

## EFEITO DA FORÇA IÔNICA NA ADSORÇÃO DE VERMELHO NEUTRO EM ADSORVENTE DE BAIXO CUSTO

Taynara Basso Vidovix<sup>1</sup>, Eduarda Freitas Diogo Januário<sup>2</sup>, Lennon Alonso de Araújo<sup>3</sup>, Gabriela Maria Matos Demiti<sup>4</sup>, Rosângela Bergamasco<sup>5</sup> e Angélica Marquetotti Salcedo Vieira<sup>6</sup>

<sup>1</sup>Doutoranda em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá – UEM, Maringá/PR. taynaravidovix@gmail.com

<sup>2</sup>Doutoranda em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá – UEM, Maringá/PR. eduardafjanuario@gmail.com

<sup>3</sup>Doutorando em Biotecnologia Ambiental, Campus Maringá/PR, Universidade Estadual de Maringá – UEM. Bolsista CNPq. alonso\_new@live.com

<sup>4</sup>Doutoranda em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá – UEM, Maringá/PR. gabrielademiti@gmail.com

<sup>5</sup>Professora, Doutora, Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá – UEM, Maringá/PR. ro.bergamasco@hotmail.com

<sup>6</sup>Orientadora, Doutora, Departamento de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Maringá – UEM, Maringá/PR. amsvieira@uem.br

### RESUMO

Atualmente, a ocorrência de poluentes emergentes nos recursos hídricos, os quais consistem em uma grande quantidade de substâncias de origem antrópica ou natural, tornou-se uma questão de preocupação global. Dentre eles, pode-se citar o vermelho neutro (VN), um corante comumente empregado nas indústrias têxteis e bioquímica, que descartado inadequadamente nos corpos d'água pode propiciar diversos prejuízos ao meio ambiente e à saúde humana. Portanto, torna-se necessário um tratamento para remoção desse composto, sendo a adsorção uma alternativa interessante, em função do seu baixo custo, fácil operação e elevada eficiência. Em águas residuais, é muito comum a utilização de sais no processo de tingimento, logo cátions e ânions são comumente encontrados em conjunto com as moléculas de corante. Logo, o objetivo do presente foi investigar a influência da força iônica na adsorção de VN em cascas de soja (SO), a fim de verificar a viabilidade e versatilidade do adsorvente e possibilitar uma alternativa de aproveitamento desse resíduo e redução da poluição ambiental. A caracterização de SO foi realizada pelas análises de microscopia eletrônica de varredura e potencial zeta, que permitiram identificar características fundamentais para a remoção de contaminantes emergentes. Além disso, os ensaios de adsorção apresentaram resultados satisfatórios, com pequenas alterações na capacidade adsorviva de VN em SO na presença de sais como NaCl, MgCl<sub>2</sub> e CaCl<sub>2</sub>, o que garante um bom desempenho de SO e a possibilidade de aplicação industrial. Ainda, este estudo sugere que os principais mecanismos de adsorção do processo foram ligações de hidrogênio, interações  $\pi$  e eletrostáticas.

**PALAVRAS-CHAVE:** Biossorvente; Casca de soja; Corante; Efluente.

### 1 INTRODUÇÃO

A crescente contaminação dos recursos hídricos em função do descarte inadequado de efluentes é motivo de preocupação global (VIDOVIX *et al.*, 2019). Em suas cadeias produtivas, muitas indústrias utilizam corantes, como por exemplo, a indústria têxtil, gráfica, farmacêutica e alimentícia (JANUÁRIO *et al.*, 2021; MULLEROVA *et al.*, 2019). O despejo de efluentes sem tratamento adequado contendo esta classe de contaminante, mesmo em baixas concentrações, é altamente visível e resulta em vários efeitos indesejáveis (MPATANI *et al.*, 2020). O principal impacto é a redução da infiltração da luz solar ao longo do corpo hídrico, que afeta diretamente a atividade fotossintética e conseqüentemente a taxa de oxigênio dissolvido (JANUÁRIO *et al.*, 2020; NAMASIVAYAM; RADHIKA; SUBA, 2001). Dentre os corantes, o vermelho neutro (VN) se destaca, pois é amplamente empregado em pesquisas biológicas e indústrias têxteis e seu consumo pode causar disfunção mental, insuficiência respiratória e efeitos mutagênicos aos seres humanos (PELALAK *et al.*, 2021). Diante desse cenário, novas técnicas de descontaminação têm sido empregadas para o monitoramento e remoção eficiente deste corante presente em águas residuais.

