



USO DE RESÍDUO DE BAMBU NANOMDIFICADO COMO BIORSORVENTE PARA DESCONTAMINAÇÃO DE NEGRO DE ERIOCROMO DE ÁGUAS RESIDUAIS

Ana Lúcia Eufrázio Romão ¹

Roberta Ingrid de Oliveira Damasceno²

Thiago Bricio Pinheiro Sandre ³

Elma Neide Vasconcelos Martins Carrilho ⁴

Educação Ambiental

Resumo

Um amplo espectro de atividades industriais é responsável por despejar corantes no meio ambiente, dentre elas, as têxteis. Os corantes azo, tais como preto de eriocromo, compreendem entre 60 e 80% dos corantes orgânicos industrialmente utilizados. O descarte desse tipo de substância nos corpos d'água provoca alterações significativas no meio ambiente. Devido à sua estrutura complexa e por não serem fotodegradáveis, estáveis em altas temperaturas e não serem sensíveis ao ataque microbiológico, a maioria dos corantes são persistentes no meio ambiente. Além disso, os corantes azos, em sua maioria, são tóxicos para o meio aquático e carcinogênicos e mutagênicos. Logo, o objetivo do presente trabalho é avaliar o potencial da biomassa (*in natura* e nanomodificada) do bambu da espécie *Phyllostachys aurea*, como biossorbente para remoção do corante negro de eriocromo de águas residuais. No presente trabalho foi realizada a síntese da magnetita a partir do Fe (II) e Fe

Orientação: Prof. Dr. Carlucio Roberto Alves: Universidade Estadual do Ceará; Prof. Titular; Departamento de Ciência e Tecnologia, carlucio.alves@uece.br.

¹Doutoranda., Universidade Estadual do Ceará; Departamento de Ciência e Tecnologia, ana.eufrazio@aluno.uece.br

^{2,3}Aluno(s) do Curso de graduação, Universidade Estadual do Ceará; Departamento de Ciência e Tecnologia: rohdamasceno8@gmail.com; thiago.bricio@aluno.uece.br

⁴Profa. Dra. Elma Neide Vasconcelos Martins Carrilho, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos– campus Araras, Departamento de Ciências da Natureza, Matemática e Educação, elma.carrilho@gmail.com.



(III) assistida por NH_4OH seguida da síntese do nanocompósito por co-precipitação. Além disso, foi realizado estudo de pH_{PCZ} e da capacidade de adsorção da biomassa *in natura* e do compósito. O nanocompósito apresentou capacidade máxima de adsorção em torno de 57 mg/g, percentual de remoção de 99,95% e pH_{PCZ} em 4.84. Para a biomassa de bambu *in natura* a capacidade máxima de adsorção foi de 48.2 mg/g e percentual de remoção acima de até 91,95%. Os dados revelam que tanto a biomassa do bambu como nanocompósito são bons biossorbentes e podem ser utilizados no tratamento de águas residuais contaminadas com corantes.

Palavras-chave: Biomassa magnetizada; Nanocompósito; *Phyllostachys aurea*; Corante; Adsorção.

INTRODUÇÃO

Um amplo espectro de atividades industriais é responsável por despejar corantes no meio ambiente, dentre elas, as têxteis, de papeis e cosméticas. Nestas atividades são utilizadas principalmente os corantes orgânicos. Neste segmento, os corantes azo compreendem entre 60-80% dos corantes orgânicos industrialmente utilizados (AGUILA; LIGARAY, 2015). O descarte desse tipo de substância nos corpos d'água provoca alterações significativas no meio ambiente já estão entre os químicos perigosos com potencial para afetar a saúde humana. Devido à sua estrutura complexa e por não serem fotodegradáveis, por permanecerem estáveis em altas temperaturas e não serem sensíveis ao ataque microbiológico, a maioria dos corantes são persistentes no meio ambiente. Além disso os corantes azos, em sua maioria, são tóxicos para o meio aquático, além de serem carcinogênicos e mutagênicos (SADEGHI et al., 2021; JETHAVE et al., 2019)

O negro de eriocromo é um corante, azo e aniônico, amplamente utilizado tanto na indústria têxtil como em laboratórios de pesquisa e ensino, principalmente como indicador metalocrômico em titulações complexométricas na determinação da dureza da água. Esse corante apresenta estrutura química complexa que confere à molécula maior resistência à fotodegradação, degradação em água e por muitos reagentes químicos, o que dificulta a sua remoção ou redução de sua cor durante o tratamento de águas residuais contaminadas (ALMEIDA et al., 2017). Sendo a remoção da cor um dos processos mais importantes, nos quais são, comumente, usados processos de troca iônica, oxidação, ou adsorção. Devido ao

menor requerimento de área de terreno, constância e fácil implementação, a adsorção se torna mais vantajosa em relação a outros métodos que visam este tratamento (AGUILA; LIGARAY, 2015).

