

A UTILIZAÇÃO DE CASCA DE PEQUI COMO ADSORVENTE DO CORANTE VERMELHO DE FENOL EM MEIO AQUOSO

Guilherme Nunes Oliverio¹, Katlen Hellem Pereira da Silva², Jonierson de Araújo Cruz³, Ângelo
Cássio Bezerra Nascimento³, Willy Deivson L. da Silva³, Jhonatam de Oliveira Carvalho⁴

¹Aluno do Curso técnico de Informática Integrado ao Ensino Médio– IFTO, Araguaína. Bolsista PIBIC-EM do CNPq.
e-mail: guilhe_vida28@hotmail.com

²Aluna do Curso técnico de Informática Integrado ao Ensino Médio– IFTO, Araguaína. IC voluntária.

³Professor do EBTT do IFTO, Araguaína. Coorientadores/colaboradores.

⁴Professor do EBTT do IFTO, Araguaína e orientador do projeto. email: jhonatam.carvalho@ifto.edu.br

Resumo: A utilização de corantes pelo homem se dá a milhares de anos. Em meio aquoso, esses compostos possuem a capacidade de dificultar a fotossíntese de vegetais subaquáticos e a entrada de luz. Entre os vários métodos de despoluição de recursos hídricos, a adsorção em fase líquida é um dos métodos mais populares e eficientes para a remoção de poluentes de efluentes. Com isso, o objetivo desse trabalho é desenvolver um biossorvente a partir da dos resíduos do pequi para remover o corante vermelho de fenol em meio aquoso. As amostras foram coletadas em feiras e nos mercados da cidade de Araguaína – TO. Os resíduos coletados foram secos à temperatura ambiente por 18 horas e posteriormente lavados e cortados em pedaços. Após esse período, os resíduos foram colocados na estufa na temperatura de 50 °C durante 24 horas. O material foi submetido a pré-tratamentos ácido e básico. O experimento de biossorção foi realizado utilizando quantidades fixas de biossorvente, 0,1 g, que foram colocadas em frascos erlenmeyers de 50,0 mL contendo 20,0 mL da solução de vermelho de fenol 10 mol.L⁻¹, com tempo de contato de 24 horas. A seguir, os frascos erlenmeyer foram colocados na mesa de agitação a 180 rpm. Após a agitação, separou-se o biossorvente das soluções aquosas por filtração e por centrifugação a 3000 rpm por 10 minutos a 25°C. As concentrações finais das soluções do corante foram determinadas utilizando o equipamento espectrofotômetro. Os resultados apresentam o limite de detecção do corante de 1 mg.L⁻¹ e o limite de quantificação de 22 mg.L⁻¹. O comprimento de onda ideal do corante foi 432 nm. O biossorvente apresentou uma porcentagem de adsorção 30,0% e capacidade de adsorção de 0,64 mg.g⁻¹ corante vermelho de fenol em solução aquosa.

Palavras-chave: biossorção, corante, despoluição, vermelho de fenol

1. INTRODUÇÃO

Desde a Revolução Industrial a sociedade iniciou uma poluição ambiental negligente, imaginando o meio ambiente como um depósito de resíduo que possuía uma capacidade de suporte de carga infindável (CARVALHO, 2012).

Com isso, a ciência passou a se preocupar a descobrir como reduzir os impactos ambientais e como remediar a poluição, sendo o meio aquático um dos mais prejudicados.

Os corantes representam um problema ambiental emergente. Uma grande quantidade de resíduos de corantes é descartada nos efluentes durante o processo de tingimento na indústria têxtil e também pelos laboratórios.

A adsorção tem sido considerada superior a outras técnicas tanto para a reutilização de água como para regeneração de muitos adsorventes após seu uso (MIMURA, SALES e PINHEIRO, 2010). Contudo, o primeiro passo para um processo de adsorção eficiente é a escolha de um adsorvente com alta capacidade de adsorção e elevada eficiência para a remoção do adsorvato. Além disso, o adsorvente também deve estar disponível em grandes quantidades e baixo custo (ROYER, 2008).