A adsorção é considerada superior a outras técnicas em termos de flexibilidade e simplicidade de design, baixo custo, facilidade de operação e não produção de subprodutos mais nocivos que os iniciais e, portanto, se destaca na comunidade científica em relação as outras tecnologias de tratamento (VIDOVIX et al., 2021; VIDOVIX et al., 2019). Este processo é definido como uma operação de transferência de massa que estuda a habilidade de certos sólidos (adsorventes) em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação dos componentes desses fluidos (BANSAL; GOYAL, 2005; NASCIMENTO *et al.*, 2014). Diversos materiais podem ser utilizados como adsorventes, contudo, uma atenção particular tem sido dada ao uso de adsorventes naturais, tanto do ponto de vista ambiental quanto econômico, como alternativa à substituição dos adsorventes tradicionais (GUPTA; KHAN; SINGH, 2021). Dessa forma, o termo “adsorvente de baixo custo” ou “biossorvente” foi criado, e refere-se a um material que requer pouco processamento, é abundante na natureza ou trata-se de um resíduo ou subproduto industrial (QUESADA et al., 2019).

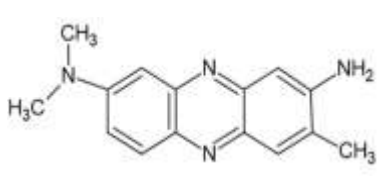
A casca de soja (SO) é um resíduo agroindustrial, responsável por aproximadamente 10% do peso total dos grãos processados industrialmente no Brasil, em razão de sua expressiva produção (CUSIOLI *et al.*, 2019). Este material tem sido muito investigado devido a presença de componentes fundamentais para a adsorção de contaminantes emergentes, como celulose, hemicelulose, lignina e sítios ativos (KADHOM *et al.*, 2020; SOUZA *et al.*, 2021).

Em efluentes têxteis, é muito comum a utilização de sais no processo de tingimento, logo cátions e ânions são comumente encontrados em conjunto com as moléculas de corante (SHEN; GONDAL, 2017). Logo, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a influência da força iônica na adsorção de VN em SO, a fim de verificar a viabilidade e versatilidade do adsorvente e possibilitar uma alternativa de aproveitamento desse resíduo e redução da poluição ambiental.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram desenvolvidos no Laboratório de Gestão, Controle e Preservação Ambiental (LGCPA) do Departamento de Engenharia Química (DEQ) e no Complexo de Centrais de Apoio a Pesquisa (COMCAP), da Universidade Estadual de Maringá – UEM. As características relevantes do corante vermelho neutro (VN, Inlab) estão descritas na Tabela 1.

**Tabela 1:** Propriedades do corante vermelho neutro

Estrutura química	Vermelho neutro (C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> CIN <sub>4</sub> )				Referências
	Peso molecular (g mol <sup>-1</sup> )	λ <sub>máx</sub> (nm)	Carga	Campo de aplicação	
	288,78	530	Catiônico	Indústria bioquímica e têxtil	(JANUÁRIO <i>et al.</i> , 2021; MPATANI <i>et al.</i> , 2020)

### 2.1 PREPARO DO ADSORVENTE

O adsorvente usado para remoção do corante vermelho neutro foi preparado de acordo com a metodologia descrita por Cusioli *et al.* (2019). Primeiramente, as cascas de

soja foram trituradas em liquidificador industrial (Skymesen LC6) e peneiradas em um conjunto de malhas e mesa vibratória (BT-001), na faixa de 350 µm. Em seguida, o material foi lavado por imersão em água deionizada, à temperatura de 80°C, três vezes consecutivas e, por fim, seco em estufa com circulação de ar (SXCR/42) a 105°C durante 24h.

## 2.2 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

A caracterização morfológica e química de SO foi realizada a partir das análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e potencial zeta, respectivamente. O MEV foi obtido por micrografias geradas por contraste topográfico por meio de um microscópio eletrônico, Shimadzu SS-550 SuperScan Scanning Electron Microscope, na amplitude de 1000x. Já o potencial zeta foi realizado com o auxílio do analisador de partículas Delsa TM NanoC (Beckman Coulter), em que as amostras de adsorvente foram previamente preparadas, 0,02 g em 20 mL de solução aquosa, e os valores de pH foram ajustados com soluções de HCl e NaOH, ambas 0,1 M, até atingir o pH desejado (2-12). Por fim, os valores de potencial zeta (mV) em função do pH foram plotados e avaliados.

