

BIOSSORÇÃO DE TOLUENO EM COQUE DE RESÍDUO ORGÂNICO

Viviane de Oliveira Coutinho⁽¹⁾

Bolsista de Iniciação Científica pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP). Graduanda em Engenharia Ambiental na Unesp campus de Sorocaba. Participação no Unesp Sem Fronteiras (2009), no VIII Encontro Nacional dos Estudantes de Engenharia Ambiental, em Foz do Iguaçu (2010) e na VI e VII Semana do Meio Ambiente (2010 e 2011). Membro do Centro Acadêmico “Três de Março” de Engenharia Ambiental da Unesp campus de Sorocaba.

Pedro Luís de Lucca Gattás

Bolsista de Iniciação Científica pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP). Graduando em Engenharia Ambiental na Unesp campus de Sorocaba. Participação na VI e VII Semana do Meio Ambiente (2010 e 2011).

Natasha Cristina Vieira da Silva

Bolsista de Iniciação Científica pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP). Graduanda em Engenharia Ambiental na Unesp campus de Sorocaba. Participação no Unesp Sem Fronteiras (2009), no VIII Encontro Nacional dos Estudantes de Engenharia Ambiental, em Foz do Iguaçu (2010), e na VI Semana do Meio Ambiente (2010). Participação na Comissão Organizadora da VII e da VIII Semana do Meio Ambiente (2011 e 2012). Diretora de comunicação do projeto GAIA, da Unesp campus de Sorocaba.

Leandro Cardoso de Moraes

Mestre e Doutor em Engenharia Química pela Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP). Professor Doutor da Unesp campus de Sorocaba, lecionando no curso de Engenharia Ambiental. Membro pesquisador do grupo de Processamento de Produtos e Rejeitos Industriais e Novos Materiais da UFRJ, fundado em 1990. Membro permanente do Grupo de Estudos Ambientais (GEA) da Unesp campus de Sorocaba.

Valquíria de Campos

Mestre e Doutora em Geociências pela Universidade de São Paulo (USP). Professora Doutora da Unesp campus de Sorocaba, lecionando no curso de Engenharia Ambiental. Colaboradora do Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Meio Ambiente (INCT) pelo CEPEMA-USP.

Endereço⁽¹⁾: Avenida Antonio Bardella, 322, Edifício Santa Fé, Apartamento 201 – Alto da Boa Vista – Sorocaba – São Paulo – CEP: 13085-852 – Brasil – Tel: +55 (15) 8103-9963 – E-mail:

vivi__couto@hotmail.com

RESUMO

Os resíduos provenientes das indústrias produtoras do suco de laranja chegam a atingir 25.000 t/dia causando um impacto significativo no ambiente e sendo prejudicial à saúde pública. O Brasil é hoje o maior produtor de suco de laranja do mundo sendo que a maior parte deste cultivo é encontrada no Estado de São Paulo. O objetivo deste projeto é realizar um estudo de sorção de tolueno, um contaminante orgânico altamente tóxico encontrado em água, solo e plantas, em casca de laranja seca a 110°C e pirolisada a várias temperaturas. A base da metodologia usada para os estudos de bio-sorção é a espectrofotometria na região UV-visível e conseguinte aplicação gráfica em curvas de absorvância por concentração.

PALAVRAS-CHAVE: resíduo orgânico, tolueno, bio-sorção.

INTRODUÇÃO

O Brasil hoje é o maior produtor de suco de laranja do mundo, conseqüentemente o maior gerador de resíduo de laranja, proveniente, em quase sua totalidade do processo de fabricação do suco. São processadas anualmente em torno de 10.000.000 toneladas de laranjas, representando mais de 49% da produção brasileira de frutas, e 53% da produção mundial de suco de laranja, sendo que 80% desta produção se encontra no estado de São Paulo (IBGE, 2011).

[Type text]

A laranja apresenta como principais resíduos cascas, membranas e os resíduos cítricos, os quais são ricos em carboidratos solúveis e polissacarídeos, com alto potencial de conversão biológica. Os resíduos sólidos como cascas, sementes e polpas, representam 50% do peso da fruta, contendo 82% de umidade, enquanto que o resíduo líquido (água amarela) apresenta alto teor de matéria orgânica com alto fator poluidor (TAVARES et al., 1998).

