

ADSORÇÃO DO CORANTE CATIONICO AZUL DE METILENO APLICANDO BIOADSORVENTE PRODUZIDO A PARTIR DA CASCA DA JABUTICABA (*Plinia cauliflora*)

THOLOZAN, V. L.¹; JANNER, N. N.²; FILHO, V. A.³; DA ROSA, S. G.⁴

¹ Graduanda, Engenharia Química, Universidade Federal do Pampa; ² Engenheira Química;

³ Doutorando, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Pelotas; ⁴ Docente, Engenharia Química, Universidade Federal do Pampa.

RESUMO

A jabuticaba (*Plinia cauliflora*) é uma fruta brasileira muito utilizada na indústria de alimentos. Seu processamento gera elevados volumes de resíduos, compostos basicamente pela casca da jabuticaba. A casca pode ser reaproveitada, pois possui em sua composição compostos bioativos que apresentam potencial para serem utilizados como aditivos naturais em diferentes setores. Portanto, o objetivo desse estudo foi elaborar adsorventes a partir do resíduo sólido da extração dos compostos ativos presentes na casca jabuticaba para a remoção de azul de metileno (AM) em meio aquoso. Foram utilizados três adsorventes: biomassa sem ativação (CJ), biomassa ativada com NaOH (CJB) e biomassa ativada com H₃PO₄ (CJA). Os ensaios de adsorção de azul de metileno foram realizados em batelada. Os ensaios de cinética foram realizados com dosagem de adsorvente de 0,5 g L⁻¹ e solução de AM com concentração fixa (70 mg L⁻¹) e pH 7 com intervalos de tempo de 2-120 min. Os estudos de equilíbrio foram conduzidos com tempo fixo, definido pela cinética, e concentração da solução de AM variando de 30-700 mg L⁻¹. Os dados de cinética indicaram que o equilíbrio foi atingido em 60 min para CJ e CJA e 30 min para CJB. Os valores de capacidade máxima de adsorção obtidos para CJ, CJB e CJA foram de 387,36, 302,05 e 134,95 mg g⁻¹, respectivamente. Os resultados desse estudo indicam que o uso do resíduo da extração de compostos bioativos da casca da jabuticaba como bioadsorvente é uma alternativa promissora para reutilização dessa biomassa.

Palavras-chave: azul de metileno; jabuticaba; adsorvente alternativo.

INTRODUÇÃO

O aumento das atividades na indústria alimentícia acarreta em problemas relacionados ao grande volume de resíduos gerados e o correto gerenciamento dos mesmos (Kibler *et al.*, 2018). Dessa forma, se torna necessária a existência de estudos que visem a reutilização desses resíduos para o desenvolvimento de novos materiais, como Martiny *et al.* (2020) que utilizou carragenana e extrato da folha de oliveira para a produção de filmes bioativos (Martiny *et al.*, 2020).

A jabuticaba (*Plinia cauliflora*) é uma fruta típica do Brasil, que apresenta formato esférico e desenvolve-se aderida aos galhos da jabuticabeira. A casca da jabuticaba possui alta

concentração de compostos fenólicos, atribuindo características antimicrobianas e antioxidantes à mesma (Silva *et al.*, 2014). Devido às suas propriedades organolépticas e alta produtividade, a jabuticaba é amplamente utilizada na indústria alimentícia para a produção de doces, geleias e sucos (Avila *et al.*, 2020). O processamento desses produtos gera resíduos que precisam ser corretamente descartados. Sendo assim, o uso desses resíduos no desenvolvimento de novos materiais se mostra como uma solução para esse problema, além de ser uma alternativa para agregar valor ao produto (Avila *et al.*, 2020). Estudos vêm investigando a produção de materiais adsorventes a partir desses resíduos como forma de substituir o carvão ativado comercial, como Georgin *et al.* (2020) que utilizou caroço de pitanga na remoção de contaminantes têxteis em meio aquoso (Georgin *et al.*, 2020). A adsorção é uma operação unitária muito utilizada na remoção de contaminantes presentes em efluentes. Os contaminantes oriundos da indústria têxtil representam grande parte dos poluentes presentes em corpos aquáticos (Da Silva *et al.*, 2020). O corante azul de metileno (AM) é um dos contaminantes mais utilizados nesse setor da indústria, apresentando um complexo processo de degradação e alta toxicidade.

