CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DO FARELO E DAS CINZAS DO FARELO DA CASCA DE PINHÃO PARA ADSORÇÃO DE METAIS

Victor Mateus Stadler (PIBIC/PROVIC), Adriano Gonçalves Viana (Orientador).
e-mail: adrianogviana@gmail.com

Departamento de Química, Universidade Estadual de Ponta Grossa/UEPG

Área de conhecimento: 2.00.00.00-6 Ciências Biológicas, Subárea: 2.08.00.00-2 Bioquímica, 2.08.01.00-9 Química de Macromoléculas

Palavras-chave: adsorção, voltametria, cobre II, casca do pinhão, celulose.

Resumo

Este trabalho teve como objetivo a utilização das cinzas obtidas a partir das cascas do pinhão, a semente da árvore *Araucaria angustifólia*, planta nativa da região sul do Brasil, em um estudo de suas potenciais capacidades de atuarem como agentes adsorventes de metais traços, no caso deste estudo, o cobre, um agente contaminante comum em águas superficiais, que representa potencial toxicidade ao organismo humano, visando assim o tratamento de efluentes industriais. A efetividade adsortiva destes materiais foi avaliada pela técnica eletroquímica de voltametria linear.

Introdução

Diversos estudos para o desenvolvimento de novos métodos de tratamento de efluentes vêm surgindo ao longo do tempo, devido a exigências de órgãos responsáveis e da sociedade em geral. Muitos destes efluentes, dependendo de sua origem, podem conter metais pesados, que se descartados de modo incorreto em rios ou lagos, podem causar sérios danos ao meio ambiente, além de ser prejudicial às pessoas que consumirem essa água. Alguns metais como o cobre (Cu) são prejudiciais, podem ser solubilizados na água, e muitas vezes de difícil percepção. Atualmente para a remoção desses poluentes aplicam-se processos de precipitação, troca iônica, coagulação, osmose reversa e, principalmente, o processo de adsorção, o qual foi abordado neste trabalho. Atualmente nesse processo utiliza-se o carvão mineral, entretanto a busca por materiais alternativos de baixo custo tem aumentado no meio científico, principalmente na reutilização de resíduos agroindustriais. A *Araucaria angustifolia* (Bert.) O. Kuntze (*Araucaria brasiliense*) é uma árvore conífera pertencente ao gênero *Araucaria*, e as sementes desta árvore, conhecidas como pinhão, são usadas para alimentação, e ela é um resíduo comumente descartado, o qual apresenta uma potencial aplicação para a produção de cinzas, visando sua utilização como adsorvente. Um método efetivo para caracterizar a capacidade de adsorção deste material é a utilização de processos eletroquímicos, que permitem quantificar quantidades pequenas dos metais desejados, apresentando maior sensibilidade quando comparadas à métodos cromatográficos ou de espectrofotometria.

