DOI: 10.51189/iii-coninters/10437

CASCA DE FEIJÃO GUANDU COMO BIOADSORVENTE DO AMARELO DE TARTRAZINA

ANA GABRIELLY BERTOLANI; JOÃO GABRIEL DA SILVA ANDRADE; VAGNER ROBERTO BATISTELA; FERNANDO RODRIGUES DE CARVALHO

RESUMO

Corantes sintéticos fazem parte de muitos efluentes industriais que contaminam as águas naturais. O Amarelo Tartrazina (TAR) é um corante do grupo dos azo compostos muito empregado em indústrias de alimentos. Portanto, quando descartado como efluente pela indústria pode causar danos ao meio ambiente. Entre as várias técnicas existentes para remover corantes de corpos hídricos, destaca-se a adsorção. Os bioadsorventes são uma alternativa para reduzir o custo da técnica de adsorção. Assim, o objetivo deste trabalho foi investigar a utilização da casca do Feijão Guandu (FG), na forma *in natura*, com tratamento básico e com tratamento ácido, para a remoção do TAR. Foi realizado FTIR para caracterização do bioadsorvente, determinado do ponto de carga zero (pHPCZ), analisado a dosagem do bioadsorvente, cinéticas e isotermas de adsorção. O FTIR mostrou a presença de moléculas de celulose, hemicelulose e lignina, que são espécies químicas que contribuem para a adsorção de corantes. A determinação do pHPCZ, foi de 3,68 para o bioadsorvente *in natura*, 3,35 tratado em meio ácido e 5,53 tratado em meio básico. A análise de dosagem mostrou que o equilíbrio foi atingido a partir de 0,02 g de massa do FG e adsorção (q) de 1,2 mg g^{-1} no FG com tratamento ácido e aproximadamente 0,95 mg g^{-1} com tratamento básico e *in natura*. A cinética de pseudo segunda ordem foi a que obteve melhor ajuste e quantidade de adsorção em equilíbrio (qe) foi maior no FG com tratamento ácido, obtendo 1,49 mg g^{-1}. O processo de adsorção no sistema de tratamento *in natura* e básico foram mais rápidos, sendo 0,04204 e 0,04395 g mg^{-1} min^{-1}, para o tratamento ácido e básico, respectivamente. A análise das isotermas de adsorção mostraram que a isoterma de Langmuir foi o modelo onde obteve-se o melhor ajuste. A casca do FG, com tratamento ácido, apresentou a maior capacidade de adsorção, 2,63 mg g^{-1}. Para o FG in natura e com tratamento básico foi de 1,53 e 0,638 mg g^{-1}, respectivamente.

Palavras-chave: Adsorção; Corante; Tratamento Ácido; Tratamento Básico.

ABSTRACT

Synthetic dyes are part of many industrial effluents that contaminate natural waters. Tartrazine Yellow (TAR) is a dye from the azo group compounds, widely used in food industries. Therefore, when discarded as effluent by the industry, it may cause damage to the environment. Among various techniques to remove dyes from water bodies, adsorption stands out. Bioadsorbents are an alternative to reduce the adsorption cost technique. Thus, aim of this work was to investigate the use of the Pigeon Pea (PP) husk, *in natura* form, with basic treatment and with acid treatment, for the TAR removal. FTIR was performed to

DOI: 10.51189/iii-coninters/10437

characterize the bioadsorbent, determined from the point of zero charge (pHPCZ), analyzed the bioadsorbent dosage, kinetics and adsorption isotherms. The FTIR showed the presence of cellulose, hemicellulose and lignin molecules, which are chemical species that contribute to the dyes adsorption. The pHPCZ determination was 3.68 for the bioadsorbent *in natura*, 3.35 treated with acid and 5.53 treated with basic. Dosage analysis showed that equilibrium was reached from 0.02 g of PP husk mass and adsorption (q) of 1.2 mg g^{-1} in FG with acid treatment and approximately 0.95 mg g^{-1} treated with basic and *in natura*. The pseudo second order kinetics was best fit and the amount of equilibrium adsorption (qe) was higher in the FG treated with acid, obtaining 1.49 mg g^{-1}. The adsorption process in the *in natura* and treated with basic was faster, being 0.04204 and 0.04395 g mg^{-1} min^{-1}, treated with acid and basic, respectively. The analysis of the adsorption isotherms showed that the Langmuir isotherm model was best fit. The PP husk, with acid treatment, showed the highest adsorption capacity, 2.63 mg g^{-1}. For PP husk *in natura* and treated with basic was found 1.53 and 0.638 mg g^{-1}, respectively.