Dessa forma, objetivo desse trabalho foi produzir materiais adsorventes a partir do resíduo da extração de compostos bioativos da casca da jabuticaba, empregando diferentes técnicas de ativação. Os adsorventes produzidos foram aplicados na remoção do corante AM em meio aquoso e o processo de adsorção foi avaliado a partir de estudos de cinética e isoterma.

MATERIAL E MÉTODOS

A matéria-prima desse estudo foi fornecida pelo Grupo de Pesquisa Engenharia de Processos de Sistemas Particulados (GPEPSP). O resíduo utilizado nesse estudo foi oriundo do trabalho realizado por Avila *et al.* (2020), onde a casca da jabuticaba foi higienizada com hipoclorito de sódio e congelada a -18°C . As cascas foram liofilizadas à vácuo por 48 h a -50°C . A amostra foi moída, peneirada ($< 0,250\text{ mm}$) e então ocorreu a extração dos compostos fenólicos e antocianinas por maceração. O resíduo da extração foi submetido a secagem a 105°C por 24h, sendo intitulado de casca de jabuticaba seca (CJ).

As ativações químicas foram realizadas com a finalidade de aumentar a porosidade dos bioadsorventes utilizando hidróxido de sódio (NaOH) e ácido fosfórico (H_3PO_4). Na ativação com NaOH, 10 g de casca de jabuticaba foram imersas em solução de NaOH 20% (m/v) na proporção de 3:1 (NaOH:biomassa). As fases foram mantidas em contato por 24 h em temperatura ambiente, produzindo assim o adsorvente CJB. Na ativação com H_3PO_4 , 10 g de amostra de biomassa seca foram embebidas em solução de H_3PO_4 85% de (m/m) na proporção de 4:1 (H_3PO_4 :biomassa). As amostras em solução foram agitadas em *shaker* a 100 rpm durante 24 h em temperatura ambiente, tendo como produto o adsorvente CJA.

Os ensaios de cinética de adsorção foram realizados com dosagem de adsorvente de $0,5\text{ g L}^{-1}$, solução de AM de 70 mg L^{-1} e pH 7, definidos por planejamento experimental. O tempo de contato variou de 2-120 min. A cinética de remoção do contaminante foi analisada a partir

de modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula.

Os estudos das isotermas de adsorção foram conduzidos utilizando soluções de AM nas concentrações de 30 a 700 mg L⁻¹, mantidas em contato com o adsorvente durante o tempo necessário para que o equilíbrio fosse atingido, definido nos estudos de cinética. Os intervalos de concentração foram definidos em testes preliminares. A capacidade máxima de adsorção foi analisada através dos modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Sips e Tóth.

As equações dos modelos de cinética e isoterma estão apresentadas na Tabela 1. O ajuste dos modelos foi realizado utilizando o cálculo do erro relativo médio (ERM) e chi-quadrado (χ^2), apresentados nas Equações 1 e 2, respectivamente.

$$ERM = \frac{100}{nm} \sum \frac{(q_{exp} - q_{pred})}{q_{exp}} \quad (1)$$

$$X^2 = \sum \frac{(q_{exp} - q_{pred})^2}{nn - NN} \quad (2)$$

Sendo: *ERM* – erro relativo médio (adimensional); e X^2 – chi-quadrado (adimensional).