Dentre as frutíferas nativas desta região destaca-se o pequi (*Caryocar brasiliense Camb*), fruto também conhecido como ouro do cerrado, por seu alto valor econômico e nutricional

(FIGUEIREDO, R. W.; MAIA; FIGUEIREDO, E. A., 1989). O pequi é encontrado em todo o cerrado brasileiro, com grandes plantações naturais nos Estados de Maranhão, Piauí, Pará, Mato Grosso, Goiás, Minas Gerais e Tocantins (RIBEIRO, 2000). A polpa de cor amarela, devido ao sabor exótico e ao aroma forte e característico é muito apreciada e utilizada, pela população de vários Estados do Norte, Nordeste e Centro-Oeste, como tempero no preparo de arroz, frango, carnes e na fabricação de licores (LIMA et al., 2007).

Visto a elevada quantidade de resíduos gerada pelo pequi, pois os resíduos não são utilizadas, a mesma pode ser direcionada para a produção de bioissorvente para remover poluentes dos recursos hídricos.

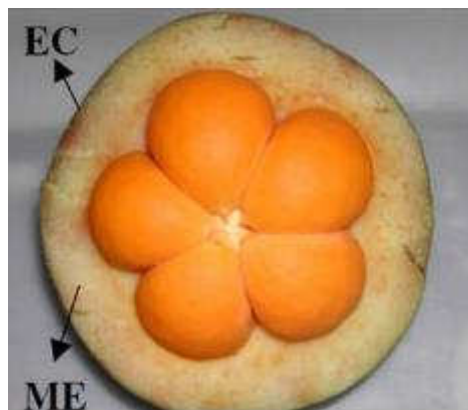
Com isso, esse trabalho tem como objetivo utilizar os resíduos do pequi para remover o corante vermelho de fenol em meio aquoso.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Coleta das amostras

Os resíduos do pequi, epicarpo coriáceo verde (EC) e mesocarpo externo (ME) foram coletados no Mercado do município de Araguaína do Estado do Tocantins e levados em sacolas plásticas para o Laboratório Multididático localizado no Instituto Federal do Tocantins, Campus de Araguaína (Fonte: Rodrigues (2005)).

Figura 1). Em seguida, os resíduos (EC e ME) foram lavados com água destilada e utilizados para a preparação do bioissorvente.



Fonte: Rodrigues (2005).

Figura 1. Fruto de *Caryocar brasiliense* Camb: EC - epicarpo coriáceo verde, ME - mesocarpo externo.

2.2 Preparo do bioissorvente

Os resíduos coletados (EC e ME) foram secos ao sol por 18 horas e posteriormente lavadas e cortadas em pedaços. Após esse período, o EC e o ME foram colocadas na estufa na temperatura de 50 °C durante 24 horas (CRUZ, 2009). Os processos de secagem são realizados para retirar a umidade do material.

A seguir, o material é colocado em um béquer e submetido a pré tratamentos, que podem ser:

- **Ácido** – adiciona-se uma solução de HCl 0,05 mol L⁻¹, deixando 10 minutos de repouso a temperatura ambiente e logo após realiza-se filtração, para separar o bioissorvente da solução ácida. Em seguida, lava-se o material com água destilada, seguindo a metodologia de Cruz (2009), com modificações.
- **Alcalino** - o material foi tratado com NaOH 0,5 mol L⁻¹, ficando em repouso durante 20 minutos e, logo em seguida, realiza-se uma filtração simples, para separar o bioissorvente da solução básica. O material foi lavado excessivamente com água destilada.

Depois de realizada quaisquer etapas, o material bioissorvente foi colocado na estufa, na temperatura de 50 °C durante 24 horas. Após a secagem, o material foi triturado com liquidificador e, para uma maior granulação, posteriormente foi realizada maceração utilizando almofariz e pistilo.

Foram realizados pré tratamento em amostras separadas: somente ácido, somente básico e nos dois meios, para verificar a capacidade adsortiva do bioissorvente após ter sofrido ambos os pré tratamentos. Também foi deixado amostras sem passar pelos tratamentos descritos anteriormente.

2.3 Determinação do corante vermelho de fenol pelo método espectrofotométrico

A análise do corante vermelho de fenol (Figura 2) em meio aquoso será realizada de acordo com os métodos propostos no Standard Methods for the Examination of Water Wastewater (APHA, 1995).