Key Words: Adsorption; Dye; Acid Treatment; Basic Treatment.

INTRODUÇÃO

A água é uma substância essencial para a vida. Apesar do planeta ser constituído em sua grande maioria por água, apenas uma quantidade muito pequena é considerada potável (2,5%). Dessa porcentagem, ainda deve-se levar em consideração a escassez, proveniente de fatores como seca, má distribuição e poluição. A poluição de águas naturais ocorre pelo descarte de efluentes industriais. Esta poluição é um dos problemas que vem sendo enfrentado pela sociedade e, quando tratados de uma maneira inadequada, podem resultar em sérios problemas de contaminação ambiental (KUNZ *et al*., 2002).

Corantes provenientes de indústria de tintas, têxteis, papel, impressão, carpete, plástico, cosméticos e alimentos são extremamente nocivos a vida aquática. Quando presente nos efluentes industriais, os corantes tendem a reduzir a capacidade de reoxigenação da água, a passagem de luz solar e a atividade fotossintética (MALL; SRIVASTAVA; AGARWAL, 2006). Além disso, muitos corantes podem não ser totalmente removidos pelas estações de tratamento, podendo causar danos à saúde humana. Dentre os corantes mais encontrados em efluentes da indústria de alimentos, o amarelo tartrazina (TAR) tem grande destaque. O TAR (Figura 1) é um corante amarelo do grupo dos azo compostos, ou seja, apresenta o grupo funcional azo em sua estrutura (R-N=N-R'), no qual R e R' são grupos que contem átomos de carbono e nitrogênio, ligados a dois radicais aromáticos. Obtido através da tinta do alcatrão do carvão, este corante é empregado na indústria alimentícia na fabricação de balas e refrigerantes, mas tem sido foco para alguns toxicologistas e alergistas, pois pode causar alergia, asma e urticárias (PRADO; GODOY, 2003).

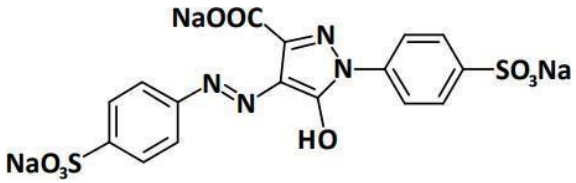


Figura 1. Estrutura química do TAR. Fonte: Os autores.

DOI: 10.51189/iii-coninters/10437

Erdem, Çölgeçen e Donat (2005) apresentam que, um dos métodos utilizados para o tratamento de efluente aquosos, com uma certa facilidade operacional, são os processos adsortivos. Porém, o carvão ativado, adsorvente utilizado nos processos adsortivos, torna o tratamento muito custoso. Assim, há grande interesse em encontrar novos materiais que possam substituir o carvão ativado.

Resíduos agrícolas, estão sendo exaustivamente estudados como materiais alternativos para serem usados nos processos adsortivos. Contudo, poucas pesquisas foram realizadas com o feijão guandu (FG). Dessa forma, o objetivo deste trabalho é verificar a possibilidade de empregar a casca do FG em diferentes formas (*in natura* e com tratamentos ácido e básico), como adsorvente para o TAR.

MATERIAIS E MÉTODOS

Tratamento da casca do feijão guandu

O FG foi coletado no Assentamento Zumbi dos Palmares, no município de Iaras, no estado de São Paulo. A casca do FG foi utilizada em três formas: *(i) in natura*; *(ii)* com tratamento básico e *(iii)* com tratamento ácido. No caso da casca *in natura*, a mesma foi lavada várias vezes com água corrente. Em seguida, a casca foi seca em estufa (Quimis, Q317M32) por 8 horas a 110 ^{o}C e triturada. Depois de triturada, a casca foi deixada de molho em água destilada por 3 semanas. Após este tratamento, a casca triturada foi seca em estufa por 8 horas a 110 ^{o}C. Na forma *in natura* a casca do FG não sofreu nenhum tratamento. Para o tratamento básico e ácido, o procedimento para ambos foi o mesmo, diferenciando apenas o reagente de ativação, onde, o material foi colocado em solução de NaOH, 0,1 mol L^{-1}, ou H3PO4, 0,1 mol L^{-1}, por 24h.