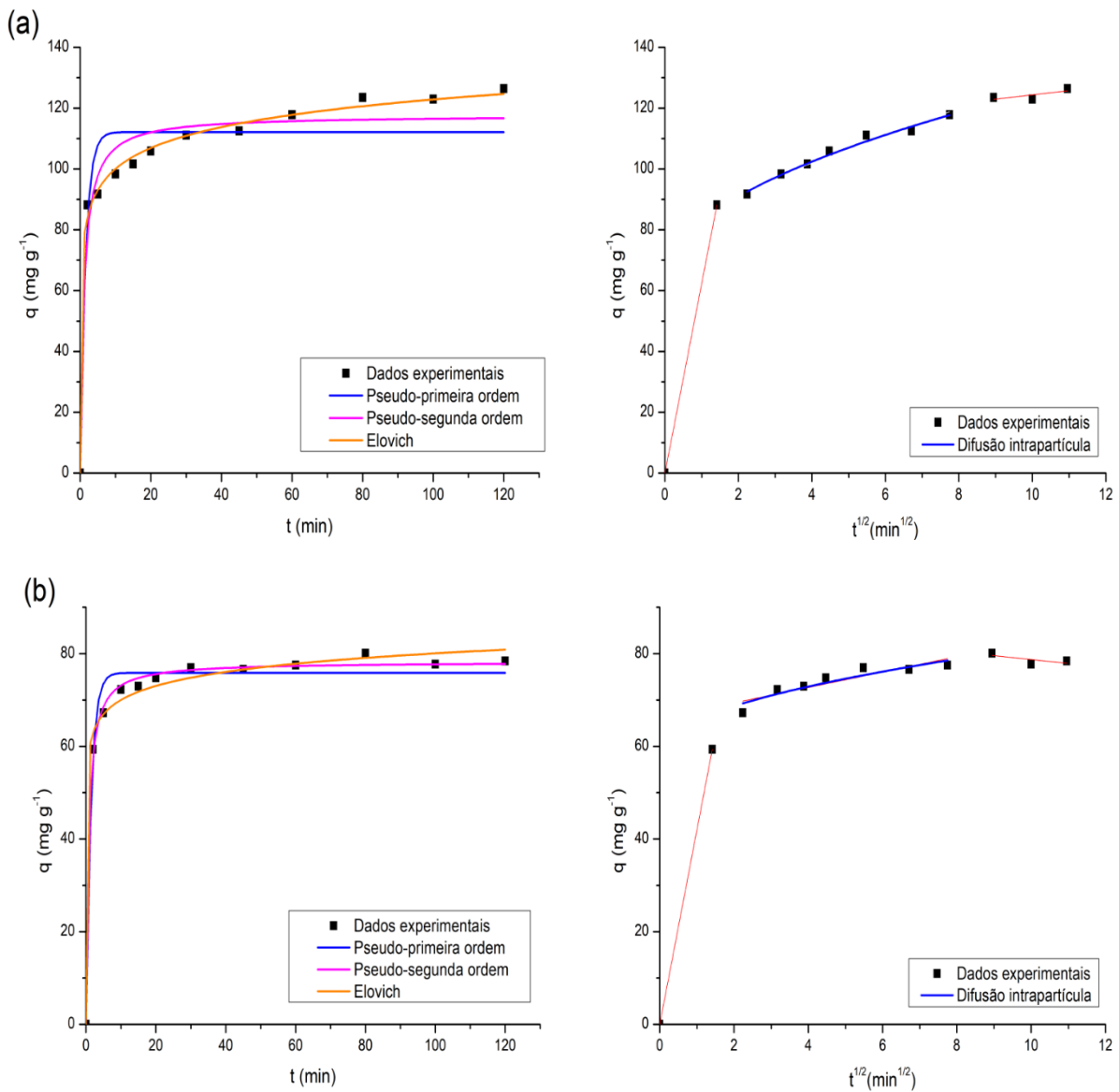
Tabela 1. Equações dos modelos de cinética e isoterma.