A composição dos resíduos, em particular a casca da laranja, possui 16,9% de açúcares solúveis, 9,21% de celulose, 10,5% de hemicelulose e 42,5% de pectina. Com esta composição a casca apresenta um alto potencial para produção de compostos a partir de hidrólise química ou enzimática (ABECITRUS, 2011). No entanto, ainda se tem o problema de disposição adequada deste resíduo orgânico, causado principalmente pela grande quantidade gerada nos processos de produção de suco de laranja.

Recentemente estudos têm mostrado o grande aumento de contaminação ambiental decorrente da quantidade e disposição inadequada de resíduos, os quais vêm causando sérios problemas ambientais, em organismos e seres humanos. Um dos maiores causadores são as indústrias que produzem efluentes de constituição diferentes umas das outras, com variados tipos de poluentes orgânicos e inorgânicos (FIGUEIREDO et al., 2005), (SOURJA et al., 2005), (NAMASIVAYAM e SUMITHRA, 2005), (ABDELWAHAB ET al., 2006), (EL-SIKAILY et al., 2006) e (NOROOZI et al., 2007), (NEVINE, 2008).

As indústrias como as petroquímicas, que beneficiam o petróleo, têm produção de alcatrão e carvão, apresentam em seus processos e efluentes grandes concentrações de hidrocarbonetos aromáticos e fenol (VIRARAGHAVAN e ALFARO, 1998).

Outros locais de grande potencial poluidor são os centros urbanos, pois existem os postos de combustíveis, que podem contaminar água, solo e ar, devido ao vazamento que ocorrem nestes locais. Além destas fontes, os carros também são fontes geradoras de hidrocarbonetos (LIMA et al., 1998).

Os compostos orgânicos também podem ser gerados naturalmente pela combustão incompleta de substâncias orgânicas, como madeira, resíduos vegetais, matéria orgânica, dentre outros. No entanto, a contaminação de água e solo ocorre potencialmente pela produção industrial, onde estes produtos são amplamente utilizados na fabricação de corantes, fibras sintéticas, de preservantes de madeira, entre outras formas de aproveitamento. São aplicados à produção de carvão vegetal e aos processos de extração, refino, transformação e utilização de petróleo e de seus derivados (BANFORTH e SINGLETON, 2005).

Devido ao seu alto efeito poluidor, pesquisadores têm buscado alternativas para minimizar os impactos de substâncias tóxicas como benzeno, tolueno e fenol que podem causar danos ao meio ambiente (RIVERA-JIMENEZ et al., 2011).

Vários métodos são testados para remoção destes contaminantes, como membranas (ROHRICHT et al., 2009) e polímeros (FRIMMEL et al., 2002), (ROBBERSON et al., 2006), mas que são altamente dependentes das condições experimentais e apresentam um alto custo de fabricação e implantação, portanto restringindo seus usos. Uma alternativa para a adsorção de contaminantes orgânicos em sistemas aquosos são as argilas naturais e as modificadas (ZHOU et al., 2008), (MARSAL et al., 2009), (ZHU et al., 2009b). Recentes estudos foram feitos com o uso de carvão ativado para adsorção desses contaminantes (AYRANCI e DUMAN, 2006), (YU et al. 2008) de corante reativo em solução aquosa (AMIN, 2008) e metais tóxicos (SOUSA et al., 2007).

A casca de laranja empregada neste projeto pode ser adquirida nas empresas fabricantes de suco de laranja, ou em pomares de cultivo deste fruto. Esta casca se apresenta como uma fonte renovável, podendo ser considerada como uma alternativa sustentável. Já as argilas naturais e bentonitas que são retiradas da natureza, apesar de abundantes, não são retornáveis.

OBJETIVO

Quantificar a adsorção de tolueno pela casca de laranja seca e pirolisada através da técnica de espectrofotômetro na região UV-visível, através da qual são obtidas as curvas de adsorção, bem como medir o montante adsorvido pela cinética de reação e provar a eficiência do produto pirolisado, verificando a sua utilização correta de acordo com o comportamento da substância.

