



Adequação e uso de cascas de resíduos agroindustriais e florestais para tratamento de efluentes industriais

**Francine Querol Flores¹, Renata de Oliveira Diehl¹, Marlize Cantelli¹
Fernanda Souza², Edemar de Paula²**

¹LAPA-FENG/PUC-RS (francine_querol@hotmail.com)

²Química Limpa/RAIAR/PUC-RS (fernanda@quimicalimpa.com)

Resumo

A utilização de biomassa é o foco de muitos grupos de pesquisa no Brasil e no mundo. Atualmente, uma das áreas que recebe maior atenção é a remoção de metais pesados, corantes e solventes de efluentes industriais. De acordo com a legislação ambiental brasileira os efluentes somente poderão ser lançados, direto ou indiretamente, nos corpos de água, após o devido tratamento. Os metais, corantes e solventes geralmente são removidos por métodos tradicionais, que além de envolver custos, muitas vezes são tratamentos que inviabilizam a recirculação destes efluentes. Neste projeto, a ênfase se dá através de biosorventes que são uma alternativa eficaz e sustentável para adsorção de metais, solventes e corantes para o tratamento de efluentes, através de resíduos agroindustriais e florestais, como casca de arroz, noz pecã, noz chilena, eucalipto, sabugo de milho, palha do milho, escamas do pinhão e araucária.

Palavras-chave: Biossorção. Tratamento de efluentes. Resíduos.

Abstract

The use of biomass is the focus of many research groups in Brazil and worldwide. Currently, an area that receives the most attention is the removal of heavy metals, solvents, dyes of industrial effluents. According to the Brazilian environmental legislation effluent may only be released, directly or indirectly into water bodies, after appropriate treatment. The metals, dyes and solvents are usually removed by traditional methods, which also involve costs often are treatments that prevent the recirculation of effluent. In this project, the emphasis is through biosorbents that are an effective and sustainable alternative for adsorption of metals, solvents and dyes for the treatment of effluents through agribusiness and forestry waste as rice hulls, walnut pecan, walnut Chilean, eucalyptus, corn cob, corn husk, scales “pinhão” and araucaria.

Key-words: Biosorption. Wastewater treatment. Waste



1 Introdução

A utilização de biossorventes tem sido uma alternativa para o tratamento de efluentes industriais. De acordo com o CONAMA N°357 (2005), os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direto ou indiretamente, nos corpos de água, após o devido tratamento e desde que obedecem às condições, padrões e exigências dispostos nesta resolução e em outras normas aplicáveis. Um dos agentes filtrantes mais empregados no tratamento de água é o carvão ativado (COONEY,1999).

Segundo Dallago *et al* (2005), o material que apresenta maior capacidade de adsorção, sendo amplamente utilizado para o tratamento de efluentes, é o carvão ativado. Entretanto, devido às perdas durante o processo de recuperação do adsorvente, sua utilização torna-se onerosa. Além disso, em função de sua superfície ser quimicamente positiva, a adsorção de corantes de caráter catiônico é limitada. Neste sentido, existe um crescente interesse pela busca de materiais alternativos de baixo custo que possam ser utilizados, em substituição ao carvão ativado, como adsorventes para a eliminação de corantes.

Minerais, microorganismos, algas e biomassas diversas são exemplos de biossorventes pesquisados na literatura. Os bioadsorventes baseiam-se no processo de acumulação de um soluto (impurezas dos efluentes) em uma superfície ou interface de um sólido. De acordo com Huamán Pino (2005), a biomassa é toda a matéria orgânica de origem vegetal, animal ou microbiana, incluindo os materiais procedentes de suas transformações naturais ou artificiais. Vieira e Volesky (2000) citam que algas, cascas, fibras, serragens, fungos e bactérias são exemplos de biomassas que estão sendo testadas para a biossorção de metais.

Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo caracterizar os componentes das cascas analisadas e avaliar suas propriedades adsorvíveis diante de corantes, metal e solvente. Foram analisadas as cascas de resíduos florestais e agroindustriais, tais como: casca de arroz, noz pecã, noz chilena, eucalipto, sabugo de milho, palha do milho, escamas do pinhão e araucária.