## 2.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Os testes de adsorção foram realizados em mesa agitadora (Tecnal TE-4200) com controle de temperatura e velocidade de agitação. Para separação da fase sólida e líquida, após o processo adsorptivo, as amostras foram filtradas em membrana de acetato de celulose (Millipore) de 0,45 µm de porosidade e analisadas em espectrofotômetro DR5000, no comprimento de onda de 530 nm.

A fim de investigar a influência de sais comumente encontrados em águas superficiais e efluentes, realizou-se o estudo da força iônica e seus respectivos íons dissociados na capacidade de adsorção de VN em SO. Os sais avaliados foram Cloreto de Sódio (NaCl), Cloreto de Magnésio (MgCl<sub>2</sub>) e Cloreto de Cálcio (CaCl<sub>2</sub>) nas concentrações de 0,1, 0,2 e 0,3 M de íons livres. Para tal, adicionou-se os sais, separadamente, nas soluções de VN, previamente preparadas (50 mg L<sup>-1</sup> e em pH natural), que na sequência foram mantidas em contato com 0,025g de SO em base seca, agitadas por 24 h a 25°C e 150 rpm. A partir dos dados experimentais obtidos foram calculadas as capacidades de adsorção, q<sub>e</sub> (mg g<sup>-1</sup>), de acordo com a Equação 1.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad \text{Equação (1)}$$

Em que, C<sub>0</sub> a concentração inicial e C<sub>e</sub> a concentração no equilíbrio (mg L<sup>-1</sup>), V o volume da solução (L), m a massa (g) de adsorvente utilizado. Todas as análises foram realizadas em duplicata.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 3.1 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

A morfologia de SO está disposta na Figura 1, a partir da imagem obtida com a técnica de MEV na amplitude de 1000x. É possível observar que SO apresenta uma estrutura heterogênea, fibrosa e irregular, com distribuição desigual dos poros em toda a superfície do material. Os poros profundos e bem definidos são característicos de compostos lignocelulósicos, como as cascas de soja, e favorecem a entrada de poluentes orgânicos e sua subsequente fixação. Resultados semelhantes foram relatados por outros pesquisadores (SOUZA *et al.*, 2021).

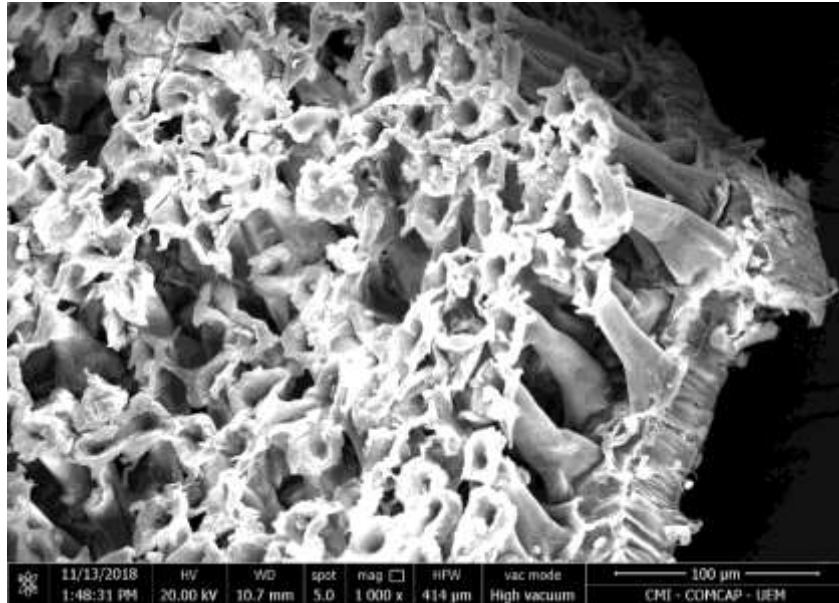


Figura 1: MEV de SO na magnitude de 1000x

Os valores de potencial zeta de SO em diferentes pHs estão representados no Gráfico 1. Nota-se que o espectro de SO apresentou valores negativos na maioria dos pHs investigados e os valores de potencial zeta tendem a ficar mais negativos ao passo que os pHs tendem a ficar mais básicos (8,30 a -36,17 mV). O ponto isoelétrico, onde sua carga é zero, ocorreu aproximadamente em pH 3. Portanto, a carga superficial de SBH é positiva em  $\text{pHs} < 3$  e negativa em  $\text{pHs} > 3$ . Esse resultado possivelmente justifica uma interação eletrostática de SO com o corante catiônico VN. Outros estudos verificaram comportamento semelhante (CUSIOLI *et al.*, 2019).