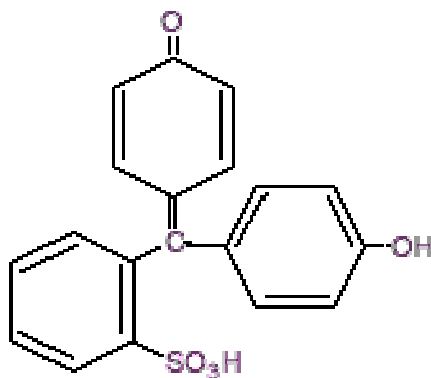


Figura 2. Estrutura química do corante vermelho de fenol.

A otimização do processo de determinação do corante vermelho de fenol foi realizada, inicialmente, com varredura no espectrofotômetro FEMTO 800 XI no UV-VIS na concentração de 10 mg L⁻¹ para a descoberta do comprimento de onda com maior absorção de energia.

Em seguida, foi feita soluções do corante com várias concentrações, na faixa de 1 a 50 mg L⁻¹, para a análise da descoberta do limite de detecção e do limite de quantificação do corante vermelho de fenol pelo espectrofotômetro FEMTO 800 XI.

Depois de descoberto os dois limites, o mínimo e o máximo, foi feita a curva padrão da absorbância vs. concentração utilizando as concentrações no intervalo entre os dois limites encontrados.

2.4 Processo de adsorção

Para verificar se o bioissorvente preparado a partir dos resíduos do pequi possui capacidade adsortiva em relação ao corante vermelho de fenol, foi realizado o estudo de adsorção. Para estes experimentos, quantidades fixas de bioissorvente, 0,5 gramas, foram colocadas em frascos erlenmeyers de 50,0 mL contendo 20,0 mL da solução do vermelho de fenol 10 mol L⁻¹, com o tempo de contato de 24 horas. Neste processo foi utilizado o bioissorvente in natura, pré-tratado com solução de HCl 0,05 mol.L⁻¹, pré-tratado com NaOH 0,5 mol.L⁻¹ e o que passou pelos dois processos de pré-tratamento. Também foi utilizado um frasco erlenmeyer contendo o corante sem bioissorvente, para verificar a veracidade do processo.

A seguir, os frascos erlenmeyer foram colocados na mesa de agitação a 180 rpm.

Após a agitação, separou-se o bioissorvente das soluções aquosas por centrifugação a 3000 rpm por 10 minutos a 25 °C.

As concentrações finais das soluções do corante foram determinadas utilizando o equipamento espectrofotômetro.

De acordo com Cardoso (2012), o cálculo da quantidade de corante adsorvido (q) e a porcentagem de remoção do corante pelo adsorvente (%Remoção) foram calculados usando-se as equações abaixo:

$$q = \frac{(C_0 - C_f) \cdot V}{m}$$

$$\% \text{Remoção} = 100 \cdot \frac{(C_0 - C_f)}{C_0}$$

onde q é a quantidade de corante adsorvido pelos adsorventes ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); C_0 é a concentração inicial de solução de corante em contato com o adsorvente ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); C_f é a concentração do corante ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) após o processo de adsorção; V é o volume de solução de corante (litros) em contato com o adsorvente e m é a massa (gramas) do adsorvente.

2.5 Otimização do processo de adsorção

Após os resultados das primeiras análises, foram aproveitadas as melhores condições (que foram de acordo com os melhores resultados) e realizado um segundo ensaio.

Na análise secundária, os resíduos do pequi tiveram a película verde removida antes do primeiro processo de secagem. O processo de bioadsorção foi realizado com bioadsorvente apenas com tratamento ácido; diminuiu-se a massa para 0,1 grama e foi realizada uma filtração com gaze antes da centrifugação, para remover um excesso de sólidos. Em todos os processos, foi realizado também com um frasco erlenmeyer contendo o corante sem bioadsorvente, para verificar a veracidade do processo.

Foram utilizadas as equações citadas anteriormente para calcular a eficiência de adsorção.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Determinação do corante vermelho de fenol pelo método espectrofotométrico

Inicialmente, foi preparada uma solução de $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de vermelho de fenol para ser realizado a varredura no UV-VIS em espectrofotômetro Femto 800 XI. No Gráfico 01, temos a análise espectrofotométrica, considerando que o máximo de absorção foi em 430 nm.

Com a realização da curva analítica, descobrimos o limite de detecção e o limite de quantificação do corante vermelho de fenol que foi 1 e $22 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, respectivamente.