O presente artigo está dividido em quatro seções. Além desta introdução, a seção dois apresenta os procedimentos metodológicos utilizados para o desenvolvimento do trabalho. A seção três apresenta os resultados obtidos e suas discussões. Finalmente, a seção quatro resume as principais conclusões deste estudo com sugestões para trabalhos futuros.

2 Metodologia

O presente estudo testou pinhas de araucária e pinus, cascas de eucalipto, arroz, noz pecã, noz chilena, palha e sabugo de milho. Para que estes materiais não alterem as características iniciais dos efluentes como pH, condutividade e cor, e obtenha maior superfície de contato, se faz necessária a adequação dos mesmos, para utilização como biossorventes. A adequação do material inicia-se na trituração e peneiração, até reduzi-los granulometricamente para partículas menores que 250µm. Após, são feitas as lavagens com água deionizada desses materiais e posterior secagem até peso constante (Figura 1).

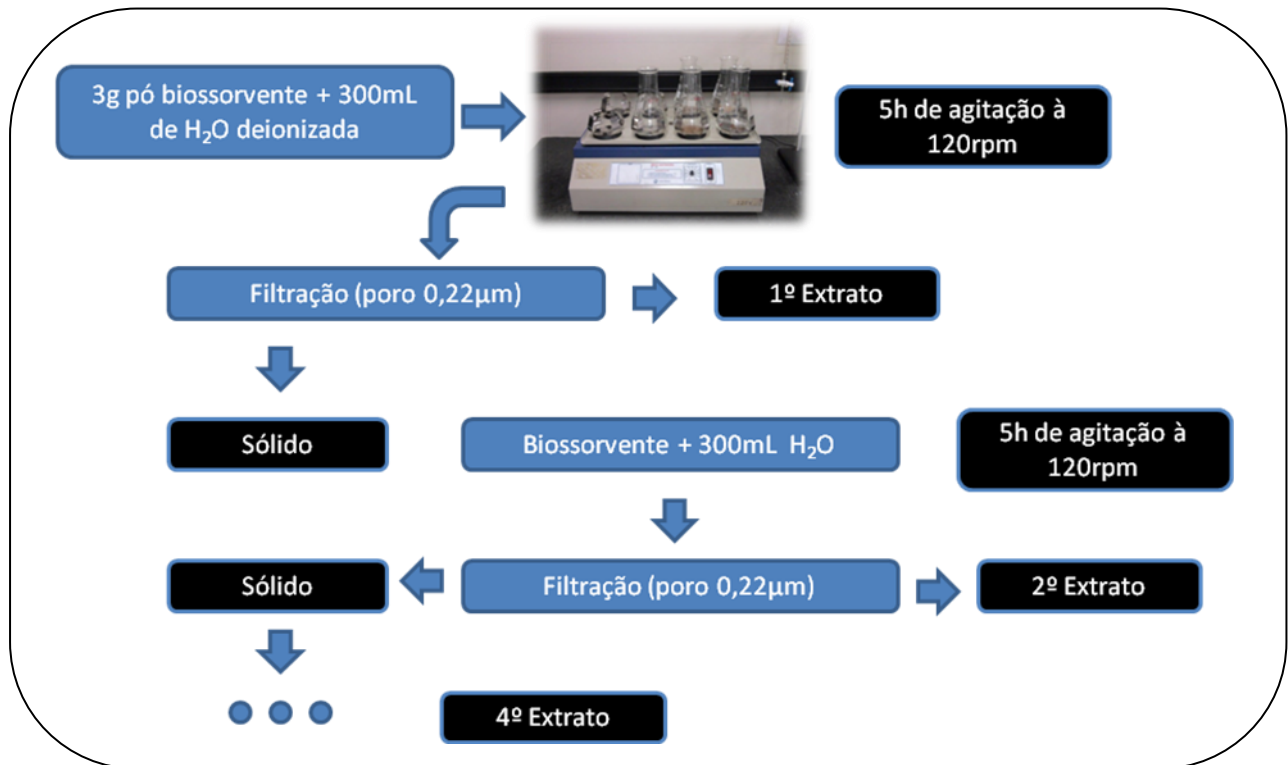
Figura 1: Casca dos sólidos triturados, peneirados, lavados e secos





As lavagens procederam conforme esquema da Figura 2, em que eram adicionados 3g do pó do bioissorvente, previamente adequados, a 300mL de água deionizada, permanecendo em contato durante 5 horas sob agitação constante de 120rpm, em uma mesa agitadora marca Nova Técnica-NT145, e então a solução era filtrada à vácuo, com papel de filtro de poro 0,22µm, gerando um extrato e o sólido. Este sólido era recolhido e colocado novamente em contato com 300mL de água deionizada, procedendo deste maneira até a 4ª lavagem.