O processo de biossorção, em que se utiliza biomassa como adsorvente, tem se mostrado uma tecnologia promissora para a remoção de contaminantes em águas (OLIVEIRA et al., 2021). Esse método ganhou destaque por ser uma tecnologia de custo operacional nomeadamente baixo, de facilidade manuseio, efetivo na prevenção da geração de poluentes secundários, como por exemplo lodo tóxico, e alta eficiência em uma ampla gama de poluentes (RAHMAN; SATHASIVAM, 2015; CHEMIMI et al., 2020).

Nesse contexto, o bambu é uma excelente fonte de biomassa, já que é uma gramínea perene, com boa produtividade e sem necessidade de replantio. No mundo existem 1.439 espécies de bambus, distribuídas em 116 gêneros. O Brasil, é o país da América Latina com a maior diversidade de espécies. Como matéria prima é utilizado na fabricação de casas, ferramentas agrícolas, artesanato e móveis (VALE; MOREIRA; MARTINS, 2017).

Logo, o objetivo do presente trabalho foi avaliar o potencial da biomassa (*in natura* e nanomodificada) de bambu, da espécie *Phyllostachys aurea*, como biossorvente, para remoção do corante negro de eriocromo em meio aquoso.

METODOLOGIA

- **OBTENÇÃO DA BIOMASSA RESIDUAL DE BAMBU**

Todos os ensaios de adsorção foram realizados empregando biomassa residual de bambu, cedida pela indústria Broto de bambu arte & iluminação (nome fantasia), que utiliza, como matéria prima, a espécie *P. aurea* na fase madura. O único tratamento realizado no bambu pela indústria foi a secagem em estufa antes de ser convertido em artefato. A indústria cedeu o pó residual obtido na mesa de corte e no lixamento dos colmos, um resíduo abundante que é gerado na etapa de confecção dos móveis. Previamente, aos estudos de adsorção, o resíduo foi peneirado em peneira granulométrica (marca Bertel) no laboratório Sistema de Laboratórios em Nanomateriais e Biotecnologia, obtendo-se



tamanhos de partícula entre 48 e 100 mesh, lavado para remoção de pigmentos, e seco em estufa a 50°C por 48 horas.

Todos os reagentes utilizados neste estudo foram de grau analítico, e água destilada e desionizada (a 25°C e resistividade 18,2 MΩ/cm) foi utilizada no preparo de todas as soluções.

- **OBTENÇÃO DA BIOMASSA NANOMODIFICADA COM MAGNETITA**

Para a nanomodificação da biomassa de bambu, utilizou-se o método, adaptado, de co-precipitação (BARRETO et al., 2012; LABUTO et al., 2018; PANNEERSELVAM; MORAD; TAN, 2011). Seguiu-se a síntese por meio da co-precipitação dos sais de Fe (II) e Fe (III) sobre agitação constante e a temperatura de 70°C durante 20 minutos (Figura 3). Após esse intervalo, utilizando uma bureta, adicionou-se vagarosamente ao sistema 35 ml de hidróxido de amônio P.A 38% (Dinâmica, Piracicaba – SP). Em seguida, acrescentou-se lentamente 10 g da biomassa à solução, deixando o sistema sob agitação e temperatura constante por mais 30 minutos, conforme imagens da Figura 1. Ao fim do intervalo lavou-se a solução com água destilada até a diminuição do pH da solução para 7, aproximadamente. Em seguida, a biomassa nanomodificada foi seca em estufa a 50°C por 72 h. O material seco foi acondicionado em recipiente plástico previamente descontaminado.



Figura 1- Imagens da síntese do nanocompósito a partir da biomassa do bambu.

A: gotejamento de NH_4OH sobre a solução de Fe (II) e Fe (III)

B: formação do nanocompósito a partir da inserção da magnetita na biomassa de bambu.

- DETERMINAÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO (pH_{PCZ})

A determinação do pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}) foi conduzida para se obter o pH no qual as cargas superficiais do adsorvente se anulam. Para tal, foram empregadas soluções aquosas de cloreto de sódio 0,1 mol/L foram preparadas com NaCl 99% m/m (LabSynth, São Paulo). O estudo foi conduzido em valores de pH variando entre 2 e 12, tendo sido ajustados com soluções 0,05 mol/L de HCl 36% m/v e NaOH 97% m/v (Dinâmica, Piracicaba – SP). Aos frascos contendo soluções de NaCl, nos diferentes valores de pH, foram adicionados 100 mg do adsorvente. As misturas foram agitadas em mesa agitadora nas condições anteriormente descritas. Decorridas 24 h de ensaio as soluções foram filtradas e o pH final da solução anotado. Os experimentos foram realizados em triplicata.



- **ENSAIOS DE ADSORÇÃO**

Na realização dos ensaios descritos nesse trabalho foram utilizadas biomassa *in natura* e nanomodificada. Na avaliação da capacidade de adsorção trabalhou-se com pH em $4,50 \pm 0,1$, tendo sido utilizados 10 ml de solução de negro de eriocromo nas concentrações de 10; 20; 40; 100; 500; e 600 mg/L (Figura 2). A experimentação foi conduzida utilizando-se 50 mg de adsorvente e alíquotas de 10 ml de solução do corante. O tempo de contato entre contaminante e adsorvente foi de 2 h, em incubadora (Shaker-Marconi modelo MA-420) sob constante agitação a 200 rpm e 28°C. Após este período de incubação, os sobrenadantes foram recolhidos para análise por espectrometria de absorção na região do UV-Vis, para determinação do teor de corante remanescente (não adsorvido), a 530 nm (Genesys, 10S, UV-VIS da Thermo Scientific).

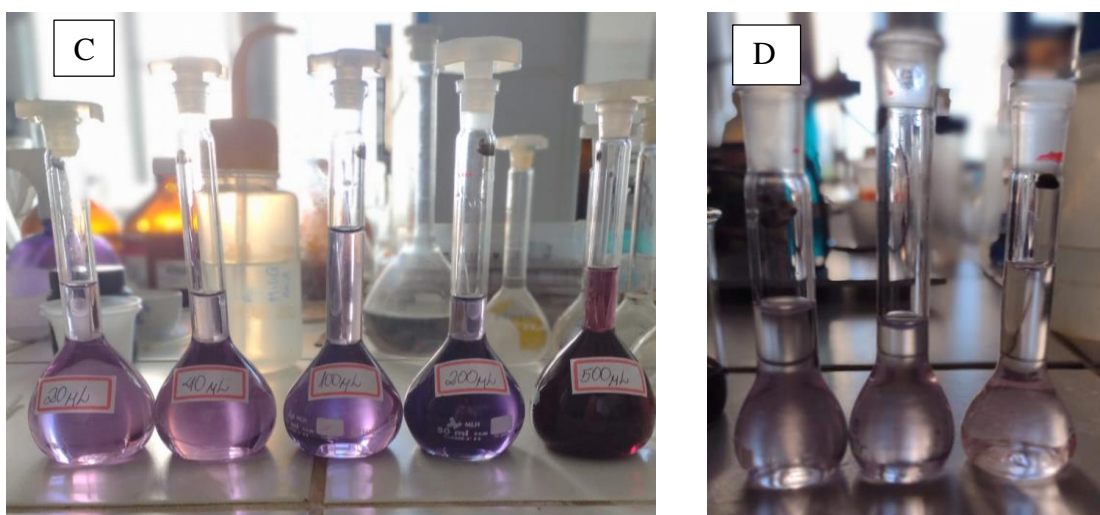


Figura 2 – Soluções de trabalho usadas para a curva analítica do negro de eriocromo para os estudos de adsorção. C: soluções “mãe” utilizadas no preparo das soluções de 10 ml nas concentrações entre 10 e 600 mg/L. D: imagem das soluções na concentração de 10 mg/L (triplicatas).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

- **PONTO DE CARGA ZERO (pH_{PCZ}).**

O pH_{PCZ} é o parâmetro que prediz o valor de pH no qual um sólido apresenta em sua superfície carga eletricamente nula, ou seja, a quantidade de carga positiva e negativa são numericamente iguais. Então, em soluções com pH abaixo do pH_{PCZ} a superfície do material adsorvente estará carregada positivamente, enquanto que acima deste valor a superfície estará carregada negativamente. Determinar o pH_{PCZ} permite inferir que tipo de espécie (aniônica ou catiônica) o adsorvente tem maior potencial para adsorver. O pH_{PCZ} corresponde à faixa na qual o pH da solução entra em equilíbrio e se mantém constante, independentemente do pH inicial.

