

# ESTUDO DA ADSORÇÃO DE INDIGO CARMINE UTILIZANDO A FIBRA DE COCO VERDE (*COCOS NUCIFERA L.*) COMO BIOADSORVENTE

Giulia Zenão Savazzi<sup>1</sup>, Patricia Antonio de Menezes Freitas<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Aluna de Iniciação Científica da Escola de Engenharia Mauá (EEM/CEUN-IMT);

<sup>2</sup>Professora da Escola de Engenharia Mauá (EEM/CEUN-IMT).

**Resumo.** Foi realizado um estudo de adsorção do corante Indigo carmine (sal sódico do ácido 5,5'-indigo dissulfônico, 5,5'-DI) em fibra de coco verde (*Cocos Nucifera L.*). Otimizaram-se parâmetros analíticos, tais como concentração do analito, comprimento de onda, pH, temperatura, agitação entre as fases líquida e sólida e tempo de contato. Os resultados obtidos foram avaliados por meio da Espectrofotometria de Absorção Molecular (UV-vis) e o comprimento de onda máximo foi de 622nm. Fez-se também um estudo sobre a estabilidade do corante, sob o efeito da luz ambiente, pH e tempo de estocagem, estocados em diferentes materiais (vidro, vidro âmbar e PVC) e observou-se que o vidro aparentemente é o material mais adequado considerando o período de estudo de 18 dias. Foi realizado um estudo preliminar de planejamento fatorial ( $2^k$ ) para melhor compreensão da interação entre as fases líquida e sólida.

## Introdução

Os setores industrial e agrícola geram um enorme montante de resíduos sem tratamento, que podem levar à poluição de terras, corpos d'água e ar. Estudos têm mostrado a eficiência do uso de descartes agrícolas como bioadsorvente na remoção de corantes em efluentes industriais. O Brasil é um dos maiores produtores mundiais de coco verde, sendo que em 2014 foram produzidas cerca de 2,9 bilhões de toneladas do fruto. Porém, o resíduo sólido gerado tornou-se um sério problema ambiental, no qual estima-se que cerca de 2 milhões de toneladas de casca de coco são descartadas no meio ambiente de maneira indevida. Assim, novas aplicações econômicas para a casca de coco vêm sendo pesquisadas, uma delas, a utilização da casca como bioadsorvente, para tratamento de efluentes contaminados (Torem, 2006). Esse corante apresenta aplicações nos setores industriais têxteis, alimentícios e farmacêuticos e também é descartado de maneira indevida no ambiente, (Zaingan, 2015). Segundo Barka et al. (2008), Mittal et al. (2007) e Othman et al. (2007), este corante é considerado altamente tóxico, pode causar irritação na pele e nos olhos e danos permanentes à córnea e à conjuntiva. Além de ser de difícil remoção de efluentes aquosos, o corante Indigo carmine é muito resistente a tratamentos biológicos convencionais (Otero et al., 2003). A Figura 1 ilustra a estrutura molecular do 5,5'-DI.

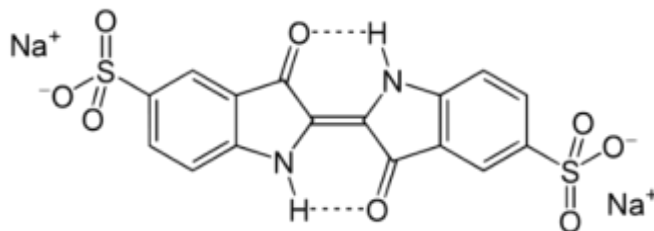


Figura 1- Fórmula estrutural do corante Indigo carmine (5,5'-DI)

O objetivo principal desse trabalho foi avaliar o processo de adsorção do Indigo carmine em fibra de coco verde, em diferentes valores de pH (1,30; 7,00; 12,0), considerando agitação de 266 rpm e temperatura de 298 K.