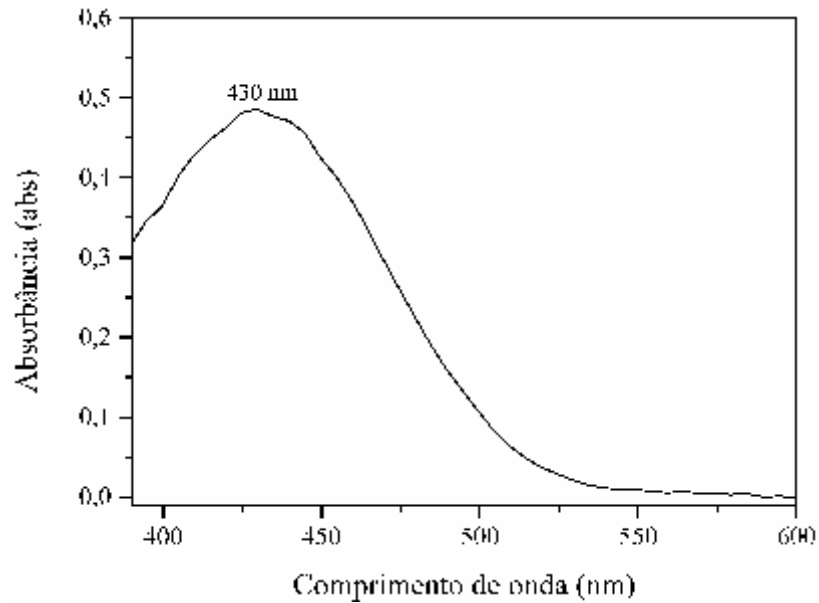


Gráfico 01. Espectro de varredura do corante vermelho de fenol na concentração de 10 mg.L⁻¹.

As soluções com diferentes concentrações do vermelho de fenol (1 a 50 mg.L⁻¹) foram utilizadas para construir uma curva padrão absorbância vs. concentração, através dos valores de absorbâncias (Gráfico 2).

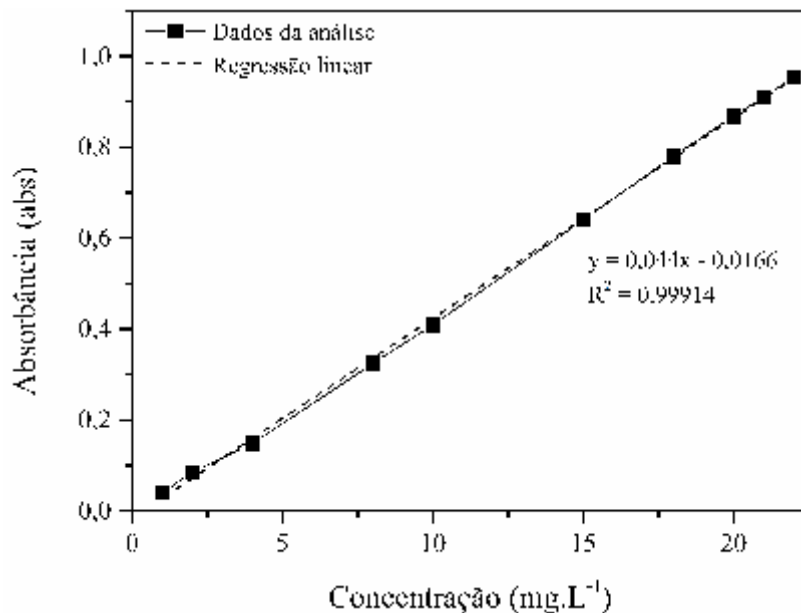


Gráfico 2. Curva analítica do corante vermelho de fenol em diferentes concentrações.

3.2 Processo de adsorção

Os resultados do processo de biossorção demonstraram ineficiência do uso do resíduo do pequi como biossorvente (Tabela 1).

Tabela 1. Valores da análise de absorvância após o processo de biossorção.

Modelos	Absorvância (abs)
Corante não tratado	0,447
Resíduo sem tratamento (In natura)	1,274
Pré tratamento ácido	0,751
Pré tratamento básico	1,351
Dois pré tratamentos	0,730

Após o processo de centrifugação, foi visualizada partículas do biossorvente tanto no fundo sedimentado como na parte superior. Este prejudicou a análise de leitura no espectrofotômetro, pois foi perceptível a presença de sólidos na cubeta durante a análise (Figura 3).