Preparo da solução estoque da TAR

Uma solução estoque de 100 mg L^{-1} do corante TAR foi preparada pela dissolução de 0,100 g de TAR em 1 litro de água destilada, sendo que as diferentes concentrações utilizadas durante as análises foram preparadas a partir dessa solução por diluições.

Determinação do ponto de carga zero (PCZ)

O PCZ é uma avaliação da carga superficial dos bioadsorventes. Para determinar esta carga superficial utilizou-se a relação apresentada pela Equação 1.

$$\Delta pH = pHKCl - pHH2O \quad (1)$$

Em que: pHpcz é o pH da solução de KCl de 1,00 mol L^{-1} e pHH2O é o pH da solução aquosa, de ambas as amostras obtidas após centrifugação. Os pH das soluções centrifugadas foram medidos usando um medidor de pH (Quimis, Q- 400MT). O ponto de carga zero (pHpcz) dos biossorventes foi estimado pela Equação 2 (BATISTELA *et al.*, 2017; OLIVEIRA *et al*., 2019):

$$pHpcz = 2.pHKCl - pHH2O \quad (2)$$

Efeito da dosagem do bioadsorvente

Para o estudo da dosagem empregou [TAR] de 20,0 mg L^{-1}, volume de 10 mL de solução de corante e o pH fixo em 2,0. A massa de adsorvente variou de 0,020 g até 0,120 g, monitorado por 120 min a 25 ºC. Todos os experimentos foram realizados em duplicata.

Avaliação da cinética de adsorção

A [TAR] foi de 20 mg L^{-1}, preparada com água destilada. Em tubos falcon,

DOI: 10.51189/iii-coninters/10437

foram colocados 10,0 mL de solução de adsorvato. Para a avaliação da cinética de adsorção a massa do FG foi de 12,0 g L^{-1} e foi adicionado na solução de TAR de forma a mantê-lo totalmente imerso, com pH fixo de 2,0. Os tubos foram tampados e colocados em agitação mecânica em agitador tipo Shaker (Marconi, modelo 830/A). Após cada tempo, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 45, 60, 90, 120, 150, 180 e 240, o adsorvente foi retirado e foi efetuado a quantificação do teor de TAR livre em solução com um espectrofotômetro UV-Vis (Femto, 700 Plus). A quantidade de TAR adsorvido (Q_t), foi calculada de acordo com a Equação 3.

$$Qt = \left(\frac{Ci - Cf}{m_{adsorvente}}\right) x V_{solução} \quad (3)$$

Onde: Q_t é a quantidade de TAR adsorvido por adsorvente em cada tempo t (mg g^{-1}), C_i é a concentração inicial da solução do corante (mg L^{-1}), C_f é a concentração final da solução do corante (mg L^{-1}), $V_{solução}$ é o volume da solução de adsorvato (L) e $m_{adsorvente}$ é a massa de adsorvente utilizada (g).

Os estudos cinéticos foram feitos em triplicata e os modelos aplicados foram o de pseudo-primeira ordem (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO), Equação 4 e 5, respectivamente:

$$qt = qe(1 - e^{k1t}) \quad (4)$$

$$qt = \frac{k\ q^2 e\ t}{1 + k2qet} \quad (5)$$

Onde q_e: quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}); q_t: quantidade adsorvida no tempo t (mg g^{-1}); k_1: constante de adsorção de pseudo-primeira ordem (L min^{-1}); k_2: constante de adsorção de pseudo-segunda ordem (g mg^{-1} min^{-1}).