MATERIAIS E MÉTODOS

As cascas de laranja foram picadas manualmente e secas em estufa a uma temperatura de 110°C até peso constante. A amostra foi então triturada em um moinho de facas, seguido de peneiramento, em peneira ABNT n°. 200. Após este procedimento, além do próprio pó seco, foram produzidas amostras pirolisadas em forno mufla, colocadas em cadinho de porcelana com tampa, nas temperaturas de 350°C e 450°C para posterior análise. Feito isso, preparam-se soluções aquosas de tolueno em balões volumétricos de 500 mL, contendo um volume fixo de 250 mL de água destilada e volumes variáveis de tolueno, obtendo-se 5 concentrações diferentes (0 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 150 ppm e 200 ppm), para os ensaios de biossorção com as amostras pirolisadas.

A adsorção dos compostos orgânicos foi analisada por espectrofotometria de emissão ótica UV-visível das soluções iniciais e de equilíbrio, através das quais foram obtidas as curvas de adsorção e foi possível medir, pela cinética de reação, o montante adsorvido.

RESULTADOS

Com a leitura em espectrofotômetro das soluções preparadas, observou-se que a máxima absorbância do tolueno ocorreu no comprimento de onda (λ) equivalente a 261 nm, portanto, este foi o valor escolhido e aplicado às demais análises de absorbância, inclusive para a construção da curva de calibração.

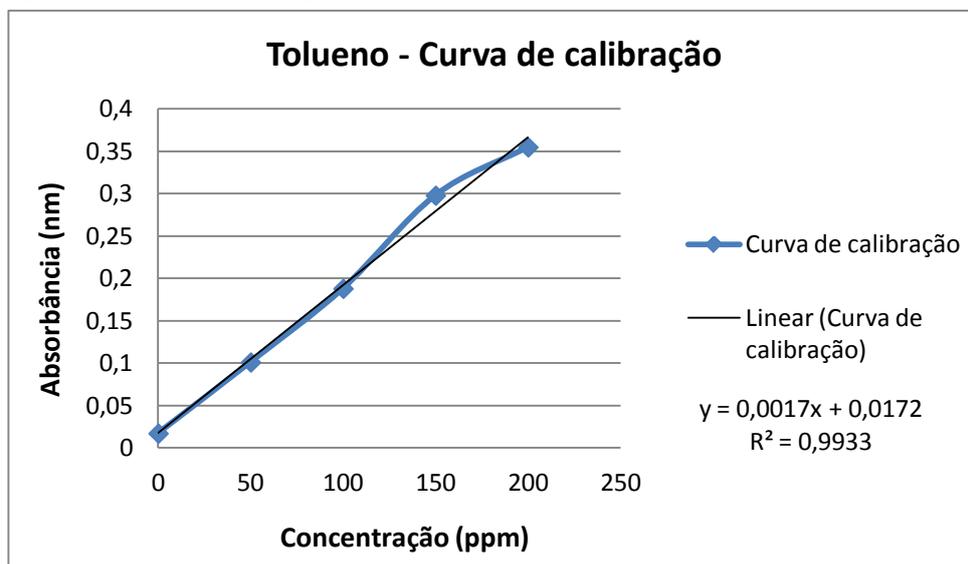
De acordo com a Lei de Beer-Lambert, a curva de calibração deve estabelecer uma relação linear entre a concentração e a absorbância, porém esta relação só é válida dentro de determinados limites, isto é, a partir de certas concentrações a proporcionalidade deixa de existir.

Sendo as concentrações das soluções conhecidas (Tabela 1) e uma vez adotado o comprimento de onda de 261 nm, foi possível construir uma curva de calibração da concentração de tolueno. Com ajustes lineares dos pontos experimentais, aumentou-se a confiabilidade da curva de tal modo que o coeficiente de correlação (R^2) apresentou um valor muito próximo de 1, como mostra a Figura 1.

Tabela 1: Concentração do adsorbato.