	Equação	Modelo
Cinética de adsorção	$q_t = q_e(1 - e^{-k_1t})$	Pseudo-primeira ordem
	$q_t = \left(\frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \right)$	Pseudo-segunda ordem
	$q_t = \frac{1}{\alpha} \ln(1 + \alpha \beta t)$	Elovich
	$q_t = k_{di} t^{\frac{1}{2}} + C$	Difusão intrapartícula
Isoterma de equilíbrio	$q_e = \frac{Q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	Langmuir
	$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n_F}}$	Freundlich
	$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + a_{RP} C_e^{\beta_{RP}}}$	Redlich-Peterson
	$q_e = \frac{q_{max} K_S C_e^Y}{1 + K_S C_e^Y}$	Sips

$$q_e = \frac{q_{max} K_T C_e}{[1 + K_T C_e^d]^{\frac{1}{d}}} \quad \text{Tóth}$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das curvas de cinética obtidas nos estudos realizados com CJ, CJB e CJA estão apresentadas na Figura 1 (a), (b) e (c), respectivamente. A Tabela 2 apresenta os valores obtidos para o ajuste de cada modelo.



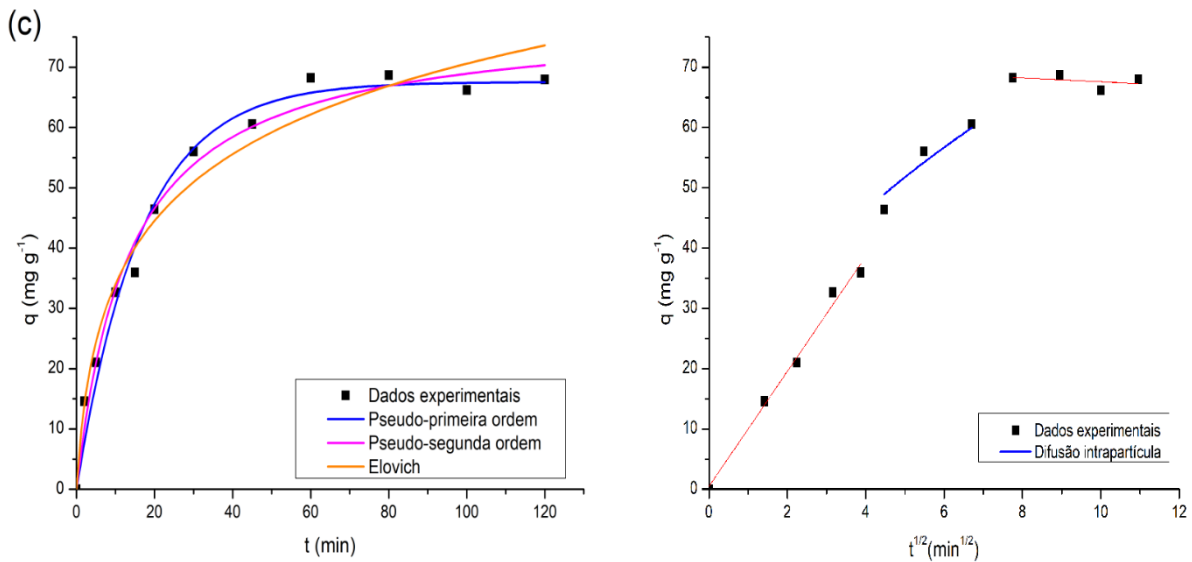


Figura 1. Ajuste dos dados cinéticos para CJ (a), CJB (b) e CJA (c).

Tabela 2. Parâmetros dos ajustes dos modelos cinéticos.

		CJ	CJB	CJA
Pseudo-primeira ordem	q_e	112,10	75,86	67,57
	k_1	0,66	0,71	0,06
	R^2	0,91	0,98	0,98
	ERM	8,19	3,51	8,86
	χ^2	112,2	9,92	10,01
Pseudo-segunda ordem	q_e	117,67	78,24	78,31
	k_2	0,01	0,02	0,0009
	R^2	0,96	0,99	0,98
	ERM	6,05	1,33	9,72

	χ^2	53,22	1,57	8,74
	α	24043,25	4056450	11,07
	β	0,10	0,23	0,06
Elovich	R^2	0,99	0,99	0,97
	ERM	1,58	2,20	7,34
	χ^2	4,61	3,97	16,09
	k_{di}	19,54	7,18	6,28
Difusão intrapartícula	C	63,30	58,52	19,48
	R^2	0,99	0,99	0,97
	ERM	62,69	31,56	5,80
	χ^2	0,32	0,04	3,45