Avaliação das isotermas de adsorção

O estudo isotérmico foi realizado fixando-se o tempo de equilíbrio encontrado na avaliação cinética e testando-se diferentes concentrações iniciais do adsorvato. Foi adicionado 10,0 mL da solução do adsorvato e 0,120 g (massa fixa) de adsorvente em tubos do tipo falcon, com pH fixo de 2,0. Os tubos foram tampados e dispostos verticalmente em agitador mecânico Shaker. Terminado o tempo de agitação, foi retirada uma alíquota da solução e feita a leitura em espectrofotômetro UV-Vis. A capacidade do adsorvente foi calculada conforme Equação 6. Além disso, os parâmetros de adsorção foram extraídos empregando os modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich, conforme demonstrada nas Equações 6 e 7, respectivamente:

$$Qe = \left(\frac{L}{C_e}\right) m \quad (6)$$

DOI: 10.51189/iii-coninters/10437

$$Qe = \frac{KFC^{\frac{1}{n}}_{e}}{1+KLCe} \quad (7)$$

Em que: qe é a capacidade máxima de adsorção de equilíbrio, qm é a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}), KL é a constante de Langmuir (min^{-1}), KF é a constante de Freundlich (g mg^{-1} min^{-1}) e n é a constante indicativa da intensidade de adsorção.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ponto de Carga Zero (pHpcz)

O ponto de carga zero (pHpcz) aponta a propensão de uma superfície se tornar positiva ou negativa, dependendo do pH.

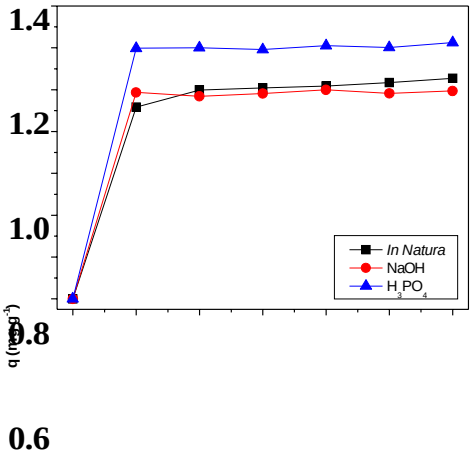
Tabela 3. Valores de pH, ΔpH e pHPCZ para a casca de feijão guandu (FG) em diferentes condições.

FG	pHKCl	pHH2O	ΔpH	pHPCZ
in natura	4,61	5,54	-0,93	3,68
H3PO4	4,14	4,93	-0,79	3,35
NaOH	5,90	6,25	-0,35	5,55

Tendo em vista que o pH da solução foi 2 para todos os sistemas, então há o favorecimento na adsorção de ânions, como é o caso da TAR, Figura 1.

Efeito da Dosagem

Observa-se que os adsorventes apresentaram comportamentos semelhantes, atingindo um equilíbrio a partir de 0,020 g, Figura 2. Contudo, o TAR em FG tratado em meio ácido atingiu maior patamar de adsorção, cerca de 1,2 mg g^{-1}, enquanto que em tratamento básico e *in natura* foi aproximadamente 0,95 mg g^{-1}, Figura 2. Este resultado sugere uma maior facilidade de adsorção do TAR em FG com tratamento ácido.



DOI: 10.51189/iii-coninters/10437

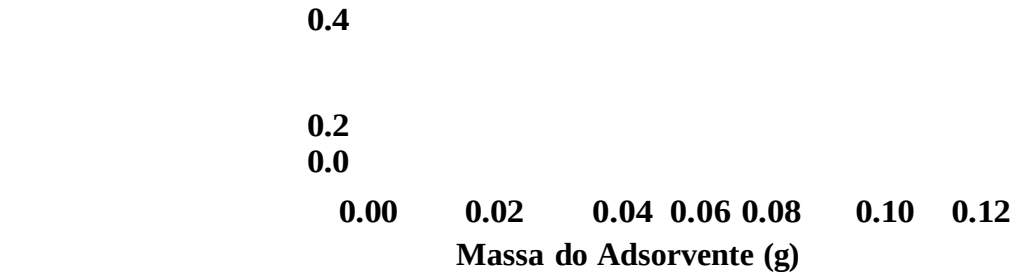


Figura 2. Efeito da dosagem na remoção do corante TAR para as amostras da casca do FG *in natura* e com tratamento ácido e básico em pH = 2,0; tempo = 120 min., [TAR] = 20,0 mg L^{-1}, T = 25 °C, agitação de 120 rpm e V = 10 mL.

Cinéticas de Adsorção

Os gráficos das cinéticas nos materiais *in natura*, em meio ácido e básico estão apresentados abaixo, Figura 3A, B e C.

