

ISSN 2236-0476

## ADSORVENTES DE BAIXO CUSTO: USO DO RESÍDUO DA MANDIOCA COMO MATERIAL ADSORVENTE DE CORANTES CATIONICOS

Thays Mitsuko Tsuji<sup>1</sup>; Gustavo Pacheco Percinoto<sup>2</sup>; Eliane Dalva Godoy<sup>3</sup> e Giselle Giovanna do Couto<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Universidade Estadual de Maringá, Umuarama, Paraná, [thaysmitsuko@hotmail.com](mailto:thaysmitsuko@hotmail.com)

<sup>2</sup> Universidade Estadual de Maringá, Umuarama, Paraná, [pacheecco@hotmail.com](mailto:pacheecco@hotmail.com)

<sup>3</sup> Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, Paraná, [hddanesi@terra.com.br](mailto:hddanesi@terra.com.br)

<sup>4</sup> Universidade Estadual de Maringá, Umuarama, Paraná, [coutogg@gmail.com](mailto:coutogg@gmail.com)

### Introdução

A presença de corantes no meio ambiente tem problemas de cunho toxicológico e estético como cita Rafatullah et al (2010).

O azul de metileno, um corante cationico — que pode ser lançado por várias indústrias como as têxteis, de papel, de plástico etc. — influencia diretamente na coloração e turbidez da água, se lançado a corpos d'água sem o prévio tratamento, também é prejudicial à saúde humana e de animais, alguns destes malefícios são: dificuldade de respiração, náuseas, vômitos, sudorese profusa.

A retirada de corantes dos meios aquáticos, nem sempre é uma tarefa fácil, pois nos tratamentos químicos e/ou físicos, muitas vezes os produtos formados são mais tóxicos, o azul de metileno, ao ser aquecido pode gerar óxido de enxofre e óxido nítrico, como afirma a Ficha de Informação de Segurança de Produtos Químicos (2009). Tendo em vista os possíveis problemas causados nestes tipos de tratamentos, a adsorção como ferramenta para a retirada do azul de metileno de corpos d'água é uma solução, pois se trata de um fenômeno físico-químico muito eficaz, onde as moléculas de um adsorbato (neste caso o azul de metileno) se aderem à superfície de um adsorvente (a mandioca).

A mandioca (*Manihot esculenta Crantz*) é uma raiz originária da América do Sul, sendo que o Brasil participa com cerca de 15% da produção mundial, segundo a EMBRAPA. É uma matéria-prima abundante, o que torna interessante a pesquisa do seu potencial de adsorção na retirada de azul de metileno de águas residuárias.

### Materiais e métodos

Primeiramente as farinhas de mandioca, provenientes de uma indústria da região Noroeste do Paraná, foram secas em estufa à 55°C por 24 horas. Após foram separadas em peneiras com diferentes tamanhos (28, 32, 48 e 100 mesh). Cada tamanho foi acondicionado em sacos plásticos e guardado sob a proteção de luz. Para a modificação com ácido e base da superfície das farinhas de mandioca foram utilizadas duas soluções, sendo uma de ácido sulfúrico e a outra de hidróxido de sódio. As farinhas foram colocadas em contato com o modificador de superfície em um erlenmeyer e levados à agitação vigorosa por 2 horas. Passado este tempo, as farinhas foram filtradas em funil de Büchner, lavadas várias vezes

ISSN 2236-0476

com águas destilada, secas em estufa à 328,15 K por 24 horas e armazenadas em sacos plásticos.

Depois de tratada colocou-se 1g de farinha de mandioca (exceto nos estudos da variação de massa do adsorvente, cujas massas utilizadas foram 1,5g; 2,0g; 2,5g; 3,0g; 3,5g; 4,0g; 4,5g; 5,0g), em um erlenmeyer com capacidade de 250mL e em seguida adicionado 100 mL da solução de azul de metileno em uma concentração de 0,1 g/L (exceto para os estudos em diferentes concentrações, nas quais foram utilizadas 0,2g/L; 0,3 g/L; 0,4 g/L; 0,5 g/L; 0,6 g/L; 0,7 g/L; 0,8 g/L; 0,9 g/L; 1,0 g/L). Levados à um agitador do tipo *Shaker* com temperatura constante de 25°C e agitação de 200 rpm. Em seguida as soluções foram filtradas, e o líquido levado a uma análise no espectrofotômetro de UV-VIS onde foi possível analisar a quantidade de azul de metileno adsorvida.

### Resultados e Discussão

Os substratos utilizados, para adsorção de azul de metileno, passaram por processos químicos visando a modificação da superfície, fazendo uso de ácidos e bases inorgânicos, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e NaOH, respectivamente. Após o tratamento da superfície foi realizada medidas de potencial zeta, para determinar a carga da superfície do substrato. Na Figura 1 estão mostrados os valores de potencial zeta em função do pH para a biomassa sem tratamento (BM), a biomassa após o tratamento ácido (BM-AC) e a biomassa tratada com base (BM-BA).