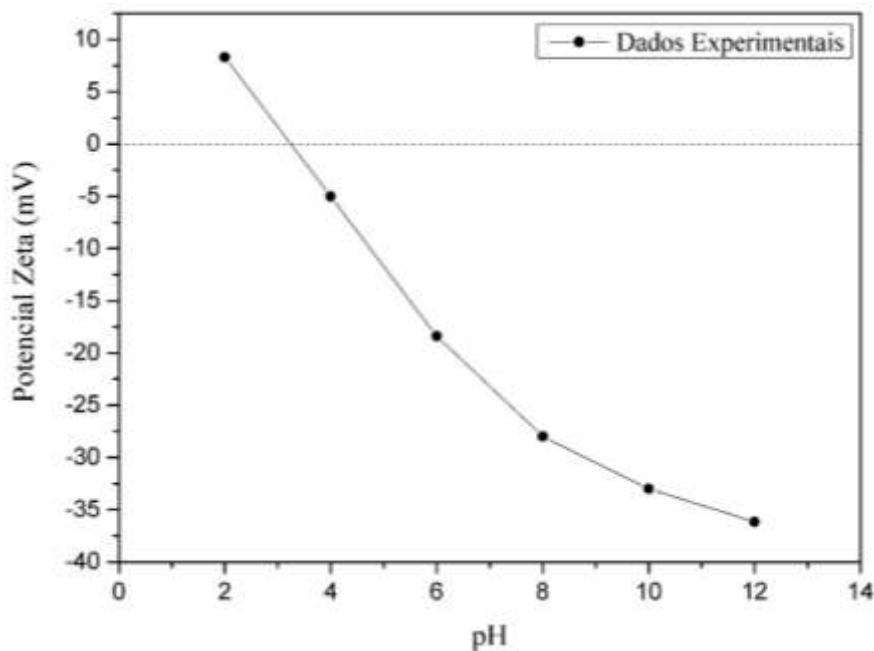
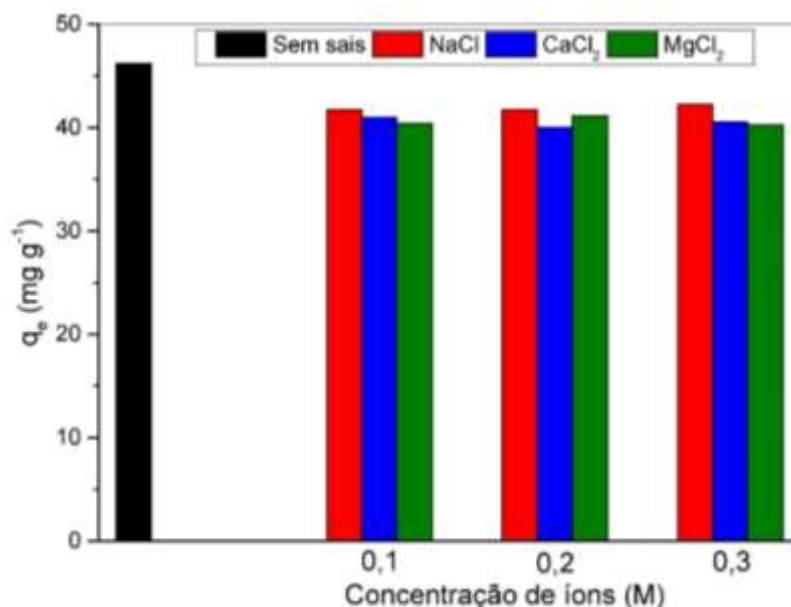