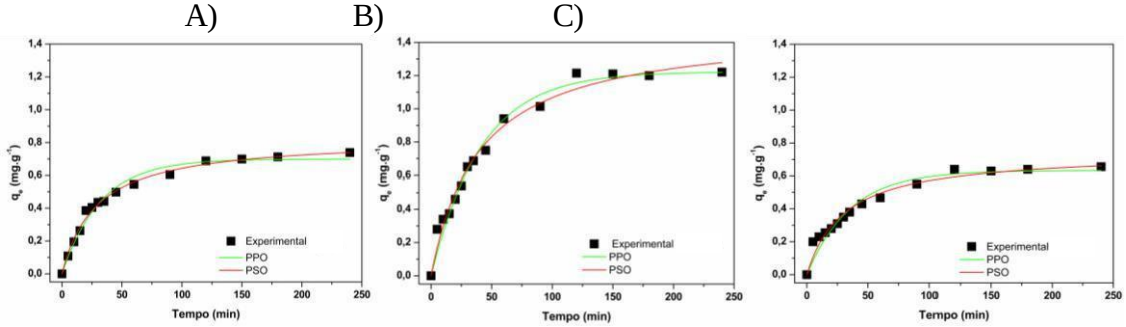


Figura 3. Cinética de adsorção da casca do FG (0,120 g). pH = 2,0; [TAR] = 20,0 mg L^{-1}; T = 25 °C. A) *in natura.* B) tratado com H3PO4. C) tratado com NaOH.

Na Tabela 4 estão apresentados os valores dos modelos de pseudo-segunda ordem (PSO) e pseudo-primeira ordem (PPO), o coeficiente de determinação (R^2), a soma residual ao quadrado (RSS) e os parâmetros estatísticos.

Tabela 4. Parâmetros cinéticos.

Modelo	Parâmetro	*in natura*	H3PO4	NaOH
PSO	qe (mg g^{-1})	0,82785	1,48841	0,74583
	k2 (g mg^{-1} min^{-1})	0,04204	0,01702	0,04395
	R^2	0,99259	0,98202	0,96782
	RSS	0,00504	0,03645	0,01604
PPO	qe (mg g^{-1})	0,6995	1,22289	0,63377
	k1 (min^{-1})	0,03101	0,02416	0,02823
	R^2	0,98109	0,98067	0,94633
	RSS	0,01287	0,03918	0,02676

DOI: 10.51189/iii-coninters/10437

Observa-se que o modelo de PSO foi o melhor ajuste, indicando que a fase de controle da taxa de adsorção pode ser a quimissorção, onde as forças de valência são inclusas (HO; MCKAY, 1999). Verifica-se também, para o PSO, que a quantidade de adsorção em equilíbrio (qe) foi maior quando a superfície recebeu o tratamento ácido, concordando com resultado obtido na Figura 2. Apesar do sistema com tratamento ácido ter adsorvido mais corante, o processo de adsorção foi mais lento, como pode ser visualizado nos valores de k2, Tabela 4. O menor valor de qe (0,746 mg g^{-1}) encontrado para o tratamento básico (NaOH) ocorre pelo fato deste tratamento gerar cargas residuais negativas na superfície do adsorvente, contribuindo para haver repulsão entre a carga negativa da superfície do adsorvente e o TAR, dificultando o processo adsortivo do TAR.

Isotermas de Adsorção

Nas Figuras 4A, B e C são apresentados os modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich nos materiais *in natura*, em meio ácido e básico.

A) B) C)

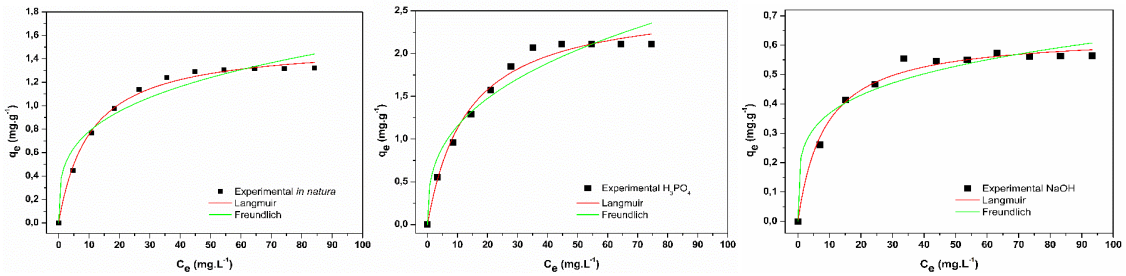


Figura 4. Isoterma de adsorção da casca do FG (0,120 g). pH = 2,0; T = 25 °C. A) *in natura*. B) tratado com H3PO4. C) tratado com NaOH.