A análise de potencial zeta ( $\zeta$ ) fornece informações sobre as características da superfície, este potencial é um indicador da carga que uma superfície adquire quando um material está em um meio líquido. Quanto maior o valor desse potencial, em módulo, significa que a suspensão formada seja estável. Outra informação importante que o potencial zeta permite obter é a carga que a superfície está carregada.

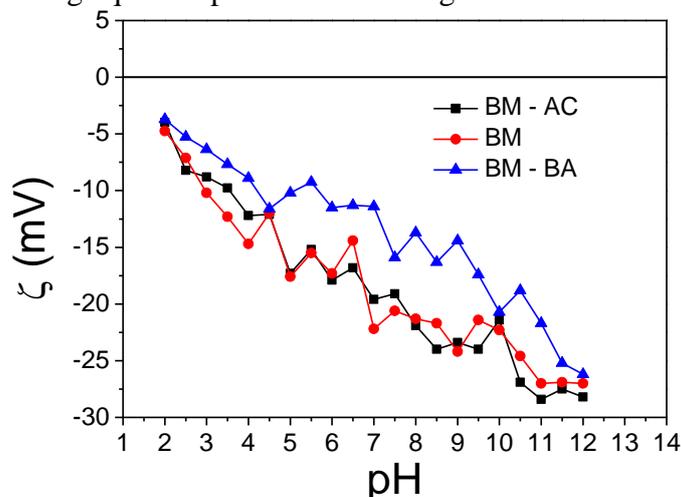


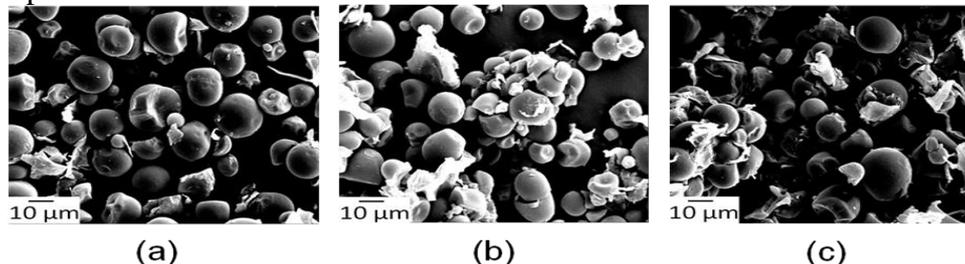
Figura 1: Medidas de potencial zeta para as biomassas antes e após tratamento de superfície.

ISSN 2236-0476

Nota-se que as três superfícies analisadas apresentam valores de potencial negativo em toda faixa de pH utilizado, indicando que a superfície da biomassa é carregada negativamente e essa característica é independente do tratamento químico realizado na superfície. Não se observa ponto isoeletrônico não sendo possível a inversão na carga da superfície. A presença da carga negativa faz com que a biomassa de mandioca seja indicada para adsorção de compostos que apresentem cargas positivas, promovendo uma interação entre o adsorvente e o adsorvato do tipo eletrostática.

Outro fator importante que as medidas de potencial zeta permite analisar é a estabilidade da dispersão coloidal. Altos valores, em módulo, de potencial zeta indicam que a dispersão coloidal formada é estável. Nas amostras estudadas esta maior estabilidade ocorre em pH básico, pois nesta faixa de pH observa-se os maiores valores de potencial zeta.

A morfologia e a área superficial são parâmetros importantes para o estudo da adsorção, portanto foram obtidas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos substratos a fim de analisar se o tratamento químico da superfície provocaria grandes mudanças na morfologia da farinha. As imagens estão mostradas na Figura 2. Pode-se perceber a presença de amido em todas as amostras, sendo que as estruturas deste não foram alteradas após o tratamento das amostras.



**Figura 2:** Imagens de MEV dos substratos (a) sem tratamento, (b) após tratamento com ácido e (c) após tratamento com base.