Conforme pode ser observado na Figura 3, os valores médios de pH_{PCZ} encontrados para o material *in natura* e nanomodificado foram 5,52 e 4,84, respectivamente.

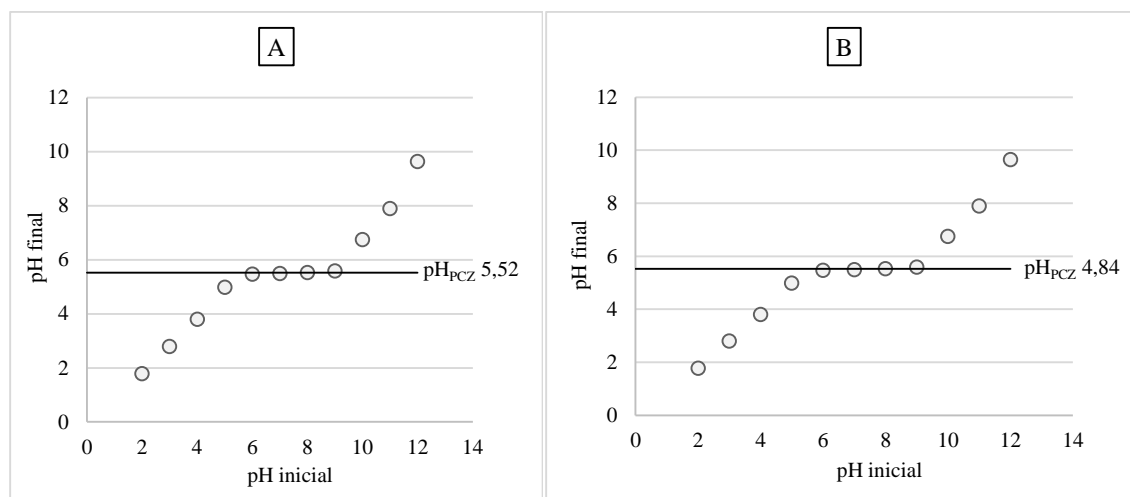


Figura 3 - Ponto de carga zero (pH_{PCZ}) da biomassa de bambu *in natura* (A) e nanomodificada (B) utilizando 100 mg de biossorvente e 25 ml de NaCl 0,1 mol/L na faixa de pH de 2-12. n = 3.

Logo, conforme dados do presente estudo, a faixa de pH de interesse para os estudos de adsorção de substâncias aniônicas encontra-se abaixo de 4,84, onde a superfície do adsorvente é, predominantemente, positiva. Em soluções com pH acima do pH_{PCZ} a superfície do material adsorvente estará carregada negativamente estando propensa a adsorção de partículas catiônicas. Portanto, os ensaios de adsorção do corante aniônico negro de eriocromo foram conduzidos em pH 4,5, abaixo da faixa do pH_{PCZ} .

- CAPACIDADE DE ADSORÇÃO



De acordo com os resultados expostos no gráfico da Figura 4, é possível observar que ambos os materiais estudados possuem considerável potencial de adsorção para negro de eriocromo. A capacidade máxima de adsorção para a biomassa de bambu *in natura* e nanomodificada com magnetita foi, respectivamente, 48,2 e 57 mg de corante para cada grama de adsorvente.

O estudo também revelou que o potencial de adsorção do nanocompósito e da biomassa sem tratamento ficou acima de 99,90% para as soluções com concentrações de até 100 mg/L. Para solução com concentração de 200 mg/L o percentual de remoção encontra-se em 91,45 %. Para as soluções com concentrações de 500 e 600 mg/L a remoção ficou em torno de 52,50%.

