



Resíduo agrícola de bagaço de caju como adsorvente na remoção de tolueno da mistura óleo e água

Cashew bagasse agricultural residue as adsorbent in the removal of toluene from the mixture oil and water

André Luís Oliveira Maia¹; Ricardo Henrique de Lima Leite²; Francisco Klebson Gomes dos Santos³

¹Graduando do curso de Engenharia Química da Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Mossoró, Rio Grande do Norte, andrelomaia@hotmail.com;

²Professor da Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Mossoró, +558433178200, ricardoleite@ufersa.edu.br; ³Professor da Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Mossoró, klebson@ufersa.edu.br

ARTIGO

Recebido: 14/01/2020
Aprovado: 20/03/2020

Palavras-chave:

Adsorção
Bioadsorvente
Hidrocarboneto

Key words:

Adsorption
Bioadsorbent
Hydrocarbon

RESUMO

O despejo indevido de águas contaminadas no meio ambiente tem provocado sérios problemas ambientais para corpos hídricos e solos. No intuito de reduzir esse problema, leis foram criadas impondo limites na quantidade de substâncias presentes na água antes de seu despejo no meio. O tolueno tem um potencial poluidor muito alto devido as suas propriedades inflamáveis, tóxicas e cancerígenas, sendo necessário, mesmo em baixas concentrações, o tratamento do mesmo antes de descarte ou reuso. Dentre as técnicas oferecidas para tratamento de águas residuais, destaca-se a adsorção, utilizando materiais agrícolas, que além de promover um alto percentual de remoção possui um baixo custo e alta biodegradabilidade. Nesse sentido, esse trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência do bagaço de caju como adsorvente natural para remoção de tolueno em solução aquosa. Os ensaios foram realizados em batelada. Identificou-se que o bagaço de caju dissolvia substâncias que interferiam na leitura no espectrofotômetro. Por este motivo foi realizado um estudo preliminar, resultando num método corretivo que desconsidera a interferência do bagaço na leitura da concentração das alíquotas. Os resultados mostraram uma remoção de 77%. Observou-se ainda que o percentual de remoção foi maior para testes com maiores concentrações iniciais. Os dados experimentais adequaram-se melhor ao modelo de adsorção de Langmuir e com capacidade máxima de adsorção de 49,02 mg de tolueno.g⁻¹ de bagaço.

ABSTRACT

Improper disposal of contaminated water into the environment has caused serious environmental problems for water bodies and soils. In order to reduce this problem, laws were created imposing limits on the amount of substances present in water before being discharged into the environment. Toluene has a very high pollutant potential due to its flammable, toxic and carcinogenic properties and even low concentrations need to be treated before disposal or reuse. Among the techniques offered for wastewater treatment, adsorption, using agricultural materials, stands out, which besides promoting a high percentage of removal has a low cost and high biodegradability. In this sense, this work aimed to evaluate the efficiency of cashew bagasse as a natural adsorbent for the removal of toluene in aqueous solution. The tests were performed in batch. Cashew bagasse dissolved substances that interfered with reading on the spectrophotometer. For this reason, a preliminary study was performed, resulting in a corrective method that disregards the interference of bagasse in the reading of the concentration of aliquots. The results showed a 77% removal. It was also observed that the removal percentage was higher for tests with higher initial solution concentration. The experimental data were better suited to Langmuir adsorption model and with maximum adsorption capacity of 49.02 mg toluene.g⁻¹ of bagasse.

INTRODUÇÃO

A poluição por hidrocarbonetos tem se destacado como uns dos grandes problemas ambientais nos últimos 30 anos. Eles podem ser encontrados de diversas formas e são provenientes de diversas fontes. Um dos principais meios

afetados são os oceanos e suas principais fontes advêm de escoamentos de óleos e combustíveis de fontes terrestres, derramamentos acidentais de navios petroleiros e acidentes de perfuração de petróleo (WANG et al., 2012).



Atribui-se a problemática as diversas atividades industriais realizadas nos processos de transformação da matéria, onde estes causam a contaminação da água utilizada nos mesmos. Podem-se citar processos de refino do petróleo e atividades petroquímicas, fabricação de metal e aço, indústria metalúrgica, entre outros (KUNDU; MISHRA, 2013).

Devido ao caráter tóxico de hidrocarbonetos e em especial de componentes orgânicos voláteis (COV), como o tolueno, mesmo em baixas concentrações fazem com que sua remoção de águas residuais e até mesmo solos contaminados seja de grande importância para a indústria (MOHAMMED et al., 2015).