SOLUÇÕES	CONCENTRAÇÃO (mg/L)	CONCENTRAÇÃO (ppm)
A	0,000 mg/L	0 ppm
B	93,003 mg/L	50 ppm
C	186,006 mg/L	100 ppm
D	279,096 mg/L	150 ppm
E	372,012 mg/L	200 ppm

Figura 1: Curva de calibração



[Type text]

A seguir, a Tabela 2 mostra os dados utilizados na construção da curva de calibração.

Tabela 2: Concentrações e absorvância da curva de calibração.

CONCENTRAÇÃO (mg/L)	CONCENTRAÇÃO (ppm)	ABSORVÂNCIA (nm)
0,000 mg/L	0 ppm	0,017
93,003 mg/L	50 ppm	0,101
186,006 mg/L	100 ppm	0,188
279,096 mg/L	150 ppm	0,298
372,012 mg/L	200 ppm	0,355

Com a linearização da curva de calibração, o valor de correlação obtido foi 0,9933 e a equação da reta pertinente ao gráfico está denotada abaixo na Equação (1).

$$Y = 0,0017 X + 0,0172 \quad \text{Equação (1)}$$

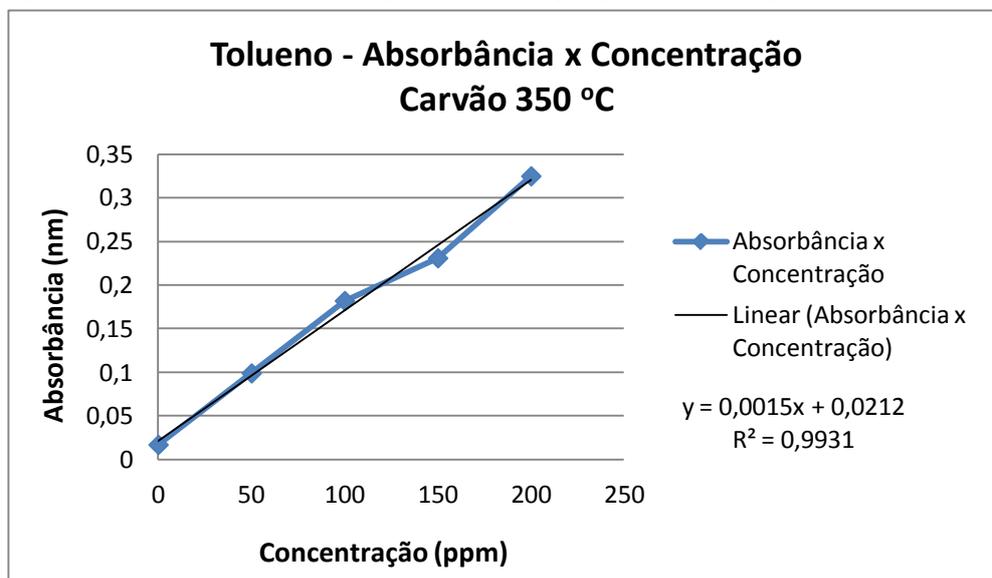
Onde:

Y = Absorvância

X = Concentração

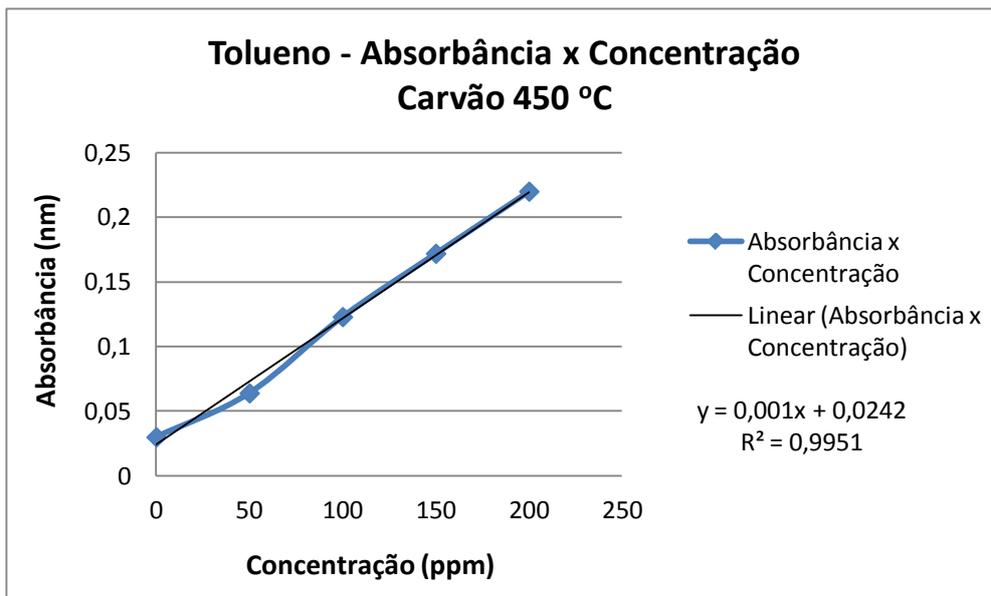
Nos gráficos seguintes, as relações entre absorvância e concentração expressas se deram após os ensaios de bioadsorção, nos quais as amostras de casca de laranja funcionaram como elementos adsorvedores. E as letras A, B, C, D, e E indicam as respectivas concentrações apresentadas na Tabela 1.