Materiais e Métodos

Os pinhões foram adquiridos de fontes comerciais no município de Ponta Grossa, PR. Inicialmente, os pinhões foram submetidos a processo de cocção, lavagem para retirada de detritos e submetidas à secagem em estufa (60ºC). As cascas secas foram então moídas em liquidificador e peneiradas em malha de 1 mm, obtendo-se um pó fino e homogêneo. Este farelo foi submetido a processo de carbonização em mufla para obtenção de cinzas. Para tanto, a massa de farelo foi dividida em 6 cadinhos de cordierita e mantidos em mufla, à 600 ºC por 3 horas, obtendo as cinzas. Para os ensaios de adsorção de metais traço, foram preparadas soluções de $CuSO_4$ nas concentrações de 100,0 mg L^{-1} e 1000,0 mg L^{-1} de cobre que foram tratadas com 100,0 mg do farelo da casca do pinhão e com 100,0 mg da cinza do farelo da casca, sob agitação em plataforma, retirando-se alíquotas de 500 μL nos intervalos de tempo de 5 min, 20 min, 1 hora, 3 horas e 6 horas. Para a realização das análises, as alíquotas retiradas foram submetidas a processo de centrifugação a 11000 RPM. A análise da eficiência de adsorção foi realizada eletroquimicamente pela técnica de voltametria linear, utilizando como analito 500,0 μL da solução alvo e 500,0 μL de solução tampão de acetato 0,50 mol L^{-1} pH 5,0. Como cela eletroquímica, foram utilizados eppendorfes de 1,5mL, em um sistema de 3 eletrodos de platina; 1 eletrodo de referência, 1 eletrodo de trabalho e 1 contra eletrodo. O eletrodo de trabalho foi polarizado de -0,6 V a 0,6 V, em velocidade de varredura de 30 mV s^{-1}, com tempo de stripping de 120 s. Para quantificação das concentrações de Cu^{2+} que permaneceram em solução, e determinar a taxa de adsorção para cada adsorvente testado, foi construída uma curva analítica nas faixas de concentrações de 30 mg a 90 mg, e de 300 mg a 900 mg de Cu^{2+} ($CuSO_4$). Em seguida, 500 μL de cada uma das soluções foram diluídas em 500 μL tampão acetato 0,50 mol L^{-1} pH 5,0 em eppendorfes de 1,5mL e submetidas à analises de voltametria linear, da mesma forma anteriormente descrita.

Resultados e Discussão

O espectro de infravermelho obtido para o farelo da casca de pinhão apresentou-se semelhante ao encontrado na literatura, apresentando bandas características do estiramento O-H (~3500 cm^{-1}) e do estiramento C-H (~2900 cm^{-1}) referentes associações macromoleculares. Também são observadas bandas na região entre 1750-1000 cm^{-1} que podem ser atribuídas as ligações C-C e C=C tanto em cadeia linear como em anéis. Este conjunto de sinais pode ser atribuído à elevada concentração de taninos e compostos fenólicos classicamente relatados na literatura como componentes da casca do pinhão. Este resultado sugere que os componentes da casca do pinhão possuem grupos funcionais passíveis de serem protonados em soluções ácidas e de atuarem como sítios de adsorção para metais como o Cu^{2+}. Já o espectro da cinza da casca do pinhão praticamente não apresentou bandas de absorção, com exceção apenas do estiramento na região das ligações C-C e da banda próxima a 2350 cm^{-1}, que também é observada no espectro da casca, referente a C≡C, indicando que o processo de carbonização foi eficiente levando a oxidação dos grupos funcionais presentes. Da mesma forma, os difratogramas de raio-X obtidos para as mesmas amostras apresentaram perfis característicos para a estrutura amorfa da celulose (ângulos de difração 2θ em 14,8, 16,3 e 22,6°) no farelo da casca de pinhão e para sílica (ângulos de difração 2θ em 21,8, 26,9 e 37,1°) nas cinzas da casca do pinhão. Tais resultados sugerem então que o farelo da casca de pinhão é majoritariamente composto por elementos

orgânicos (celulose) enquanto que a amostra de cinzas do farelo é majoritariamente composta por elementos inorgânicos. Pelas análises de TGA foi possível verificar a instabilidade das amostras referentes à perda de suas massas com o aumento da temperatura, sendo que a cinza, mostrou ter uma maior estabilidade em temperaturas mais elevadas, onde observou-se uma grande perda de massa em aproximadamente 400°C, provavelmente devido a perda de CO_2 que ainda estaria presente na cinza. O farelo da casca, contudo, mostrou uma menor estabilidade térmica em relação a cinza, tendo uma grande perda de massa em 250°C, isso podendo ser devido aos grupos funcionais O-H e C-H presentes, e uma outra grande perda de massa em 450°C, podendo ser da perda de taninos e componentes fenólicos presentes na casca. Após caracterizados, partiu-se para o estudo da potencial utilização do farelo da casa do pinhão e das cinzas do farelo da casca de pinhão como adsorventes para metais traços, neste trabalho o íon cobre II, utilizando-se a técnica de voltametria linear. A primeira análise feita com uma solução de 1000,0 mg L^{-1} de Cu^{2+} tratada com o farelo da casca e as cinzas, durante 1 hora e 6 horas, gerou um voltamograma que apresentou redução da corrente de pico (i) de 0,06 µA para 0,035 µA e 0,045 µA após 1e 6 horas de incubação com o farelo e para 0,030 µA e 0,040 µA após 1e 6 horas de incubação com as cinzas do farelo. Esta redução representa uma menor concentração do íon Cu^{2+} na solução passível de sofrer redução, indicando que ambos os adsorventes foram eficientes em remover o metal da solução. Os voltamogramas obtidos em um segundo ensaio de adsorção em soluções de 100 e 1000 mg L^{-1} de cobre, resultaram no mesmo comportamento de redução de corrente de pico.