A utilização de resíduos agroindustriais na remoção de poluentes tem como vantagens o baixo custo do material bioadsorvente, reciclagem de um resíduo natural e alternativa para tratamento de águas contaminadas.

Segundo Aguilera et al. (2010) estas atividades geram consequências para o meio ambiente e vida humana. Como forma de solucionar ou tentar minimizar as consequências destas atividades foram implantadas normas de controle, chamados limites de óleos e graxas, que estipulam valores máximos de substâncias que deve conter em efluentes industriais antes de seu despejo no meio ambiente.

Várias são as técnicas oferecidas para a remoção de hidrocarbonetos em águas residuais, dentre elas destaca-se a adsorção, uma técnica físico-química que se baseia na atração de um adsorbato (poluente) à superfície de um adsorvente. Os adsorventes de fontes naturais têm se destacado, devido a uma série de fatores, onde se pode citar baixo custo e boa eficiência de adsorção (WAHI et al., 2013).

Baseado no exposto o presente trabalho tem como objetivo analisar a eficiência de adsorção do resíduo agrícola bagaço de caju na remoção de tolueno da mistura óleo/água.

MATERIAL E MÉTODOS

Este trabalho se caracteriza como um estudo experimental planejado onde foram controladas as condições operacionais de adsorção do tolueno em bagaço de caju e obtidas as respostas em termos de taxas de remoção do tolueno em função do tempo de contato e sob condições de equilíbrio. O preparo do adsorvente foi feito com base em estudo prévio, Melo Neto et al. (2013), e se deu da seguinte forma: o bagaço de caju, obtido no comércio local, foi previamente prensado, ficou sob refrigeração, no intuito de evitar sua degradação. O descongelamento do bagaço ocorreu sob refrigeração com temperatura em torno de 10°C durante 8 horas; em seguida o bagaço foi desidratado em estufa a 60°C durante 8 horas. Quando seco, o bagaço de caju foi triturado num multiprocessador; o pó foi submetido à separação granulométrica, onde prevaleceu a granulometria de 20-59 mesh. O bagaço triturado foi então submetido à lavagem com água deionizada e seco em estufa a 150°C por 2 horas.

O material posteriormente foi lavado com solução tampão de pH 5, que é a faixa de pH ideal para se obter uma boa eficiência no processo de adsorção.

O preparo da solução óleo/água foi feito com base no estudo de Brinques (2005), onde esta foi preparada sinteticamente através da mistura de tolueno e água deionizada a fim de obter a concentração de 400 ppm. A homogeneização ocorreu em banho ultrassônico durante 25 min.

Foi utilizada a técnica de espectrofotometria no UV/Visível para determinação das concentrações obtidas de

emulsão após os testes de adsorção. Esta técnica identifica e quantifica espécies químicas em uma solução baseada na medida de luz que a mesma absorve ou emite (HARRIS, 2012).

Inicialmente realizou-se a varredura de uma solução tolueno-água a 400 ppm para determinação dos principais picos de absorção de luz, picos esses que correspondem a comprimentos de ondas específicos. Estes comprimentos de onda obtidos através da varredura foram utilizados para construção da curva de calibração tolueno-água que abrangeu o intervalo de concentração de 20-320 ppm. A técnica foi utilizada também em amostras de água que estiveram em contato com o material adsorvente em diversos intervalos de tempo, para assim identificar se o bagaço de caju iria dissolver alguma substância em água que pudesse interferir na espectrofotometria e, caso isso ocorresse, serem aplicados métodos corretivos.

A adsorção em banho finito são ensaios de adsorção realizados em batelada. Ela ocorre através da mistura da solução oleosa e do adsorvente em um recipiente que é exposto a uma determinada rotação e temperatura, sobre um determinado período de tempo.

Os ensaios em banho finito foram feitos com base no estudo de Ibrahim et al. (2010), onde 5 g de bagaço de caju foram adicionados em 500 mL da emulsão com concentração de 400 ppm, durante um tempo de 5 h e com agitação de 200 rpm. Em intervalos de tempo definidos foram feitas coletas do sobrenadante e as mesmas foram analisadas no espectrofotômetro para análise de adsorção ao longo do tempo.