CJ atingiu o equilíbrio com 90% de remoção em 60 min; CJB atingiu o equilíbrio aos 30 min com 57% de remoção; CJA atingiu o equilíbrio com 50% de remoção em 60 min. Esses resultados indicam uma boa interação adsorvente-adsorbato, visto que o equilíbrio foi atingido em menor tempo quando comparado a literatura (Jawad *et al.*, 2018). O melhor ajuste para CJ ocorreu para o modelo de Elovich, indicado pelo maior valor de R^2 e menores valores de ERM e χ^2 . Este modelo indica um processo de quimissorção (Wu; Tseng; Juang, 2009). CJB apresentou o melhor ajuste para o modelo de pseudo-segunda ordem, representando também a quimissorção. (Vijayaraghavan; Joshi, 2013). Os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem apresentaram melhor ajuste para CJA, indicando presença de forças de van der Waals e ligações H (Jauris *et al.*, 2017). No modelo de difusão intrapartícula, a primeira etapa indica a difusão do contaminante na superfície adsorvente, a segunda etapa indica a difusão intrapartícula e a terceira representa a região de equilíbrio, onde os íons do contaminante utilizam todos os sítios disponíveis do adsorvente (Qiu *et al.*, 2009).

As curvas de equilíbrio obtidas para CJ, CJB e CJA estão apresentadas na Figura 2 (a), (b) e (c), respectivamente. A Tabela 3 mostra os parâmetros obtidos nos ajustes realizados.

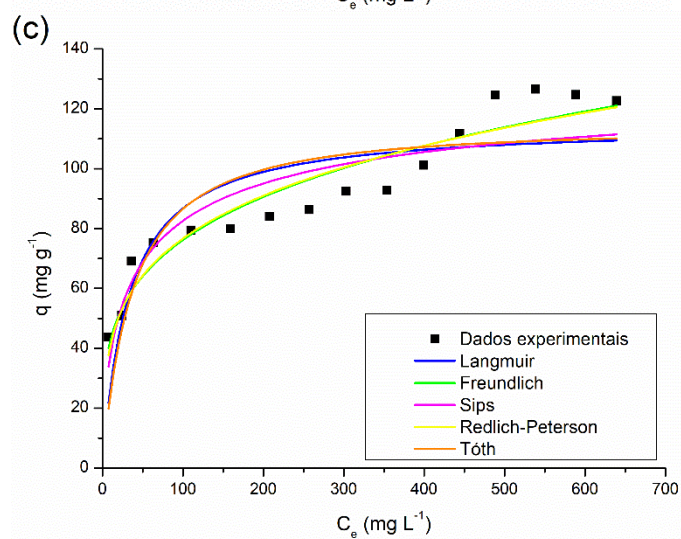
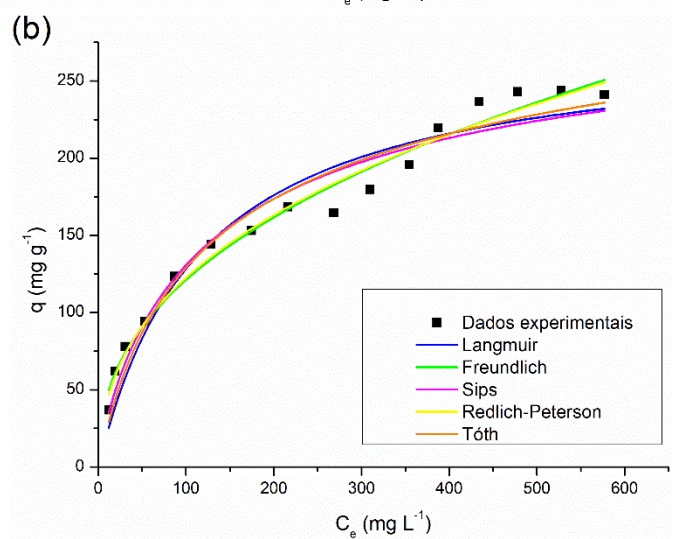
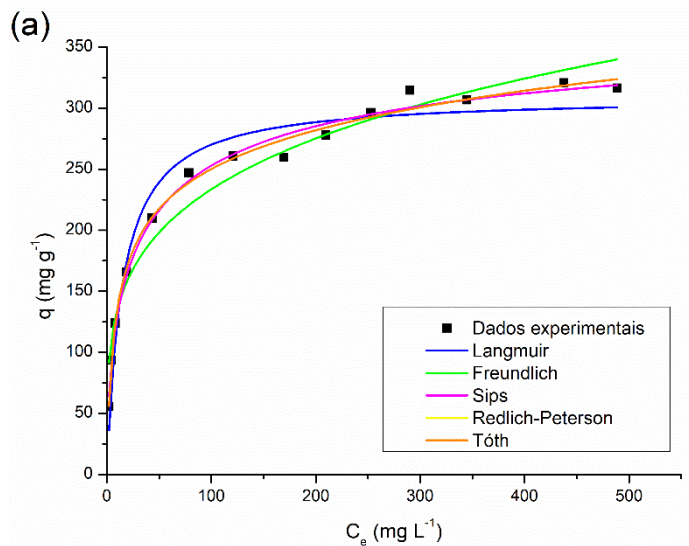