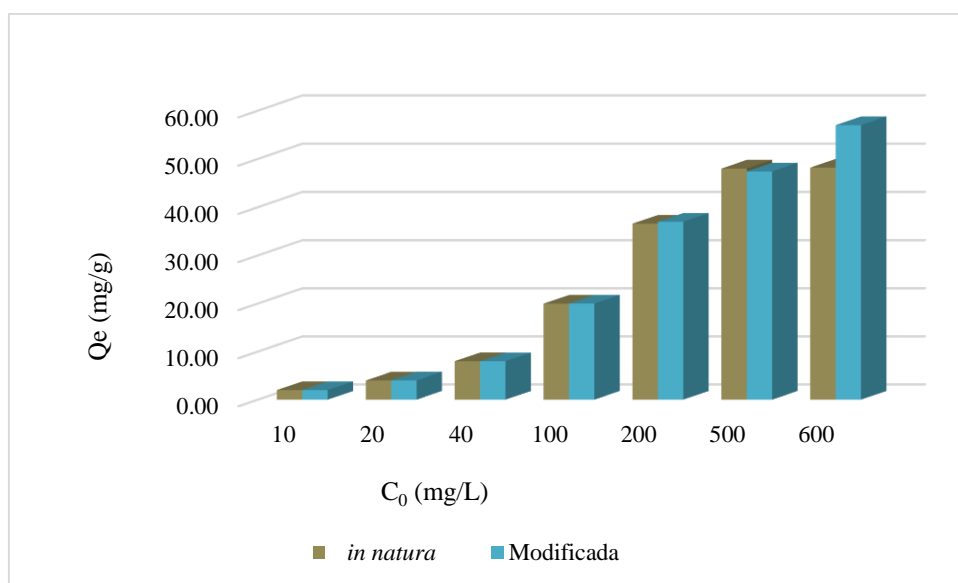


Figura 4 - Capacidade de adsorção de preto de eriocromo por biomassa de bambu *in natura* e nanomodificada. Massa de adsorvente 10 mg com 10 ml de solução de negro de eriocromo. n = 3.

* Q_e = Capacidade de adsorção; C₀ = concentração inicial

Souza e Carvalho (2020) estudando o potencial de carvão ativado, obtido a partir de lodo de estação de tratamento de água, na adsorção de negro de eriocromo, verificaram que o material obtido mostrou-se promissor tanto para a produção de carvão ativado quanto para adsorção deste corante, tendo apresentado capacidade de adsorção de 4,5 mg/g, e eficiência de remoção de 90,1%. Deb et al. (2020), trabalhando com nanocompósito

polimérico de óxido de ferro e polianilina avaliaram a adsorção assistida por ondas ultrassônicas na remoção de preto de eriocromo. Os autores demonstraram que a adsorção máxima do corante foi de 99,61% na dose de 0,8 g/L de adsorvente, tempo de sonicação de 27 min, e concentração inicial de corante igual a 30 mg/L.

A utilização de nanocompósitos no processo de adsorção se torna atraente porque esses materiais têm uma elevada relação entre superfície/volume elevada, além de que os nanomateriais têm maior capacidade de adsorção e são preferidos para remoção de corantes, metais e outros componentes (JETHAVE et al., 2019), em meio aquoso. As nanoestruturas de óxidos metálicos, como por exemplo as MNPs de MnO_3 , Co_3O_4 , NiO_2 e Fe_2O_3 figuram entre os materiais mais amplamente investigados, inclusive, como material adsorvente, pois apresentam fácil reprodutibilidade, baixo custo de produção, além de exibirem propriedades metálicas e semicondutoras. O grande interesse por esses materiais se deve ao fato de MNPs de óxido de ferro serem supermagnéticas, terem alta coercividade e baixa temperatura de síntese, serem atóxicas, altamente recicláveis e/ou reutilizáveis. Essas características são atrativas para várias aplicações, desde a utilização como catalisadores a tratamento de águas residuais (SARMA et al., 2018; GOVARTHANAN et al., 2020; ABDULLAH et al., 2019). Além disso, os adsorventes radiccionais, obtidos com macropartículas e magnetizados pela adição de partículas magnéticas de Fe_3O_4 , têm a vantagem de serem de fácil separação na aplicação de um campo magnético após a adsorção, o que os torna de aplicação prática (LV; LI, 2021).

CONCLUSÕES

No presente estudo, foi possível realizar a síntese de nanocompósito magnetizado a partir de biomassa de bambu impregnada com nanopartículas de magnetita. O material obtido apresentou elevado potencial de adsorção do corante negro de eriocromo, apresentando capacidade máxima de adsorção em torno de 57 mg/g e percentual de remoção de 99,87% para concentração de 100 mg de corante por litro de solução. Para biomassa de bambu *in natura* a capacidade máxima de adsorção é 48,2 mg/g e percentual de remoção de 99,95% para concentração de corante de 100 mg/L. Os dados revelam que



tanto a biomassa do bambu como nanocompósito são bons bioSORVENTES e podem ser utilizados no tratamento de águas residuais contaminadas com corantes.