Figura 2: Gráfico de absorvância pela concentração para amostras pirolisadas a 350 °C.



[Type text]

Figura 3: Gráfico de absorvância pela concentração para amostras pirolisadas a 450 °C.



Após todas as leituras em espectrofotômetro, com os valores de absorvância encontrados foi possível comparar os diferentes adsorvedores utilizados nos experimentos, bem como determinar os respectivos percentuais de adsorção. E estes resultados estão dispostos nos gráficos abaixo, cada um deles seguido por uma tabela que quantifica as concentrações inicial e final de tolueno, além de apresentar a média percentual de adsorção.

Figura 4: Gráfico de adsorção das amostras pirolisadas a 350 °C.

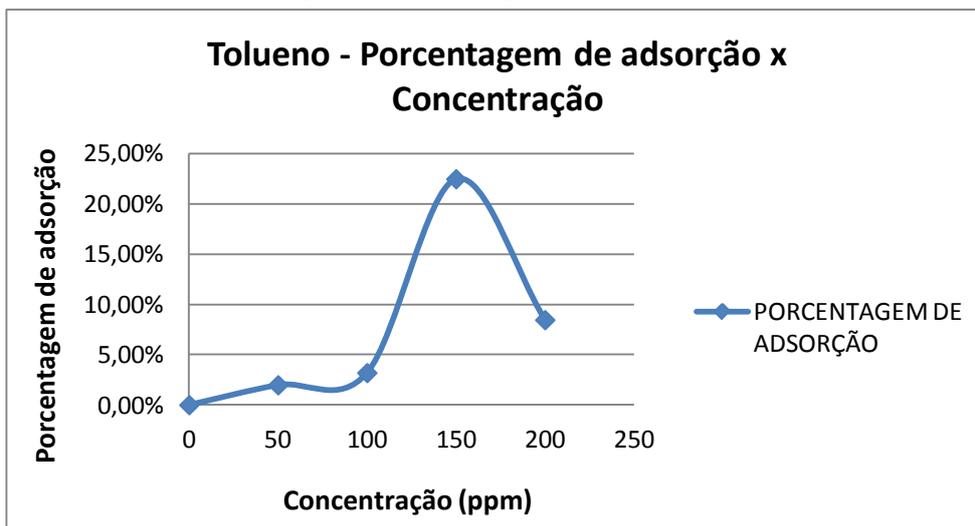


Tabela 3: Porcentagem de adsorção do carvão de 350 °C.

CONCENTRAÇÃO INICIAL (mg/L)	CONCENTRAÇÃO FINAL (mg/L)	PORCENTAGEM DE ADSORÇÃO
93,003 mg/L	91,161 mg/L	1,98%
186,006 mg/L	180,070 mg/L	3,19%
279,096 mg/L	216,346 mg/L	22,46%
372,012 mg/L	340,574 mg/L	8,45%
Média de adsorção: 9, 20%		

Figura 5: Gráfico de adsorção das amostras pirolisadas a 450 °C.