Figura 2. Ajuste das curvas de equilíbrio para CJ (a), CJB (b) e CJA (c).

Tabela 3. Parâmetros dos ajustes dos modelos de isotermas de equilíbrio

		CJ	CJB	CJA
Langmuir	q_{max}	309,69	279,32	115,01
	k_L	0,07	0,01	0,03
	R^2	0,96	0,94	0,72
	ARE	9,58	13,47	15,82
	X^2	337,26	291,12	196,32
Freundlich	K_F	78,51	17,97	24,13
	n_F	4,22	2,41	4,01
	R^2	0,96	0,98	0,91
	ARE	9,95	7,16	8,54
	X^2	330,59	101,83	64,00
Redlich-Peterson	K_{RP}	45,27	20,21	45,27
	a_{RP}	0,32	0,89	1,72
	β_{RP}	0,86	0,62	0,76
	R^2	0,99	0,98	0,90
	ARE	1,90	6,73	9,28
	X^2	58,85	106,67	68,05
Sips	q_{max}	387,36	302,05	134,95
	k_S	0,13	0,02	0,10
	Y	1,75	1,2	0,61
	R^2	0,99	0,96	0,82
	ARE	67,58	7,38	116,95
	X^2	73,21	215,26	12,14

Tóth	q_{max}	122,16	130	131,41
	k_T	0,32	0,02	0,09
	D	0,86	0,89	0,57
	R^2	0,99	0,95	0,81
	ARE	50,81	62,59	12,84
	X^2	58,85	217,92	129,42

O melhor ajuste para CJ ocorreu nos modelos Redlich-Peterson, Sips e Tóth. O modelo de Redlich-Peterson indica um sistema heterogêneo com mecanismos híbridos e a formação de uma monocamada não ideal (Gimbert *et al.*, 2008). O modelo de Sips apresentou o maior valor de capacidade de adsorção (q_{max}) para CJ, sendo 387,36 mg g⁻¹. Para CJB, o melhor ajuste ocorreu para os modelos de Redlich-Peterson e Freundlich. O modelo de Freundlich indica que os sítios de adsorção estão distribuídos irregularmente na superfície do adsorvente e que a adsorção ocorre através da formação de multicamadas de adsorvato, onde as moléculas adsorvidas podem interagir entre si (LV *et al.*, 2018). O melhor ajuste para CJA foi para o modelo de Freundlich. A valor de q_{max} para CJB e CJA foi de 250 e 120 mg g⁻¹, respectivamente.

Comparando os resultados obtidos com valores reportados na literatura, pode-se afirmar que os adsorventes produzidos nesse estudo apresentaram desempenho satisfatório na remoção de AM (Salomón *et al.* (2021); Georgin *et al.* (2020)). Os valores mais baixos para CJB e CJA podem ser atribuídos a uma deterioração da estrutura causada pela ativação química.