Também foram realizados ensaios de adsorção com diferentes concentrações iniciais de solução, onde 1 g de adsorvente foi adicionado em 100 mL de solução com concentrações variando de 50 a 400 ppm. O teste foi submetido à agitação de 200 rpm durante 5 h. Ao final as amostras foram coletadas e analisadas no espectrofotômetro.

Os dados foram analisados por regressão linear e não linear utilizando planilhas de cálculo e complementos estatísticos do Microsoft Excel®.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta os espectros de absorção molecular na faixa de comprimentos de onda de 190 a 500 nm para a água e para uma solução de tolueno de 400 ppm em água. A Figura 2 apresenta a curva analítica obtida para a determinação do tolueno em água utilizando um comprimento de onda de 261 nm.

Figura 1. Espectro de absorção da água e de solução aquosa de tolueno a 400 ppm.

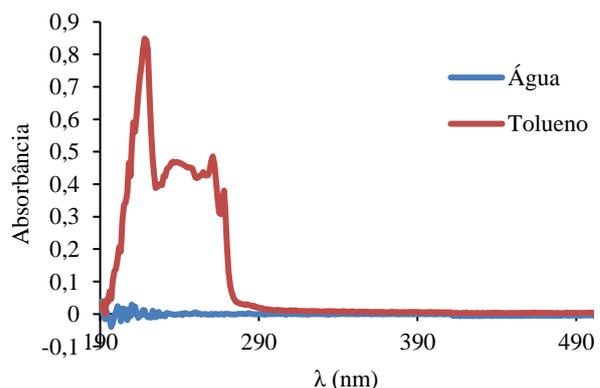
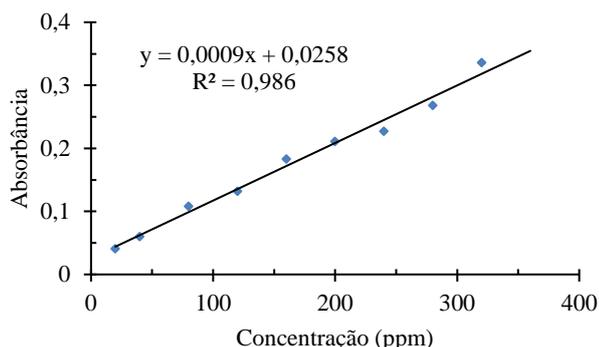
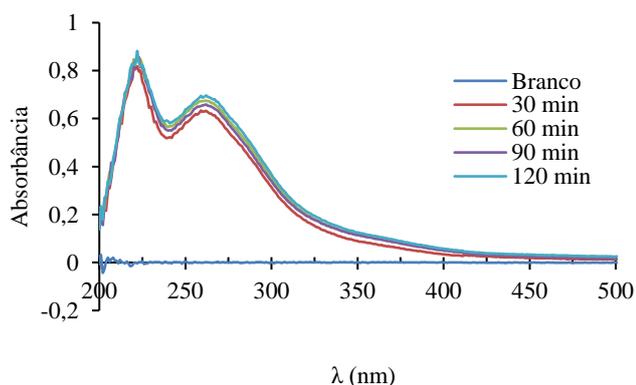


Figura 2. Curva analítica para a determinação do tolueno em água.

Analisando a Figura 1 pode-se identificar através do espectro de absorção molecular, máximos de absorbância nos comprimentos de onda de 208 nm e 261 nm associados, respectivamente, às bandas E_2 e B para as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ aromáticas do tolueno. O comprimento de onda de 261 nm foi o escolhido por ser um máximo característico para a absorção de compostos aromáticos como o tolueno, o que melhora a seletividade do método de determinação, enquanto a região do máximo a 208 nm é mais sujeita a interferências de outros compostos orgânicos.

Na Figura 2 percebe-se que as soluções aquosas de tolueno obedecem à lei de Beer-Lambert, ou seja, há um aumento linear da absorvância com o aumento da concentração de tolueno nas soluções utilizadas. Através dos dados obtidos e utilizando o método dos mínimos quadrados obteve-se a reta de melhor ajuste aos dados e assim uma equação que estabelece a absorbância como função da concentração. Um teste adicional foi realizado a fim de analisar se o material adsorvente liberaria substâncias e materiais orgânicos, quando em contato com água, que pudessem interferir na análise espectrofotométrica. Os resultados obtidos estão expressos na Figura 3.