Figura 2: Esquema das lavagens dos bioissorventes



2.1 Teste de remoção de Níquel

O níquel foi preparado a partir de solução padrão MERCK a 1000ppm, diluído a 1, 5 e 10ppm. Estas soluções sintéticas foram colocadas em contato com 0,1g dos sólidos lavados e agitados a 250rpm durante um ciclo de 24h, coletando amostras com diferentes intervalos de tempo. As análises destes metais foram realizadas em um espectrofotômetro de absorção atômica VARIAN-AAS-55.

2.2 Teste de remoção de solvente

O solvente testado foi o xileno, um hidrocarboneto aromático de fórmula C_8H_{10} muito presente em “thinners”. Uma vez que o limite ambiental deste solvente é muito próximo de zero, optou-se por realizar uma análise qualitativa, identificando apenas a presença ou a ausência de anel aromático. O contato de 24h desse solvente, em meio alcoólico, a 1ppm e 10ppm com 0,1g dos sólidos não lavados. As amostras foram coletadas com diferentes intervalos de tempo. Os extratos recolhidos foram colocados em tubos de ensaio, sendo vertido em cada um uma solução de formol/ H_2SO_4 (na proporção de 1mL de H_2SO_4 conc. para 1 a 2 gotas de formol), vertendo cuidadosamente o conteúdo do tubo 2 pelas paredes do



tubo 1, sem que as soluções se misturem. Caso haja presença do anel aromático, observa-se a formação de 1 anel colorido na interface das soluções.

2.3 Teste de remoção de corantes

Os corantes testados foram o azul de metileno e o vermelho do congo, em soluções de 25, 50 e 100mg/L. Ambos pesados e preparados em uma solução mãe de 100mg/L e diluído a 50 e 25mg/L. Estas soluções foram colocadas em contato com 0,1g dos sólidos lavados e agitados a 250rpm durante um ciclo de 24h, coletando amostras com diferentes intervalos de tempo. As análises destes corantes foram realizadas em um espectrofotômetro, marca Micronal-B442, nos comprimentos de onda 650 e 498µm, para o azul de metileno e vermelho do congo, respectivamente.

3 Resultados e discussões

3.1 Caracterização do material

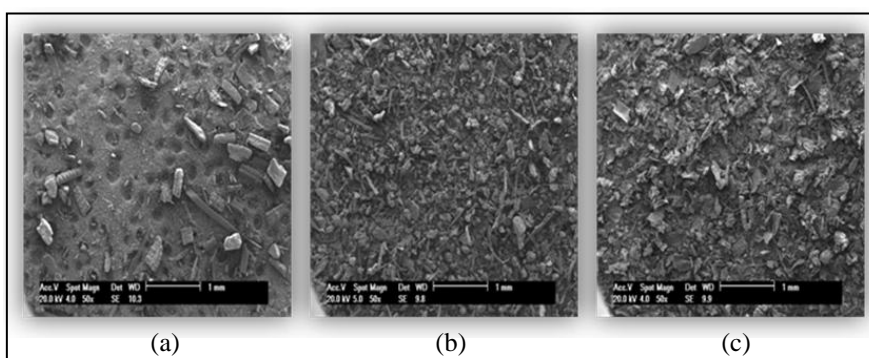
A caracterização dos resíduos foi realizada tanto nos sólidos já lavados e secos (Quadro 1 e Figura 3), quanto nos extratos das lavagens (Figuras 5, 6 e 7).