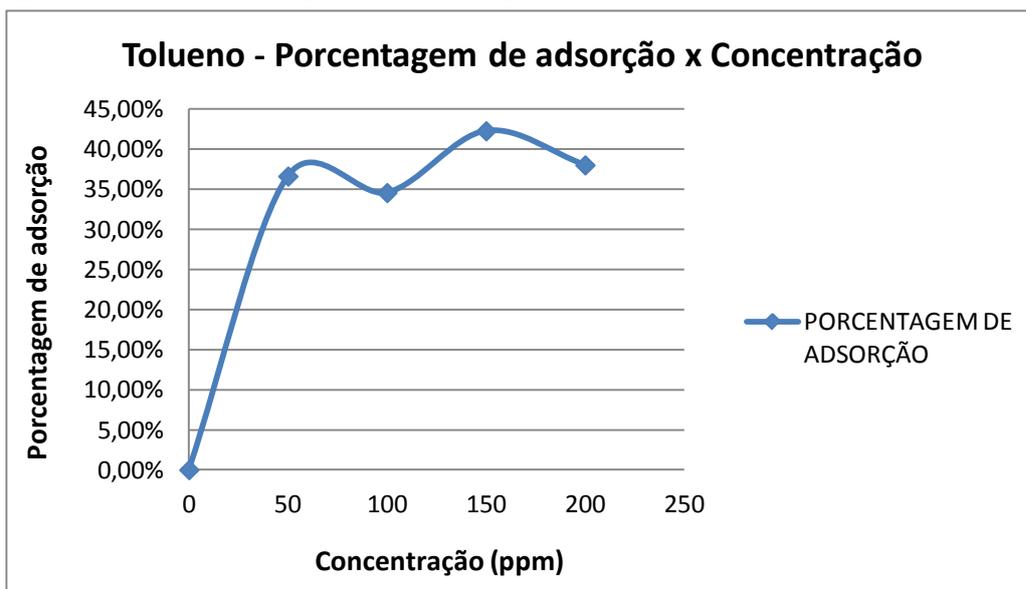


Tabela 4: Porcentagem de adsorção do carvão de 450 °C.

CONCENTRAÇÃO INICIAL (mg/L)	CONCENTRAÇÃO FINAL (mg/L)	PORCENTAGEM DE ADSORÇÃO
93,003 mg/L	58,933 mg/L	36,63%
186,006 mg/L	108,833 mg/L	34,57%
279,096 mg/L	148,914 mg/L	42,28%
372,012 mg/L	216,920 mg/L	38,03%
Média de adsorção: 37,88%		

A partir da análise dos dados, observou-se que as médias de adsorção do tolueno sugerem que quanto maior a temperatura de pirólise das amostras, maior o seu potencial adsorvedor. Isto porque houve uma diferença significativa de adsorção: enquanto o resíduo de casca de laranja pirolisado a 350 °C apresentou uma média de aproximadamente 9%, o mesmo produto pirolisado a 450 °C apresentou quase 38% de adsorção de tolueno.

Além disso, notou-se que a solução de concentração equivalente a 150 ppm foi a que apresentou a melhor porcentagem de eficiência, em ambos os carvões utilizados como adsorventes.

Considerando a afirmação de Atkins (Atkins *apud* Boniolo, 2008, p.78), de que “as partículas menores têm melhor desempenho na adsorção, mas a forma e a superfície da partícula também influenciam na remoção”, pode-se dizer que os resultados alcançaram às expectativas, uma vez que o carvão ativado apresenta predominantemente partículas menores em sua composição.

CONCLUSÃO

As análises na região do UV-visível permitiram avaliar a eficiência do resíduo da fabricação do suco de laranja após sua pirólise, que pode ser considerado eficaz na remoção de tolueno em efluentes contaminados. Além disso, os resultados mostraram que a pirólise do resíduo aumenta significativamente o seu potencial de adsorção do tolueno.

