N. F., SILVA, V. D., & DUARTE, M. M. B. Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. **Química nova**, v. 35, n. 7, p. 1369-1374, 2012.

SCHETTINO, M. A., FREITAS, J. C., CUNHA, A. G., EMMERICH, F. G., SOARES, A. B., & SILVA, P. R.. Preparação e caracterização de carvão ativado quimicamente a partir da casca de arroz. **Química nova**, v. 30, n. 7, p. 1663, 2007.

SILVA, W. L. L. D.; Oliveira, S. P. D. Modificação das características de adsorção do bagaço de cana para remoção de azul de metileno de soluções aquosas. **Scientia Plena**, v.8, p.1-9, 2012.

TUNDISI, J. G. Recursos Hídricos no futuro: problemas e soluções. **Estudos Avançados**, v.22, n.63, 2008.

ROCHA, ORS da et al. Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. **Química Nova**, v. 35, n. 7, p. 1369-1374, 2012.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 2. ed. rev. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1996. 243 p.