Quadro 1: Porcentagem de umidade e cinzas dos biossorventes

SÓLIDOS	% UMIDADE	% CINZAS
Sabugo do milho	76	4,11
Palha do milho	6,9	1,76
Noz pecã	12,6	1,52
Noz chilena	8,2	18,3
Arroz	6,9	1,62
Araucária	11	5
Pinus	12	6
Eucalipto	11	2

No teste de umidade observa-se que o sabugo do milho é o material que apresenta maior teor deste parâmetro, em relação aos demais. Este resultado pode estar relacionado ao preparo deste alimento, feito a partir da fervura. Entretanto, o milho utilizado como alimento de animais gera sabugos com teores de umidade, provavelmente menores. Além disso, destaca-se o elevado teor de cinzas da Noz Chilena, em relação aos demais. Esta característica pode ser prejudicial, caso houver interesse de destinar este material para a queima após o processo de biossorção.

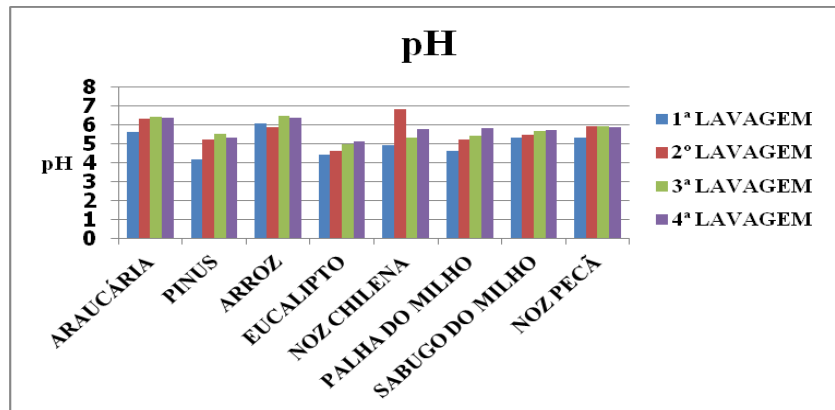
Figura 3: Imagens por Microscopia Eletrônica (MEV) de (a) Arroz, (b) Eucalipto e (c) Sabugo do Milho





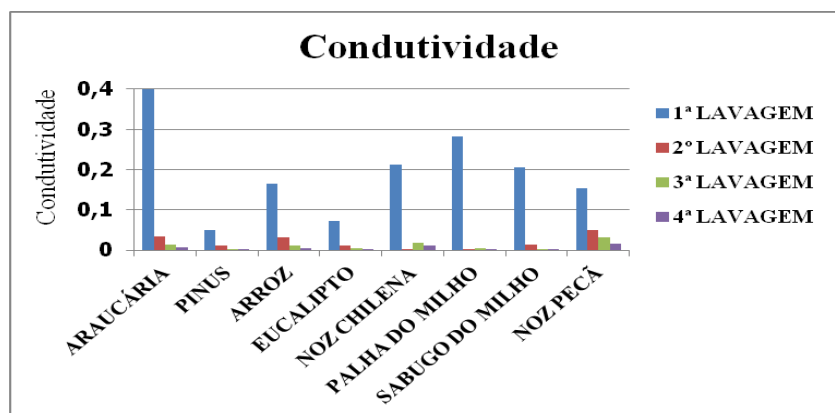
Com o propósito de conhecer a morfologia dos biossorbentes através de contraste topográfico, utilizou-se a microscopia eletrônica de varredura – MEV. A Figura 3 apresenta as imagens de três tipos de biossorbentes estudados. Observa-se uma morfologia caracterizada por partículas heterogêneas, e com diferentes formatos e tamanhos.