RECOMENDAÇÕES

O carvão produzido através do resíduo orgânico (casca de laranja) se mostra uma alternativa bastante interessante para o tratamento de efluentes contaminados por tolueno, trazendo vantagens econômicas e ambientais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABDELWAHAB, O; EL NEMR, A.; EL-SIKAILY, A.; KHALED, A. Biosorption of Direct Yellow 12 from aqueous solution by marine green algae *Ulva lactuca*. **Chemical Ecology**, vol.22, p.253-266, 2006.
2. AMIN, N.K. Removal of reactive dye from aqueous solutions by adsorption onto activated carbons prepared from sugarcane bagasse pith. **Desalination**, vol.223, p.152-162, 2008.
3. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EXPORTADORES DE CITRUS – ABECITRUS. Subprodutos da Laranja. Disponível em <http://www.abecitrus.com.br/>, acesso em 02 de agosto de 2011.
4. AYRANCI, E.; DUMAN, O. Adsorption of aromatic organic acids onto high area activated carbon cloth in relation to wastewater purification. **Journal of Hazardous Materials**, vol.136, p.542, 2006.
5. DWECK, J.; MORAIS, L.C.; FONSECA, M. V. A.; CAMPOS, V.; BUCHLER, P. M. Calcined sludge sintering evaluation by heating microscopy thermal analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, vol. 95, p. 985-989, 2009.
6. DWECK, J., Qualitative and Quantitative Characterization of Brazilian Natural and Organophilic Clays by Thermal Analysis, **Journal Thermal Analysis and Calorimetry**, vol. 92, p.129-135, 2008.
7. EL-SIKAILY, A.; KHALED, A; EL NEMR, A.; ABDELWAHAB, O. Removal of methylene blue from aqueous solution by marine green algae *Ulva lactuca*. **Chemical Ecology**, vol. 22, p.149-157, 2006.
8. FIGUEIREDO, S.A.; LOURIERO, J.M.; BOAVENTURA, A.R. Natural waste materials containing chitin as adsorbents for textile dyestuffs: batch and continuous studies. **Water Research**, vol.39, p.4142-4152, 2005.
9. FRIMMEL, F.H.; ASSENMACHER, M.; KUMKE, M.U.; SPECHT, C.; ABBT-BRAUN, G.; GRÄBE, G. Removal of hydrophilic compounds from water with organic polymers: Part II: adsorption behavior of industrial wastewater. **Chemical Engineering Process**, vol.41, p.731, 2002.
10. INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. Levantamento Sistemático da Produção Agrícola, 2010. Disponível em http://www.ibge.gov.br/home/mapa_site.php, acesso em 25 de julho de 2011.
11. JONES, O.A.H.; VOULVOULIS, N.; LESTER, J.N. Human pharmaceuticals in wastewater treatment processes. **Critical Review Environmental Science Technology**, vol, 35, p.401, 2005.
12. KOH, S.; DIXON, J.B. Preparation and application of organo-minerals as sorbents of phenol, benzene and toluene. **Applied Clay Science**, vol.18, p.111-122, 2001.
13. MARSAL, A.; BAUTISTA, E.; RIBOSA, I.; PONS, R.; GARCIA, M.T. Adsorption of polyphenols in wastewater by organobentonites. **Applied Clay Science**, vol.44, p.151, 2009.
14. MORAIS, L. C. **Caracterização, em escala de laboratório, do produto proveniente da calcinação do lodo de esgoto resultante do tratamento de águas residuárias**. Tese de doutorado (Doutoramento em Engenharia Química), São Paulo, 2006. 120p.
15. MORAIS, L.C.; DWECK, J.; CAMPOS, V.; Rosa, A.H.; Fraceto, L.F.; BUCHLER, P.M. Combustion and Pyrolysis of a Sludge from Wastewater Treatment Plant. **Journal of Materials Science Forum**, vol. 660, p. 1009-1014, 2010.
16. MORI, P.E.; REEVES, S.; CORREIA, C.T.; HAUKKA, M. Development of a fused glass disc XRF and comparison with the pressed powder pellet technique at Instituto de Geociências, São Paulo University. **Revista Brasileira de Geociências**, v.29, n.3, p.441-446, 1999.
17. NAMASIVAYAM, C. & SUMITHRA, S. Removal of direct red 12B and methylene blue from water by adsorption onto Fe(III)/Cr(III) hydroxide, an industrial solid waste. **Journal Environmental Management**, vol. 74, p.207-215, 2005.
18. NOROOZI, B.; SORIAL, G.A.; BAHRAMI, H.; ARAMI, M. Equilibrium and kinetic adsorbent-Silkworm pupa. **Journal of Hazardous Materials**, B139, p.167-174, 2007.
19. RIVERA-JIMENEZ, S.M.; LEHNER, M.M.; CABRERA-LAFAURIE, W.A.; HERNÁNDEZ-MALDONADO, A.J. Removal of naproxen, salicylic acid, clofibric acid, and carbamazepine by water phase adsorption onto inorganic-organic-intercalated bentonites modified with transition metal cations. **Environmental Engineering Science**, vol.28, n°3, p.171-182, 2011.
20. ROBBERSON, K.A.; WAGHE, A.B.; SABATINI, D.A.; BUTLER, E.C. Adsorption of the quinolone antibiotic nalidixic acid onto anion-exchange and neutral polymers. **Chemosphere**, vol.63, p.934, 2006.