CONCLUSÕES

CJ e CJA atingiram o equilíbrio em 60 min, enquanto CJB apresentou a taxa mais rápida, atingindo o equilíbrio em 30 min. Os modelos cinéticos que melhor se ajustaram aos dados experimentais para CJ e CJB e foram Elovich e pseudo-segunda ordem, respectivamente. CJA se ajusta melhor aos modelos de pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula. Os valores de q_{max} obtidos para CJ, CJA e CJB foram 314,5 mg g⁻¹, 250 mg g⁻¹ e 120 mg g⁻¹, respectivamente. Os modelos de isotermas que melhor descreveram os dados experimentais para CJ foram Redlich-Peterson e Sips. Para CJB, o melhor ajuste ocorreu para o modelo de Redlich-Peterson e Freundlich, enquanto para CJA o melhor ajuste ocorreu para o modelo de Freundlich. A melhor capacidade de adsorção foi obtida com o material adsorvente sem tratamento químico, sendo esse um resultado muito satisfatório, pois a não utilização de ativação química indica um produto mais barato e ecologicamente correto. Além disso, outra novidade neste trabalho é que a matéria-prima utilizada para a produção do CJ já era um resíduo utilizado para a extração de compostos bioativos, o que ressalta a possibilidade de agregar valor a esse material.

REFERÊNCIAS

- AVILA, L. B. et al. Carrageenan-based films incorporated with jaboticaba peel extract: An innovative material for active food packaging. **Molecules**, v. 25, n. 23, 2020.
- DA SILVA, E. O. et al. Removal of methylene blue from aqueous solution by ryegrass straw. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 17, n. 8, p. 3723–3740, 2020.
- GEORGIN, J. et al. Treatment of water containing methylene by biosorption using Brazilian berry seeds (*Eugenia uniflora*). **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 17, p. 20831–20843, 2020.
- GIMBERT, F. et al. Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: Error analysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, n. 1, p. 34–46, 2008.
- JAURIS, I. M. et al. Adsorption of anti-inflammatory nimesulide by graphene materials: A combined theoretical and experimental study. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 19, n. 33, p. 22099–22110, 2017.
- JAWAD, A. H. et al. Equilibrium isotherms, kinetics, and thermodynamics studies of methylene blue adsorption on pomegranate (*Punica granatum*) peels as a natural low-cost biosorbent. **Desalination and Water Treatment**, v. 105, n. May, p. 322–331, 2018.
- KIBLER, K. M. et al. Food waste and the food-energy-water nexus: A review of food waste management alternatives. **Waste Management**, v. 74, p. 52–62, 2018.
- LV, Y. et al. Hydrothermal synthesis of ultra-light coal-based graphene oxide aerogel for efficient removal of dyes from aqueous solutions. **Nanomaterials**, v. 8, n. 9, p. 1–17, 2018.
- MARTINY, T. R. et al. Bio-based active packaging: Carrageenan film with olive leaf extract for lamb meat preservation. **Foods**, v. 9, n. 12, p. 1–14, 2020.
- QIU, H. et al. Critical review in adsorption kinetic models. **Journal of Zhejiang University: Science A**, v. 10, n. 5, p. 716–724, 2009.
- SALOMÓN, Y. LO. et al. Application of seed residues from *Anadenanthera macrocarpa* and *Cedrela fissilis* as alternative adsorbents for remarkable removal of methylene blue dye in aqueous solutions. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 2, p. 2342–2354, 2021.
- SILVA, M. C. et al. Use of the jaboticaba (*Myrciaria cauliflora*) depulping residue to produce a natural pigment powder with functional properties. **LWT - Food Science and Technology**, v. 55, n. 1, p. 203–209, 2014.
- VIJAYARAGHAVAN, K.; JOSHI, U. M. Application of *Ulva* sp. Biomass for Single and Binary Biosorption of Chromium (III) and Manganese (II) Ions: Equilibrium Modeling. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 33, n. 3, p. 676–680, 2013.
- WU, F.-C.; TSENG, R.-L.; JUANG, R.-S. Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 150, n. 2–3, p. 366–373, ago. 2009.