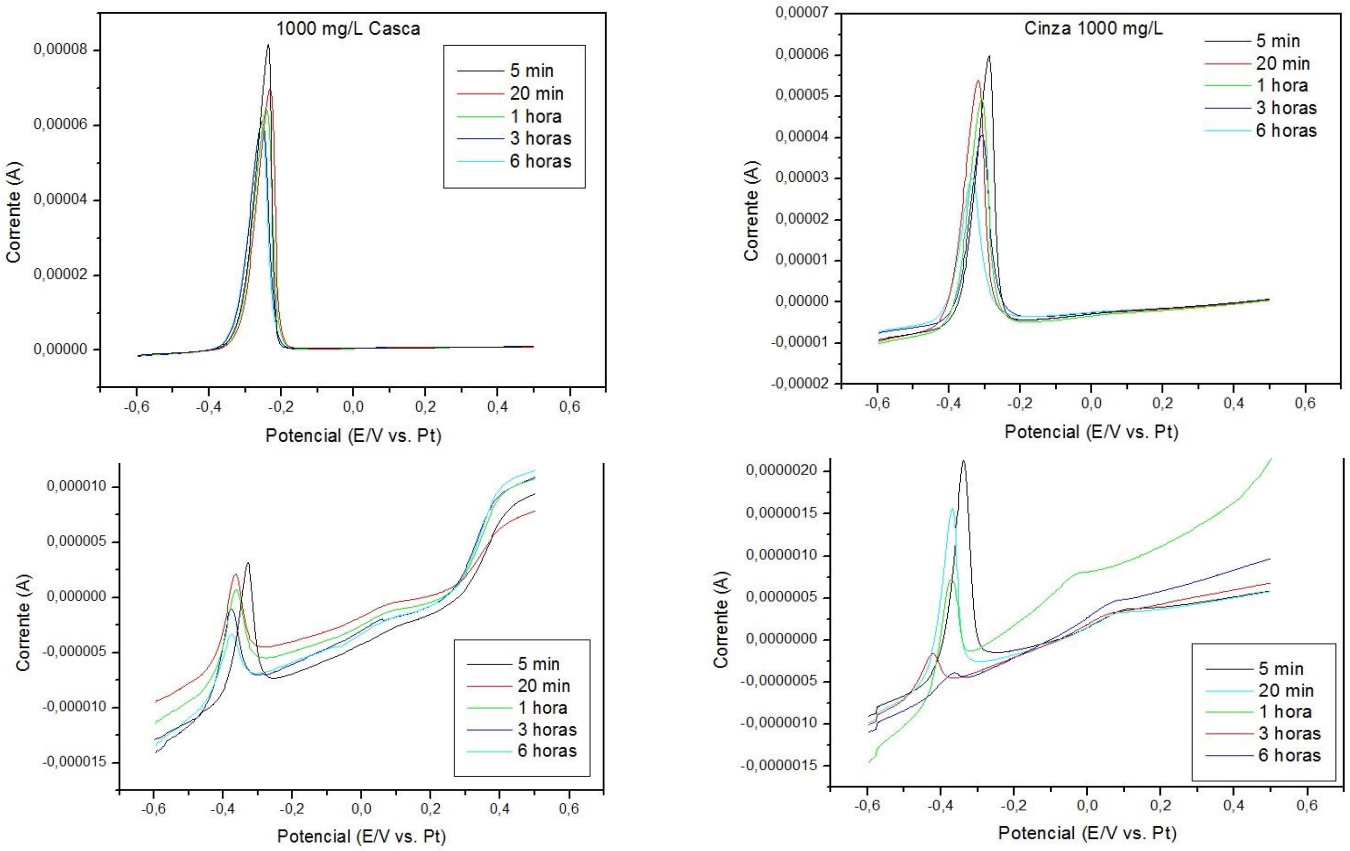


Figura 01: Voltamogramas obtidos após 5 minutos, 20 minutos, 1 hora, 3 horas e 6 horas de adsorção dos íons Cu^{2+} (100 e 1000,0 mg L^{-1}), utilizando o farelo da casca e as cinzas do farelo da casca de pinhão.

Através da curva de calibração, foi então possível calcular a concentração de cobre restante em solução, através da equação da reta fornecida pelo gráfico ($y= (-6,34165x10^{-6}) + (2,7986x10^{-7})x$) na faixa de concentração de 30 a 90 mg L^{-1}; ($y= (-3,06213x10^{-6}) + (1,4926x10^{-7})x$) na faixe de 300 a 900 mg L^{-1}), conforme mostra a tabela a seguir:

	Farelo da casca de pinhão e cinzas do farelo em solução de Cu^{2+} :			
	100,0 mg L^{-1}		***1000,0 mg L^{-1}***	
Tempo	**% de adsorção (farelo)**	**% de adsorção (cinzas)**	**% de adsorção (farelo)**	**% de adsorção (cinzas)**
5 minutos	66,23	69,77	43,36	57,81
20 minutos	69,84	71,78	51,31	61,70
1 hora	74,92	82,86	54,85	65,01
3 horas	81,29	90,99	56,98	70,85
6 horas	89,54	91,21	57,79	77,89

Os resultados obtidos, mostram que em todas as soluções ocorreu adsorção de íons cobre para ambos os adsorventes, possivelmente por consequência da estrutura interna porosa dos materiais, e pela presença de grupamentos químicos que podem protonar em meio ácido, criando então, sítios de ligação para o cátion bivalente. Não foram observadas diferenças significativas entre a capacidade de adsorção do farelo e das cinzas na fixa de concentração de 100,0 mg L^{-1}, porém as cinzas se mostraram mais eficientes na faixa de 1000,0 mg L^{-1}.