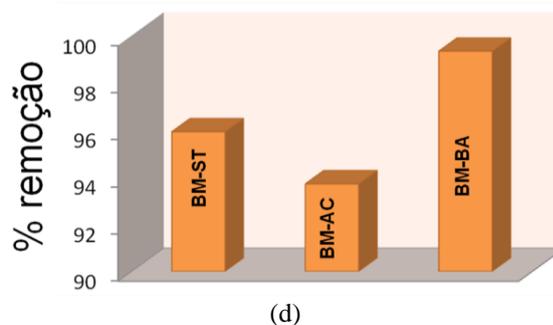
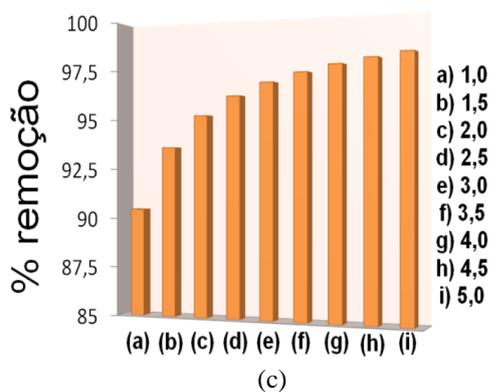
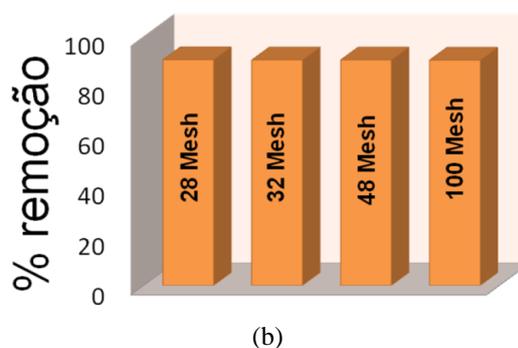
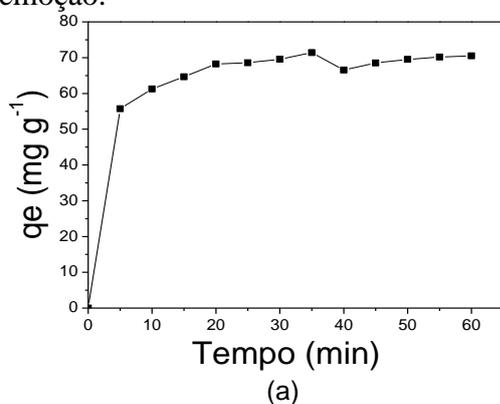
Para estudar a capacidade de adsorção do amido presente na mandioca foram feitos estudos da influência de alguns parâmetros que são importantes para entender o processo de adsorção. Neste trabalho foram estudados os seguintes parâmetros: (i) tempo de contato; (ii) concentração da solução de azul de metileno; (iii) massa de substrato, (iv) granulometria e (v) pH. Os resultados obtidos estão mostrados na Figura 3.

O gráfico mostrado na Figura 3(a) mostra que a adsorção ocorre mais rapidamente em tempos menores. Este fato é esperado, uma vez que com o passar o tempo os sítios de adsorção vão sendo ocupados por moléculas de azul de metileno, não ficando mais livre e, portanto, parando o processo de adsorção.

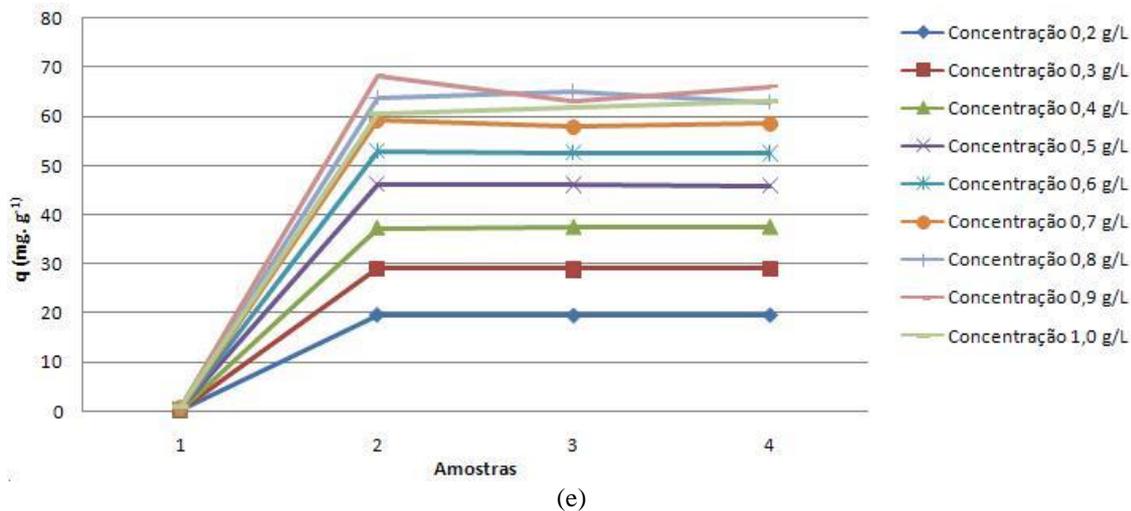
Nota-se que o percentual de remoção é maior que 90% em todas as granulometrias estudadas (Figura 3(b)), indicando que a quantidade de sítios de adsorção não é influenciada pela granulometria da farinha, portanto a capacidade de remoção do AM da solução aquosa é independente da granulometria da farinha de mandioca, uma vez que a farinha de mandioca é formada, majoritariamente, por amido, que apresentam forma esférica e tamanhos de grão muito próximos.