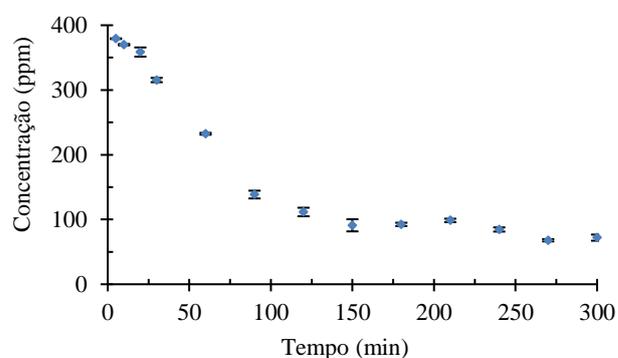
Figura 3. Espectros de absorção de compostos liberados na água pelo bagaço de caju como função do tempo de contato.

Como pode ser verificado na Figura 3, o bagaço de caju libera substâncias orgânicas na água que são responsáveis pelas bandas de absorção identificadas nos espectros obtidos ao longo do tempo. Constatou-se também que, quanto maior o tempo de contato com o adsorvente, maior foi a interferência. Os picos observados foram no comprimento de onda de 222 nm e 261 nm.

Diante do observado fez-se necessário uma correção matemática para análise de absorbância da mistura tolueno/água, pois ficou claro que os compostos dissolvidos pelo bagaço iriam interferir na quantificação do tolueno após os testes de adsorção. A correção partiu da observação de que o comprimento de onda em que os compostos liberados pelo bagaço de caju promovem maior absorbância é igual ao da mistura tolueno/água (261 nm). Além disso, a absorbância da solução de tolueno após 300 nm é praticamente zero, ao contrário da absorbância dos compostos liberados pelo bagaço de caju.

A seguinte correção foi adotada: as curvas de varredura de bagaço para cada tempo possuem comportamento semelhante; logo a razão entre a absorbância em 261 nm e uma absorbância em um comprimento de onda de referência é constante para todas as curvas, observando as curvas escolheu-se o comprimento de onda de 340 nm como referência por ser um valor de comprimento de onda onde não ocorre absorção de radiação pelo tolueno, mas apenas pelos interferentes liberados pelo bagaço de caju. Sabendo-se que toda a absorbância da mistura após o teste de adsorção no comprimento de referência é devido à interferência do bagaço e sabendo a constante do bagaço pode-se determinar a absorbância real do tolueno na mistura. Os valores de absorbância nos comprimentos de onda de 261 nm e 340 nm foram obtidos através da análise espectrofotométrica. Já a constante do bagaço foi obtida com os dados da análise de interferência do bagaço ao longo do tempo, resultando num valor de constante de 5,077.

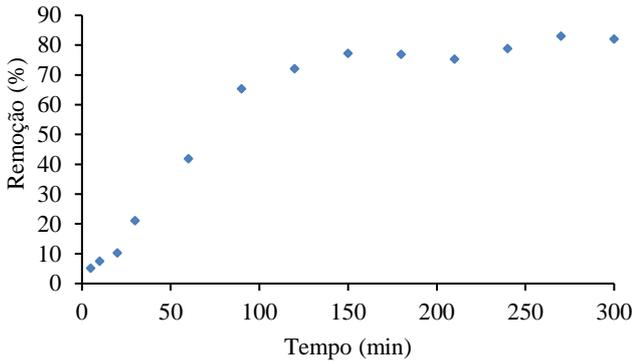
A Figura 4 apresenta a variação de concentração ao longo do tempo de 5 horas estabelecido para a adsorção.

Figura 4. Concentração da solução aquosa de tolueno ao longo do tempo de contato com o bagaço de caju.

A Figura 4 mostra que a concentração de tolueno na solução se reduz ao longo do tempo de contato com o bagaço de caju. Nota-se, também, que a redução de concentração não é linear, possuindo uma maior queda nos instantes iniciais; porém pouca redução para tempos maiores, fato também observado por Wahi et al. (2013) que explica que isso se deve a saturação dos poros do adsorvente com o passar do tempo, reduzindo assim a superfície de contato entre o adsorvente e adsorbato.

Os percentuais de remoção do tolueno pelo bagaço de caju em função do tempo de contato são apresentados na Figura 5. Os percentuais de remoção foram calculados com base na concentração inicial de 400 ppm e a concentração final alcançada após o teste de adsorção em cada tempo de contato.

Figura 5. Percentual de remoção de tolueno pelo bagaço de caju em função do tempo de contato.