Figura 4: Tabela comparativa das lavagens e pH



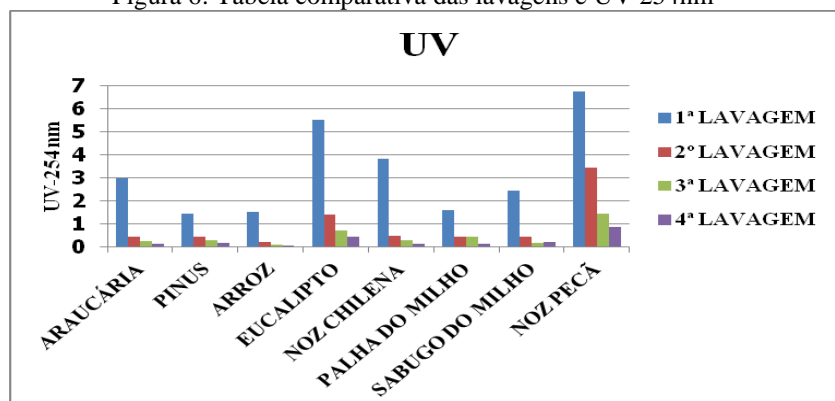
Através da análise do pH, observa-se que o mesmo tende a neutralizar na medida em que são efetuadas as lavagens, reduzindo a acidez que os sólidos poderiam conferir ao efluente, caso não sofresse o processo de tratamento.

Figura 5: Tabela comparativa das lavagens e condutividade



É possível verificar, através da análise de condutividade, que os sólidos tendem a diminuir a quantidade de íons livres, na medida em que são efetuadas as lavagens.

Figura 6: Tabela comparativa das lavagens e UV 254nm

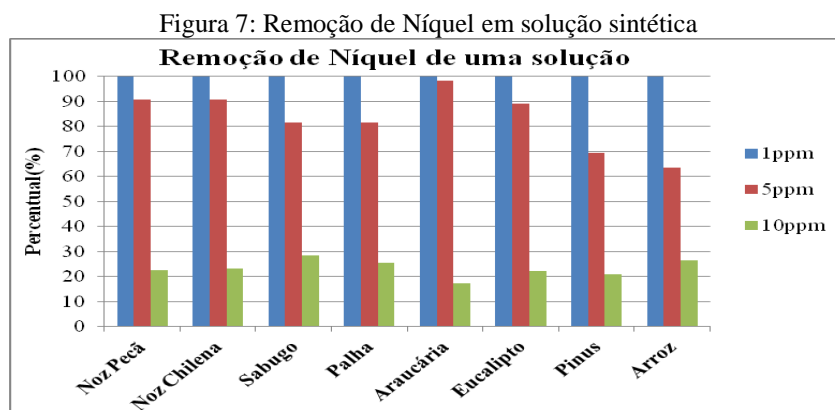




Através da análise de UV-254nm, que indica teores de matéria orgânica, observa-se que os sólidos tendem a diminuir a quantidade de matéria orgânica, na medida em que são efetuadas as lavagens.

3.2 Teste de remoção

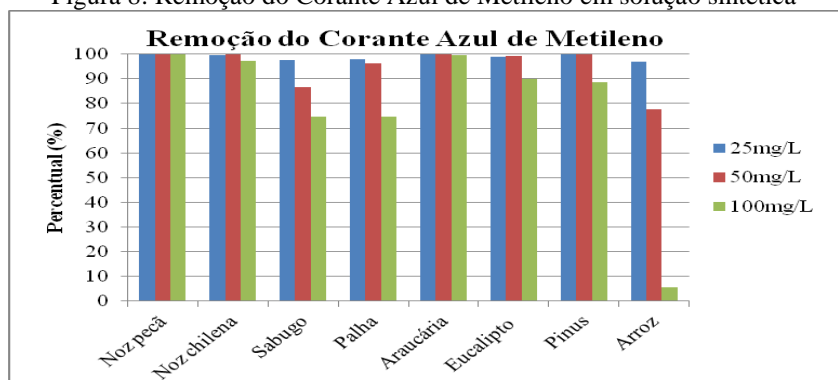
Os resultados dos testes de remoção para o Níquel, Azul de Metileno e Vermelho do Congo estão apresentados nas Figuras 7, 8 e 9, respectivamente.



Condições: Tempo de contato 24h, agitação 120rpm, dosagem 0,1g/100mL, temperatura 20°C, tamanho da partícula $\leq 250\mu\text{m}$.

Os biossorventes sólidos, obtidos após a adequação, foram utilizados para testes de remoção de Níquel em três diferentes concentrações. Observa-se que nos testes com a solução de 1ppm, todos os biossorventes apresentaram 100% de remoção. Nos testes de 5 ppm, o percentual de remoção ficou em torno de 80%, com exceção do Pinus e do Arroz, que apresentaram este percentual em torno de 60%. Para os testes de 10ppm, todos os biossorventes apresentaram percentual em torno de 20%.