21. ROHRICHT, M.; KRISAM, J.; WEISE, U.; KRAUS, U.R.; DURING, R.A. Elimination of carbamazepine, diclofenac and naproxen from treated wastewater by nanofiltration. **Clean, Soil, Air and Water**, vol.37, p.638, 2009.
22. ROYER, Betina. **Remoção de corantes Têxteis utilizando casca de semente de *araucária angustifolia* como bioadsorvente**. 2006 - 2007. 68 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.
23. SORJA, C.; SIRSHENDU, D.; SUNANDO, D.; JAYANTA, K.B. Adsorption study for the removal of a basic dye: experimental and modeling. **Chemosphere**, vol. 58, p.1079-1086, 2005.
24. SOUSA, F.W.; MOREIRA, S.A.; OLIVEIRA, A.G.; CAVALCANTE, R.M.; NASCIMENTO, R.F.; ROSA, M.F. Uso da casca de coco verde como adsorbente na remoção de metais tóxicos. **Química Nova**, vol.30, nº5, p.1153-1157, 2007.
25. TAVARES, V.B.; SIVIÉRI, K.; CERON, C.R.; SILVA, R.; TRABUCO, E. Utilização de resíduo líquido de indústria de processamento de suco de laranja como meio de cultura de *Penicillium citrinum*: depuração biológica do resíduo e produção de enzima. **Química Nova**, vol.21, 1998.
26. VIANA, M.M.; MELCHERT, M.B.M.; MORAIS, L. C.; DWECK, J. Sewage sludge coke estimation using thermal analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol.115, p.122-129, 2011.
27. VIEIRA, A.P.; SANTANA, S A.A.; BEZERRA, C W.B.; SILVA, H A.S.; CHAVES, J A.P.; MELO, J C.P.; SILVA FILHO, E C.; AIROLDI, C. Epicarp and Mesocarpo of Babassu (*Orbignya speciosa*): Characterization and Application in Copper Phtalocyanine Dye removal. **Brazilian Chemical Society**, vol. 22, nº 1, p.21-29, 2011.
28. VIRARAGHAVAN, T.; ALFARO, F.M. Adsorption of phenol from wastewater by peat, fly ash and bentonite. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 57, p.59-70, 1998.
29. YU, Z.R.; PELDSZUS, S.; HUCK, P.M. Adsorption characteristics of selected pharmaceuticals and an endocrine disrupting compound: naproxen, carbamazepine and nonylphenol – on activated carbon. **Water Research**, vol.42, p.2873, 2008.
30. ZHOU, Q.; HE, H.P.; ZHU, J.X.; SHEN, W.; FROST, R.L. YUAN, P. Mechanism of p-nitrophenol adsorption from aqueous solution by HDTMA⁺ -pillared montmorillonite: implications for water purification. **Journal of Hazardous Materials**, vol.154, p.1025, 2008.
31. ZHU, R.L.; ZHU, L.Z.; ZHU, J.X.; GE, F., WANG, T. Sorption of naphthalene and phosphate to the CTMAB-Al₁₃ intercalated bentonites. **Journal of Hazardous Materials**, vol.168, p.1590, 2009b.