O percentual de remoção de tolueno atinge o equilíbrio em aproximadamente 3 h de contato com o adsorvente, alcançando um valor máximo de remoção de 77%. Srinivasan e Viraraghavan (2008), em seu estudo com adsorvente casca de noz para adsorção de hidrocarbonetos, alcançaram um percentual máximo de remoção de 90% para um tempo de equilíbrio de 1,5 h. Segundo os autores, com a diminuição de superfície disponível, a adsorção de hidrocarbonetos foi gradativamente menor de tal forma que em determinado tempo chega ao equilíbrio.

Os dados de adsorção do tolueno sobre o bagaço de caju para diferentes concentrações iniciais do adsorbato são apresentados na Tabela 1. Através dos valores obtidos foi possível determinar a quantidade de tolueno adsorvido por massa de adsorvente no equilíbrio (q_e), parâmetro utilizado para determinar a eficiência de adsorção.

Tabela 1. Adsorção de tolueno em bagaço de caju no equilíbrio para diferentes concentrações iniciais do adsorbato.

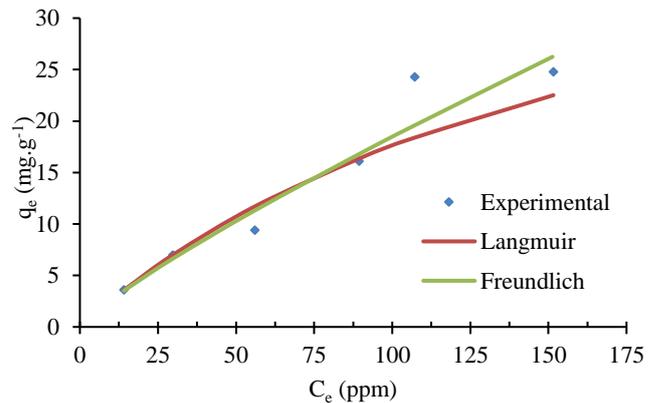
C_0 (ppm)	C_e (ppm)	Remoção (%)	q_e (mg.g ⁻¹)
50	14,1	71,8	3,6
100	29,8	70,2	7,0
150	56,0	62,6	9,4
250	89,4	64,2	16,1
350	107,2	69,4	24,3
400	151,6	62,1	24,8

C_0 : Concentração inicial; C_e : Concentração no equilíbrio; q_e : Massa de adsorbato por massa de adsorvente.

Conforme os dados apresentados na Tabela 1, o percentual de remoção do tolueno pelo bagaço de caju é menor para concentrações iniciais mais altas; isso acontece devido à saturação dos poros do adsorvente, diminuindo assim a área disponível para adsorção (LIM, HUANG, 2006). Para a menor concentração inicial de adsorbato a eficiência de remoção chegou a 71,8%. Em se tratando da quantidade de soluto adsorvido por massa de adsorvente, a maior quantidade adsorvida foi obtida para uma concentração inicial de 400 ppm, chegando a um valor de 24,8 mg de adsorbato por g de adsorvente.

Com os dados de concentração de equilíbrio e quantidade de adsorbato removido por massa de adsorvente foi possível à construção da isoterma de adsorção para, em seguida, identificar qual modelo melhor descreve o equilíbrio de adsorção do tolueno sobre o bagaço de caju. A aplicação dos modelos de Langmuir e Freundlich para a isoterma de adsorção do tolueno em bagaço de caju está ilustrada na Figura 6.

Figura 6. Aplicação dos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich aos dados experimentais de equilíbrio de adsorção do tolueno em bagaço de caju (temperatura = 28 °C).



Na Figura 6 observa-se que, assim como o percentual de remoção, a quantidade de adsorbato removida por massa de adsorvente é maior para intervalos de tempo maiores. Foram feitos ajustes para os modelos de Langmuir e Freundlich com base nas equações linearizadas dos mesmos. Os valores encontrados dos parâmetros são descritos na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich e coeficientes de determinação para o ajuste dos modelos aos dados experimentais de equilíbrio de adsorção do tolueno sobre bagaço de caju.