Figura 8: Remoção do Corante Azul de Metileno em solução sintética

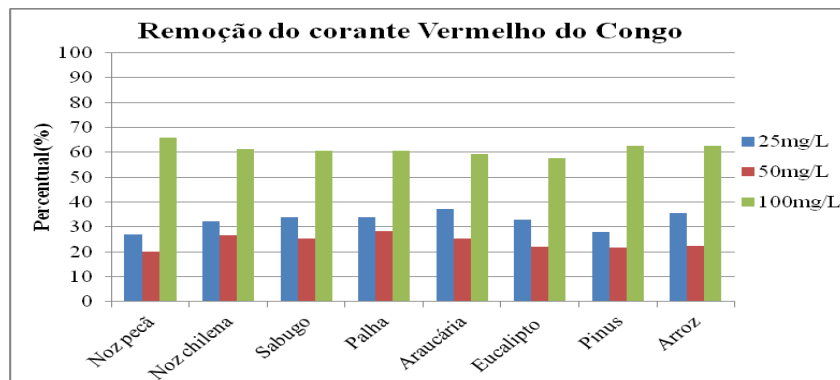


Condições: Tempo de contato 24h, agitação 120rpm, dosagem 0,1g/100mL, temperatura 20°C, tamanho da partícula $\leq 250\mu\text{m}$.

Os testes de remoção do corante Azul de Metileno, também foram testados com três diferentes concentrações. Todos os biossorventes apresentaram desempenho semelhante para as três diferentes concentrações testadas, com exceção do arroz, que apresentou um percentual de remoção inferior a 10%, na concentração de 100mg/L.



Figura 9: Remoção do Corante Vermelho do Congo em solução sintética



Condições: Tempo de contato 24h, agitação 120rpm, dosagem 0,1g/100mL, temperatura 20°C, tamanho da partícula $\leq 250\mu\text{m}$.

Os testes de remoção do corante Vermelho do Congo, também foram testados com três diferentes concentrações. Todos os bio sorventes apresentaram desempenho semelhante para as soluções de 25 e 50 mg/L. Para os testes com solução de 100mg/L, todos os bio sorventes apresentaram um melhor desempenho, chegando a 60% de remoção.

4 Conclusões

Nesse estudo avaliou-se o desempenho de bio sorventes produzidos a partir de resíduos florestais e agroindustriais, visando sua aplicação em tratamento de efluentes que contém metais, solventes e corantes. Estes resíduos estão disponíveis em quantidade e a baixo custo, necessitando de pouco preparo para seu uso como bio sorventes. Conforme verificado nos testes de adequação, observa-se que os maiores valores para os parâmetros monitorados (exceto pH) foram observados nas primeiras lavagens dos sorventes. Observando-se ainda que os níveis diminuem de forma acentuada na segunda lavagem, demonstrando que não há necessidade das etapas da terceira e quarta lavagem.

Os testes de adsorção utilizando os bio sorventes, para a remoção dos compostos testados nesse estudo, indicam a seguinte sequência de desempenho: Corante Azul de Metileno > Níquel > Corante Vermelho do Congo.

Referências

CONAMA Resolução nº357 de 17 de março de 2005, Dispõe sobre a Classificação dos Corpos de Água e Padrões de Lançamento de Efluentes. Diário Oficial da União. Brasília. 2005.

COONEY, D. O. **Adsorption design for wastewater treatment**. Lewis Publishers: Boca Raton, 1999.

DALLAGO, R. M. et al. **Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso**. *Quim. Nova*, Vol. 28, No. 3, 433-437, 2005.

HUAMÁN PINO, G.A. **Biossorção de Metais Pesados Utilizando Pó da Casca de Coco Verde (Cocos nucifera)**. Rio de Janeiro: 2005. Mestrado. Departamento de Ciências dos Materiais e Metalurgia. PUC-RIO.



3º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 25 a 27 de Abril de 2012

VIEIRA, R e VOLESKY, B. Biosorption: a solution to pollution? *International Microbiology* (2000) 3:17-24.