Figura 3. Mistura do corante vermelho de fenol 10 mg.L^{-1} após o processo de biossorção.

Com isso, foi necessária uma otimização do processo, para verificar se o EC e ME do pequi poderia ser usada como biossorvente.

3.3 Otimização do processo de adsorção

Pelos resultados demonstrados no processo de biossorção, os resultados com menores valores de absorvância foram com o biossorvente pré tratado com o meio ácido e básico, com uma pequena eficiência a mais comparada com o biossorvente pré tratado com ácido; por isso, nessa etapa foi utilizado apenas este biossorvente. Foi visualizado que no processo de adsorção houve um excesso de massa, o que prejudicou a leitura no espectrofotômetro. Para evitar esse problema, no processo de otimização foram utilizados 0,1 gramas de biossorvente para 20 mL do corante vermelho de fenol 10 mg.L^{-1} . Para apresentar a eficiência do método empregado, foram preparadas amostras sem a adição do biossorvente (branco) que passaram pelo mesmo processo do corante que teve a massa do biossorvente adicionada.

Após a retirada do erlenmeyer da mesa de agitação, a mistura de corante e biossorvente foi filtrada com 4 camadas de gaze. Para verificar se a gaze poderia remover o corante da solução, foi realizada a leitura em uma solução do corante que não foi filtrada (branco 2). Logo após, as soluções filtradas e a solução não filtrada foram transferidas para tubos de ensaio para realizar a centrifugação. Terminada a centrifugação, foi realizada a leitura em

espectrofotômetro.

Os resultados são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Valores da absorbância dos corantes não tratados e corante tratado.

	Absorbância (abs)
Corante não tratado (branco)	0,523*
Corante não filtrado (branco 2)	0,522*
Corante tratado	0,366*

*Valores médios de três repetições.

Após a otimização do processo, o bissorvente produzido a partir da polpa de pequi apresentou a quantidade de corante adsorvido (q) de $0,64 \text{ mg.g}^{-1}$ e a porcentagem de remoção do corante (%Remoção) de 30 % (Gráfico 3). O frasco que continha o corante sem adição de biossorvente não apresentou resultado diferente do inicial.

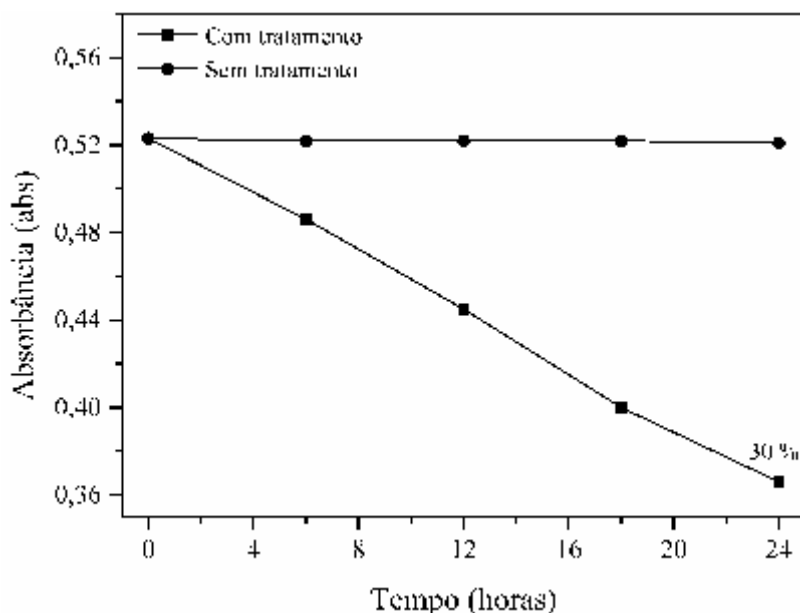


Gráfico 3. Porcentagem de adsorção do corante vermelho de fenol na concentração de $10,0 \text{ mg L}^{-1}$ após 24 horas.

Em análises realizadas por Royer (2008), a casca do pinhão foi utilizada para adsorver o corante reativo 194 hidrolisado, obtendo o resultado de eficiência de adsorção de $6,89 \text{ mg.g}^{-1}$.