Modelo	Equação linearizada	q_{max}	K_L	n	K_F	R^2
Langmuir	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{m\acute{a}x}K_L} + \frac{1}{q_{m\acute{a}x}} C_e$	49,02	0,0056	-	-	0,9847
	$\frac{C_e}{q_e} = 3,6672 + 0,0204 C_e$					
Freundlich	$lnq_e = lnK_F + \frac{1}{n} lnC_e$	-	-	1,18	0,3770	0,9692
	$lnq_e = 0,8452 + 0,9754lnC_e$					

Os resultados apresentados na Tabela 2 mostram que o modelo de Langmuir ajusta-se melhor aos dados experimentais. Logo, a adsorção do tolueno acontece em monocamadas do bagaço de caju e sem interação entre os sítios vizinhos do adsorvente. Analisando os parâmetros de Langmuir, o valor máximo de remoção de tolueno foi de 49,02 mg/g de bagaço de caju. O parâmetro K_L da isoterma de Langmuir é a razão entre as constantes cinéticas de adsorção e dessorção (k_a/k_d), que apresentou valor de 0,0056, valor menor que 1, o que mostra um favorecimento do processo de dessorção.

CONCLUSÃO

O bagaço de caju pode ser utilizado como adsorvente para remoção de tolueno presente em efluentes industriais com eficiência de remoção de 77% num período de 3 horas em batelada. A remoção de tolueno é dependente do tempo de contato do bagaço de caju e também da concentração inicial de tolueno em solução. A adsorção do tolueno pelo bagaço de caju apresenta melhor ajuste ao modelo de Langmuir, caracterizando uma adsorção em monocamada. O bagaço de caju é promissor devido a sua abundância no mercado, sendo tratado como rejeito pela indústria, além de ser um adsorvente natural e de baixo custo.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Universidade Federal Rural do Semi-Árido (UFERSA) pelo suporte à pesquisa.

REFERÊNCIAS

- AGUILERA F.; MENDEZ J.; PASARO E.; LAFFON B. Review on the effects of exposure to spilled oils on human health. *Journal of Applied Toxicology*, v. 30, p. 291-301, 2010. 10.1002/jat.1521.
- BRINQUES, G. B. Adsorção de tolueno de solução aquosa em leito de carvão ativado em planta piloto. 2005. 133 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre - RS, 2005.
- HARRIS, D. C. Análise química quantitativa. Editora LTC, 9ª. Edição, ISBN: 9788521620426. Rio de Janeiro, 2012.
- IBRAHIM, S.; WANG, S.; ANG, H. M. Removal of emulsified oil from oily wastewater using agricultural waste barley straw. *Biochemical Engineering Journal*, v. 49, p. 78-83, 2010. 10.1016/j.bej.2009.11.013.
- KUNDU, P.; MISHRA, I. M. Removal of emulsified oil from oily wastewater (oil-in-water emulsion) using packed bed of polymeric resin beads. *Separation and Purification Technology*, v. 118, p. 519-529, 2013. 10.1016/j.seppur.2013.07.041.
- LIM, T.; HUANG, X. In situ oil/water separation using hydrophobic-oleophilic fibrous wall: A lab-scale feasibility study for groundwater cleanup. *Journal of Hazardous Materials*, v. 137, p. 820-826, 2006. 10.1016/j.jhazmat.2006.03.008.
- MELO NETO, R. R.; SANTOS, F. K. G.; LEITE, R. H. L.; NÓBREGA, G. A. S.; RIOS, R. B. Remoção de nitrato da água utilizando bagaço de caju quimicamente modificado. *Revista verde de agroecologia e desenvolvimento sustentável*, v. 8, p. 08-16, 2013.
- MOHAMMED, J.; NASRI, N. S.; ZAINI, M. A. A.; HAMZA, U. D.; ANI, F. N. Adsorption of benzene and toluene onto KOH activated coconut shell based carbon treated with NH_3 . *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 102, p. 244-255, 2015. 10.1016/j.ibiod.2015.02.012.
- SRINIVASAN, A.; VIRARAGHAVAN, T. Removal of oil by walnut shell media. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 8217-8220, 2008. 10.1016/j.biortech.2008.03.072.
- WAHI, R.; CHUAH, L. A.; SHOONG, T. S. Y.; NGAINI, Z.; NOUROUZI, M. M. Oil removal from aqueous state by natural fibrous sorbent: An overview. *Separation and Purification Technology*, v. 113, p. 51-63, 2013. 10.1016/j.seppur.2013.04.015.
- WANG, D.; MCLAUGHLIN, E.; PFEFFER, R.; LIN, Y. S. Adsorption of oils from pure liquid and oil-water emulsion on hydrophobic silica aerogels. *Separation and Purification Technology*, v. 99, p. 28-35, 2012. 10.1016/j.seppur.2012.08.001.