Gráfico 1: Potencial zeta de SO

### 3.1 EFEITO DA FORÇA IÔNICA NA ADSORÇÃO DE VN

Verifica-se no Gráfico 2 que a adição de sais não interferiu fortemente a interação entre o corante e a superfície de SO. Exemplificando, as capacidades de adsorção variaram de 46,13-40,12 mg g<sup>-1</sup>. Além disso, não houve uma tendência de acordo com o aumento da concentração de íons. Teoricamente, quando a interação entre a superfície adsorvente e a molécula contaminante se deve a atração eletrostática, um aumento na força iônica diminuirá a capacidade de adsorção. Em contrapartida, quando existe a repulsão eletrostática, um aumento na força iônica aumentará a adsorção (MA et al., 2012). Isso indica que a leve redução na capacidade de adsorção de VN não é o suficiente para afirmar que as forças eletrostáticas são o mecanismo principal de adsorção do processo. Essa ideia pode ser confirmada por Vidovix *et al.* (2021), que também observaram que as forças eletrostáticas não estão envolvidas durante a adsorção do corante laranja safranina em nanopartículas de óxido de cobre, justamente porque a presença de íons não interferiu de maneira significativa na capacidade adsorvente. Portanto, outras forças podem estar envolvidas no processo, como ligações de hidrogênio e interações  $\pi$ , já que são mecanismos não afetados por cátions e ânions dispersos em solução.



**Gráfico 2:** Efeito da força iônica na capacidade de adsorção de VN em SO

Januário *et al.* (2021) investigaram a remoção de corante catiônico em cascas de tangerina e relataram resultados semelhantes. Ainda, Shoukat *et al.* (2017) avaliaram a adsorção de corante catiônico em biocompósito e também relataram uma baixa influência na presença de íons durante o processo de adsorção. Assim sendo, os resultados demonstram que o uso de SO para remoção de VN é vantajoso e não seria afetado pela presença de íons na solução. Pode-se sugerir que os mecanismos de adsorção que governam o processo, portanto, são ligações de hidrogênio, interações  $\pi$ - $\pi$  e interações eletrostáticas, sendo que este último atua de maneira colaborativa e não controlando o processo. Os principais mecanismos estão representados pela Figura 2, de acordo com a possível estrutura de SO e outras pesquisas avaliadas anteriormente.

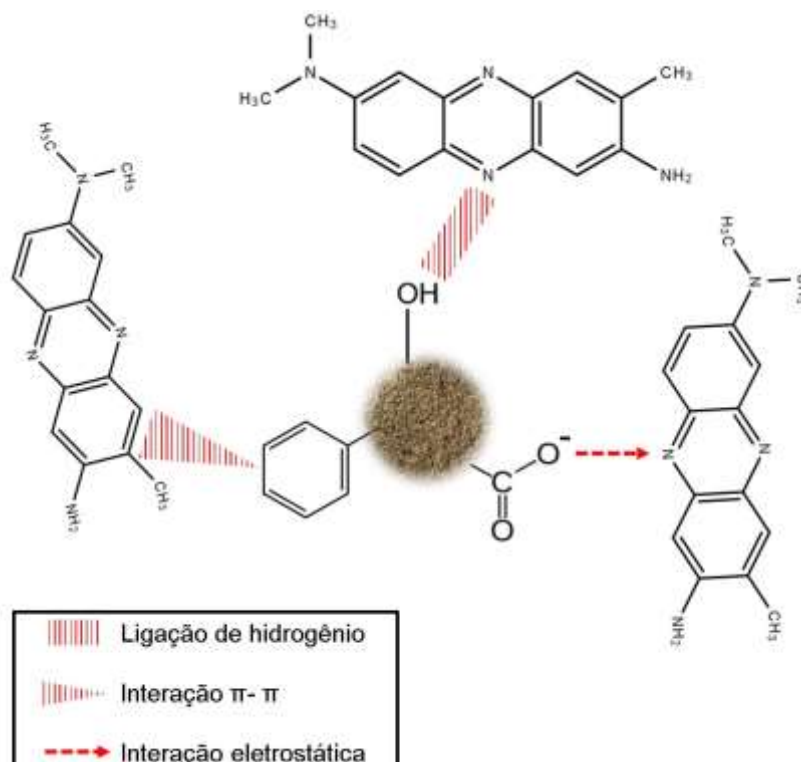


Figura 2: Principais mecanismos de adsorção de VN em SO.

## 4 CONCLUSÃO

Pode-se concluir que a alternativa de tratamento proposta no presente trabalho para remoção do corante vermelho neutro em solução aquosa, através do processo de adsorção utilizando cascas de soja foi eficiente. Os resultados obtidos foram satisfatórios, sendo que altas capacidades de adsorção e baixa influência da força iônica foram verificadas, o que confirma versatilidade e eficiência de SO como biossorbente. Além disso, este estudo sugere que os principais mecanismos de adsorção de VN em SO são possivelmente ligações de hidrogênio, interações  $\pi$ - $\pi$  e interações eletrostáticas.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES e CNPq pelo apoio financeiro e pela bolsa de estudo de alguns alunos.