Agradecimentos

Secretaria da Ciência, Tecnologia e Educação Superior (SECITECE),
Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES)
Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ)
Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP)
Broto de bambu arte & iluminação

REFERÊNCIAS

- ABDULLAH, N. H. et al. Solid matrices for fabrication of magnetic iron oxide nanocomposites: Synthesis, properties, and application for the adsorption of heavy metal ions and dyes. **Composites Part B: Engineering**, v. 162, p. 538–568, 2019.
- AGUILA, D. M. M.; LIGARAY, M. V. Adsorption of Eriochrome Black T on MnO₂-Coated Zeolite. **International Journal of Environmental Science and Development**, v. 6, n. 11, p. 824–827, 2015.
- ALMEIDA, J. M. F. et al. Adsorption of erichrome black T from aqueous solution onto expanded perlite modified with orthophenanthroline. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 2, p. 502–513, 2017.
- BARRETO, A. C. H. et al. Novel ferrofluids coated with a renewable material obtained from cashew nut shell liquid. **Microfluidics and Nanofluidics**, v. 12, n. 5, p. 677–686, 19 mar. 2012.
- CHEMIMI, R. et al. Biosorption of Heavy Metals, Dyes and Contaminants Emerging of Concern by Lignocellulosic Biomass. **Journal of Chemical Science and Chemical Engineering**, v. 1, n. 2, p. 28–54, 2020.
- DEB, A.; DEBNATH, A.; SAHA, B. Sono-assisted enhanced adsorption of eriochrome Black-T dye onto a novel polymeric nanocomposite: kinetic, isotherm, and response surface methodology optimization. <https://doi.org/10.1080/01932691.2020.1775093>, 2020.
- GOVARTHANAN, M. et al. Non-toxic nano approach for wastewater treatment using *Chlorella vulgaris* exopolysaccharides immobilized in iron-magnetic nanoparticles. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 162, p. 1241–1249, 2020.
- JETHAVE, G. et al. Decontamination study of Eriochrome Black-T from waste water by using AlTiPbO Nanoparticles (ATPO-NPs) for Sustainable Clean Environment. **J. Water Environ. Nanotechnol**, v. 4, n. 4, p. 263–274, 1 jan. 2019.

LABUTO, G. et al. Low-cost agroindustrial biomasses and ferromagnetic bionanocomposites to cleanup textile effluents. **Desalination and Water Treatment**, v. 112, p. 80–89, 1 abr. 2018.

LV, T.; LI, B. Preparation of Novel Magnetic Sodium Alginate-Ferric(III) Gel Beads and Their Super-Efficient Removal of Direct Dyes from Water. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 29, p. 1576–1590, 2021.

PANNEERSELVAM, P.; MORAD, N.; TAN, K. A. Magnetic nanoparticle (F3O4) impregnated onto tea waste for the removal of nickel(II) from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, n. 1, p. 160–168, 15 fev. 2011.

RAHMAN, M. S.; SATHASIVAM, K. V. Heavy Metal Adsorption onto *Kappaphycus* sp. from Aqueous Solutions: The Use of Error Functions for Validation of Isotherm and Kinetics Models. **BioMed Research Internationa**, v. 2015, p. 13, 2015.

SADEGHI, S. et al. Modified wheat straw–derived graphene for the removal of Eriochrome Black T: characterization, isotherm, and kinetic studies. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 3, p. 3556–3565, 1 jan. 2021.

SARMA, M. K. et al. Composite polymer coated magnetic nanoparticles based anode enhances dye degradation and power production in microbial fuel cells. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 119, p. 94–102, 2018.

SOUZA, C. D. R. DE; CARVALHO, S. F. DE. Avaliação da cinética de adsorção do Negro de Eriocromo T em carvão ativado produzido a partir do lodo de ETA. **Scientia Amazonia**, v. 9, n. 1, p. 1–7, 2020.

VALE, A. T. DO; MOREIRA, A. C. DE O.; MARTINS, I. S. Avaliação do Potencial Energético de *Bambusa vulgaris* em Função da Idade. **Floresta e Ambiente**, v. 24, p. 123314, 2017.