Melhores resultados foram apresentados por Cardoso (2012) utilizando talo de açaí para adsorver os corantes preto reativo 5 e laranja reativo 16, apresentaram a quantidade máxima de corante adsorvido (q) de $52,3 \text{ mg.g}^{-1}$ e $61,3 \text{ mg.g}^{-1}$, respectivamente. Além disso, também utilizou casca de cupuaçu para adsorver os corantes vermelho reativo 194 e azul direto 53, mostrando uma quantidade máxima de adsorção de $64,1 \text{ mg.g}^{-1}$ e $37,5 \text{ mg.g}^{-1}$, respectivamente.

Os elevados resultados apresentados, comparados com os resultados deste trabalho ($q = 0,64 \text{ mg.g}^{-1}$) pode ser justificado pelo fato dos resultados dos trabalhos citados estar em condições ótimas de temperatura e pH, etapa ainda não realizado por este trabalho, porém, pertence a continuação do mesmo.

6. CONCLUSÕES

Os resultados mostraram que os resíduos de pequi (EC e ME) podem ser utilizados como biossorvente do corante vermelho de fenol, devendo ser ressaltado que o processo de biossorção otimizado deve ser utilizado, ou seja, uma menor massa de biossorvente incubada com o corante vermelho de fenol e a realização de filtração antes da centrifugação.

O biossorvente produzido conseguiu remover 30,0 % do corante vermelho de fenol na concentração 10 mg.L⁻¹. Além disso, apresentou quantidade de corante adsorvido de 0,64 mg.g⁻¹, com uma massa menor que a escolhida inicialmente.

Isso demonstra que o material tem alta eficiência, devendo apenas ser otimizados fatores como: pH, temperatura, tempo de contato, efeito de várias quantidades de massa de biossorvente e verificar o efeito da concentração do corante, para que aumente a porcentagem de remoção do corante vermelho de fenol em meio aquoso.

Os resultados demonstraram que o biossorvente produzido a partir dos resíduos do pequi possui a capacidade de ser usado para remover o corante vermelho de fenol em meio aquoso.

Além disso, podemos medir a capacidade de remoção do biossorvente produzido a partir dos resíduos do pequi com outros poluentes como outros corantes e metais potencialmente tóxicos.

REFERÊNCIAS

- APHA. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. Publication Office American Public Health Association, Washington, 19. ed., 1995. APHA, AWWA, WEF.
- CARDOSO, N. F. **Adsorção de corantes têxteis utilizando biossorventes alternativos**. 2012. 120 p. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Porto Alegre.
- CARVALHO, J. O. **Descoloração enzimática do azocorante negro de eriocromo t em meio aquoso**. 2012. 84 p. Monografia (Curso de Ciências - Habilitação em Química). Universidade Estadual do Maranhão, Imperatriz.
- CRUZ, M. A. R. F. **Utilização da casca de banana como biossorvente**. 2009. 67 p. Dissertação (Mestrado em Química dos Recursos Naturais). Universidade Estadual de Londrina, Londrina.
- FIGUEIREDO, R. W.; MAIA, G. A.; FIGUEIREDO, E. A. Propriedades físico-químicas e composição dos ácidos graxos da fração lipídica da polpa e amêndoa do pequi (*Caryocar coriaceum* Wittm). **Ciências Agrônomicas**, v. 20, n. 1/2, 1989.
- LIMA, A.; SILVA, A. M. O.; TRINDADE, R. A.; TORRES, R. P.; MANCINI-FILHO, J. Composição química e compostos bioativos presentes na polpa e na amêndoa do pequi (*Caryocar brasiliense*). **Revista Brasileira Fruticultura**, v. 29, n. 3, p. 695-698, 2007.
- MIMURA, A. M. S.; SALES, J. R. C.; PINHEIRO, P. C. Atividades experimentais simples envolvendo adsorção sobre carvão. **Química Nova na Escola**, v. 32, n° 1, fev. 2010.
- RIBEIRO, R. F. **Pequi o rei do cerrado**. Belo Horizonte: Rede Cerrado, 2000. p. 62.
- RODRIGUES, L. J. **O pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.): ciclo vital e agregação de valor pelo processamento mínimo**. 2005. 164 p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos), Universidade Federal de Lavras, Lavras.
- ROYER, B. **Remoção de corantes têxteis utilizando cascas de semente de *Araucaria angustifolia* como biossorvente**. 68 p. 2008. Tese (Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.