Conclusões

Pode-se concluir que tanto a casca quanto a cinza da casca do pinhão possuem boa capacidade de adsorção do metal traço Cobre. Pode também se concluir que o método eletroquímico voltametria linear, se mostra uma boa técnica na detecção deste metal em solução aquosa

Agradecimentos

Ao Grupo de Geração e Armazenamento de Energia e Tratamento de suprefícies da UEPG (GGAETS), ao LESCAM, Laboratório Multiusuário da UEPG.

Referências (Arial 12, espaço simples, parágrafo justificado)

1. ALVES, A.C.M. Avaliação do tratamento de efluentes líquidos contendo cobre e chumbo por adsorção em carvão ativado. 2007. 69 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Pós-graduação em Recursos Hídricos, Universidade Federal de Alagoas, Alagoas, 2007.
2. DE COSTA, P. D.; FURMANSKI, L. M.; DOMINGUINI, L. Produção, caracterização e aplicação de carvão ativado de casca de nozes para adsorção de azul de metileno. **Revista Virtual de Química, 7(4):** 1272-1285, 2015.
3. ROYER, B.; CARDOSO, N.F.; LIMA, E.C.; VAGHETTI, J.C.P.; SIMON, N.M.; CALVETE, T.; VESES, R.C. Applications of Brazilian pine-fruit shell in natural and carbonized forms as adsorbents to removal of methylene blue from aqueous solutions - Kinetic and equilibrium study. **Journal of Hazardous Materials, 164:** 1213–1222, 2009.