ISSN 2236-0476

Outro parâmetro estudado na adsorção de AM de soluções aquosas em biomassa de mandioca foi a massa de substrato (figura 3(c)). Um aumento na massa do substrato promove uma maior quantidade de sítios de adsorção, portanto espera-se que com o aumento da massa do substrato ocorre um aumento significativo na porcentagem de remoção do corante de soluções aquosas. A porcentagem aumenta significativamente com a massa, sendo que aumenta de 90% para 97,5% quando a massa é aumentada em cinco vezes. Com o aumento da massa ocorre o aumento do número de sítios de adsorção, fazendo com que a remoção do corante da solução aquosa seja favorecida o que resulta em um melhora na capacidade de remoção.



ISSN 2236-0476



**Figura 3:** Influência dos parâmetros experimentais na adsorção de azul de metileno: (a) tempo de contato; (b) granulometria; (c) massa do substrato; (d) tratamento da superfície e (e) concentração da solução.

Os substratos tratados quimicamente e o sem tratamento foram utilizados para ensaios de adsorção. Após a etapa de contato entre a solução contendo o corante e os substratos foram feitas as medidas de UV-Vis para determinar a quantidade de corante que foi adsorvida ao substrato. Na Figura 3(d) está mostrado o gráfico de porcentagem de remoção em função do tratamento de superfície, para estudar qual a influência do tratamento da superfície na adsorção de azul de metileno. Para os três substratos a porcentagem de remoção foi maior que 90%, sendo que o tratamento básico fez que a remoção apresentasse porcentagem superior a 95%. Isso pode ser devido a um aumento do número de sítios de adsorção que o ataque ácido pode causar. O comportamento da biomassa que não passou por nenhum tratamento se mostrou muito promissor, uma vez que se busca um adsorvente de baixo custo para remoção de corantes de águas.

Na Figura 3 (e) pode-se perceber que com o aumento da concentração de AM ocorre um aumento na quantidade de corante adsorvido para uma mesma massa de adsorvente. Este fato pode ser atribuído a dois fenômenos: (i) a presença de muitos sítios de adsorção que só são preenchidos completamente com o aumento da concentração inicial do corante ou, (ii) o processo de adsorção ocorra em múltiplas camadas, ou seja, a adsorção de corante se dá, em uma primeira camada, sobre a superfície da biomassa e, depois de todos os sítios ocupados. Entretanto a partir da concentração de 0,8 g/L os níveis de adsorção não se alteram consideravelmente, isto ocorre porque na concentração de 0,8 g/L é exatamente onde acontece o equilíbrio adsorção/dessorção.

A melhor maneira de estudar como ocorre a adsorção do corante sobre a superfície do AM é através do estudo das isotermas de Langmuir e Freundlich. O modelo que melhor se ajustou foi o de Langmuir, indicando que o processo de adsorção do AM na superfície do amido presente na mandioca se dá na forma de uma monocamada, na qual todos os sítios apresentam a mesma energia de adsorção.

ISSN 2236-0476

Tendo em vista os dados experimentais e teóricos, pode-se considerar a mandioca como uma boa alternativa no pré-tratamento de águas residuárias para a retirada de azul de metileno, além de ser uma matéria-prima barata, abundante em todo o país, pois segundo a EMBRAPA a mandioca é produzida em todos os estados, é também bastante eficaz, sem precisar de tratamentos muito elaborados ou caros.

### Agradecimentos

Universidade Estadual De Maringá, Laboratório de Materiais Magnéticos e Coloides, IQ/UNESP/Araraquara, CNPq.

### Referências bibliográficas

EMBRAPA. **Mandioca**. Embrapa Mandioca e Fruticultura: Cruz das Almas, BA. Disponível em: <[http://www.cnpmf.embrapa.br/index.php?p=pesquisa-culturas\\_pesquisadas-mandioca.php](http://www.cnpmf.embrapa.br/index.php?p=pesquisa-culturas_pesquisadas-mandioca.php)>. Acesso em: 15 fev. 2013.

LABSYNTH. **Ficha de Informação de Segurança de Produtos Químicos: Azul de Metileno**. Labsynth: Diadema, SP, 2009. Disponível em: <[http://sglab.com.br/fispq/FISPO\\_Item\\_953.pdf](http://sglab.com.br/fispq/FISPO_Item_953.pdf)>. Acesso em: 20 out. 2012.

RAFATULLAH, M; SULAIMAN, O.; HASHIM, R.; AHMAD A. Adsorption of Methylene Blue on Low Cost Adsorbents: a Review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, p. 70-80, 2010.

SHAW, D. J.; **Introdução à química dos colóides e de superfícies**; 3. ed.; São Paulo: Blucher, 1975.