Na Tabela 5 estão apresentados os valores do coeficiente de determinação (R^2), a soma residual ao quadrado (RSS), os parâmetros estatísticos para o ajuste dos modelos e os parâmetros das isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich.

Tabela 5. Parâmetros estatísticos e das isotermas de adsorção.

Modelo	Parâmetros	Amarelo Tartrazina		
		Feijão *in natura*	Feijão H3PO4	Feijão NaOH
Langmuir	qm (mg g^{-1})	1,53836	2,62549	0,63812
	KL (L mg^{-1})	0,09673	0,07517	0,11704
	R^2	0,99404	0,98539	0,98655
	RSS	0,01027	0,07134	0,0039
Freundlich	KF (mg 1-1/n L 1/n g-1)	0,40148	0,50874	0,2193
	n	3,46772	2,81438	4,45084
	R^2	0,94833	0,94282	0,94427
	RSS	0,08913	0,27926	0,01616

Os valores mostrados na Tabela 5 mostram que o modelo Langmuir obteve melhor ajuste dos pontos experimentais. Este resultado sugere uma adsorção química (quimissorção), homogênea e em monocamada (ARVELOS, 2019). Também, indica que o processo de adsorção ocorre em sítios específicos

DOI: 10.51189/iii-coninters/10437

(NASCIMENTO *et al*., 2014).

Os valores da capacidade máxima de adsorção (qm) são 1,54 mg g^{-1} para Feijão *in natura*, 2,63 mg g^{-1} para Feijão H3PO4 e 0,638 mg g^{-1} Feijão NaOH, mostrando que a casca de FG tratado em meio ácido possui a maior capacidade de adsorção quando comparada aos outros valores, concordando com os dados cinéticos. Em meio básico, observa-se a menor capacidade de adsorção, possívelmente devido ao efeito de repulsão de cargas como, também, observado nos dados cinéticos.

CONCLUSÃO

Os valores encontrados de pH_{pcz} mostrou que o pH trabalhado (pH = 2) foi a melhor condição, visto que neste pH, por ser abaixo dos valores de pH_{pcz} encontrados, a superfície tende a ficar carregada positivamente, contribuindo para a adsorção de compostos aniônicos, como a TAR. No efeito da dosagem de adsorvente, constatou que a dosagem adequada da casca de FG, para atingir a máxima porcentagem de adsorção, na quantidade de 20 mg L^{-1} de TAR, pode ser a partir de 0,020 g. A cinética de pseudo segunda ordem e a isoterma de Langmuir foram os modelos onde obteve-se o melhor ajuste. A casca do FG, com tratamento ácido (H3PO4), apresentou a maior capacidade de adsorção, 2,63 mg g^{-1}.

REFERÊNCIAS

ARVELOS, Sarah. EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DE GASES EM SUPERFÍCIES SÓLIDAS: de langmuir ao advento da simulação molecular. **Revista Eletrônica Perspectivas da Ciência e Tecnologia - Issn**: 1984-5693, v. 11, p. 16, 30 jul. 2019.

BATISTELA, Vagner Roberto *et al*. ZnO supported on zeolites: photocatalyst design, microporosity and properties. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 513, p. 20-27, jan. 2017.

ERDEM, E.; ÇÖLGEÇEN, G.; DONAT, R. The removal of textile dyes by diatomite earth. Journal of Colloid and Interface Science, v. 282, n. 2, p. 314-319, 2005.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. Process Biochemistry, v. 34, n. 5, p. 451–465, 1999.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G. D.; DURÁN, N. Novas Tendências no tratamento de efluentes têxteis. Química Nova, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.

LAGREGEN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. Kungliga Svenska Vetensk Handl, v. 24, p. 1–39, 1898.

MALL, I. D.; SRIVASTAVA, V. C.; AGARWAL, N. K. Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash-kinetic study and equilibrium isotherm analyses. Dyes and Pigments, v. 69, n. 3, p. 210-223, 2006.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do *et al*. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p.

PRADO, M. A.; GODOY, H. T. Corantes artificiais em alimentos. Alimentos e Nutrição Araraquara, v. 14, n. 2, 2009.