## REFERÊNCIAS

- BANSAL, Roop Chand; GOYAL, Meenakshi. **Activated carbon adsorption**. 2005.
- CUSIOLI, Luís Fernando; BAPTISTA, Heloíse Beatriz Quesada *et al.* Soybean hulls as a low-cost biosorbent for removal of Methylene blue contaminant. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, 2019.
- GUPTA, G.; KHAN, J.; SINGH, N. K. Application and efficacy of low-cost adsorbents for metal removal from contaminated water: A review. 2021.
- JANUÁRIO, E. F. D. *et al.* Functionalization of membrane surface by layer-by-layer self-assembly method for dyes removal. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 134, p. 140–148, 2020.

JANUÁRIO, Eduarda Freitas Diogo; VIDOVIX, Taynara Basso; DE CAMARGO LIMA BELUCI, Natalia; *et al.* Advanced graphene oxide-based membranes as a potential alternative for dyes removal: A review. **Science of The Total Environment**, v. 789, p. 147957, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147957>.

JANUÁRIO, Eduarda Freitas Diogo; VIDOVIX, Taynara Basso; DE ARAÚJO, Lennon Alonso; *et al.* Investigation of Citrus reticulata peels as an efficient and low-cost adsorbent for the removal of safranin orange dye. **Environmental Technology**, p. 1–37, 21 jun. 2021. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/09593330.2021.1946601>.

KADHOM, Mohammed *et al.* Removal of dyes by agricultural waste. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**. 2020.

MA, Jie *et al.* Enhanced adsorptive removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution by alkali-activated multiwalled carbon nanotubes. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 4, n. 11, p. 5749–5760, 2012.

MPATANI, Farid Mzee *et al.* Uptake of micropollutant-bisphenol A, methylene blue and neutral red onto a novel bagasse- $\beta$ -cyclodextrin polymer by adsorption process. **Chemosphere**, 2020.

MULLEROVA, Sindy *et al.* Magnetically modified macroalgae *Cymopolia barbata* biomass as an adsorbent for safranin O removal. **Materials Chemistry and Physics**, v. 225, p. 174–180, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.12.074>.

NAMASIVAYAM, C; RADHIKA, R; SUBA, S. Uptake of dyes by a promising locally available agricultural solid waste: coir pith. **Waste Management**, v. 21, n. 4, p. 381–387, 2001.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira *et al.* **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 2014.

PELALAK, Rasool *et al.* Molecular dynamics simulation of novel diamino-functionalized hollow mesosilica spheres for adsorption of dyes from synthetic wastewater. **Journal of Molecular Liquids**, 2021.

QUESADA, H. B. *et al.* Surface water pollution by pharmaceuticals and an alternative of removal by low-cost adsorbents: A review. **Chemosphere**, v. 222, p. 766-780, 2019.

SHEN, Kai; GONDAL, M. A. Removal of hazardous Rhodamine dye from water by adsorption onto exhausted coffee ground. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 21, p. S120–S127, 2017.

SHOUKAT, Sidra *et al.* Mango stone biocomposite preparation and application for crystal violet adsorption: A mechanistic study. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 239, p. 180–189, 2017.

SOUZA, Renata Mariane *et al.* Adsorption of non-steroidal anti-inflammatory drug (NSAID) by agro-industrial by-product with chemical and thermal modification: Adsorption studies and mechanism. **Industrial Crops and Products**, 2021.

VIDOVIX, Taynara Basso *et al.* Adsorption of Safranin-O dye by copper oxide nanoparticles synthesized from Punica granatum leaf extract . **Environmental Technology**, 2021.

VIDOVIX, Taynara Basso; JANUÁRIO, Eduarda Freitas Diogo; *et al.* Bisfenol A adsorption using a low-cost adsorbent prepared from residues of babassu coconut peels. **Environmental Technology** (United Kingdom), 2019.

VIDOVIX, Taynara Basso; QUESADA, Heloise Beatriz; *et al.* Green synthesis of copper oxide nanoparticles using Punica granatum leaf extract applied to the removal of methylene blue. **Materials Letters**, v. 257, p. 126685, 2019.