## **Materiais e Métodos**

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico e para o preparo das soluções foi utilizada água deionizada em sistema Milli-Q. Sabe-se que esse corante pode ser avaliado por espectrofotometria, e que é capaz de ser adsorvido em fibra de coco verde. (Zeferino, 2014). Os espectros de absorção do corante foram obtidos utilizando-se espectrofotômetro UV/Vis Shimadzu modelo 2600 e cubetas de quartzo com caminho óptico de 1,00 cm. Todas as medidas de pH foram realizadas utilizando peagâmetro Metrohm, modelo 827 pH lab. Pesou-se 0,117 g de corante, utilizando-se balança analítica Adventurer DHAUS, para obtenção de solução estoque de concentração  $5,07 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . Para a obtenção da curva analítica, foram preparadas soluções de 5,5'-DI, em triplicata, nas concentrações (1,02; 2,00; 3,01; 4,02; 5,01)  $\times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . O efeito do material de estocagem da solução padrão do corante foi avaliado em temperatura constante, pH 1,30 e luz ambiente. Foram preparadas três amostras de 100,0 mL de solução do 5,5'-DI em concentração  $5,01 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  e colocadas separadamente em recipientes de vidro, vidro âmbar e PVC. A absorbância inicial ( $t = 0$ ) de cada amostra foi medida e a cada três dias fez-se a medida da absorbância ( $t = x$  dias). Na sequência comparou-se os resultados antes e depois de um período total de 18 dias. O coco verde foi lavado em água corrente e extraiu-se a água de coco. Na sequência, retirou-se a polpa com auxílio de uma cunha. A casca, já sem a polpa, foi deixada sob a forma de fibra pela passagem da mesma pelo moinho de martelos. Após fracionamento parcial foi colocada em estufa a 378 K, por um período de aproximadamente 8 horas (Zaidan, 2015). Os estudos da adsorção do corante, em fibra de coco, foram realizados com agitação orbital constante (Marconi modelo MA140CFT). Uma massa fixa da fase sólida (0,1 g) foi colocada separadamente em contato com soluções de 5,5'-DI de concentração  $5,01 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  e  $3,01 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  sob agitação constante de 266 rpm, pH 1,30 e 298 K. A quantidade de corante imobilizado na fase sólida foi determinada por diferença entre as concentrações inicial e a restante no sobrenadante (Freitas, 2007). Foi realizado um planejamento fatorial do tipo ( $2^k$ ), utilizando-se como fatores o tempo de contato entre as fases líquida e sólida e a concentração da solução do corante, a fim de estudar a existência de interação significativa entre os fatores e verificar a existência ou não de influência significativa, na variável resposta, massa de corante adsorvida. Foram feitos experimentos, em duplicata, utilizando concentrações de  $3,01 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  e  $5,01 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  e os tempos de 30 e 60 minutos. Para a interpretação desses resultados, foi utilizado o *software Minitab* ©.

## **Resultados e Discussões**

Considerando que o corante 5,5'-DI apresenta absorção molecular a espectrofotometria pode ser utilizada para estudar a adsorção na fibra de coco verde. Observa-se na Figura 2, decréscimo nos valores de absorbância da solução de corante em pH 12, esta solução apresentou coloração esverdeada (Figura 3) assim que o ajuste de pH foi realizado.

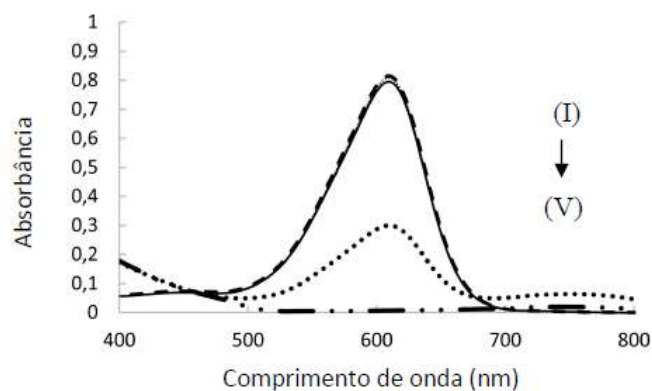


Figura 2- Espectros de absorção do 5,5'-DI em concentração  $4,02 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  e valores de pH 1,3 (I); 3 (II); 5 (III); 9 (IV) e 12 (V)

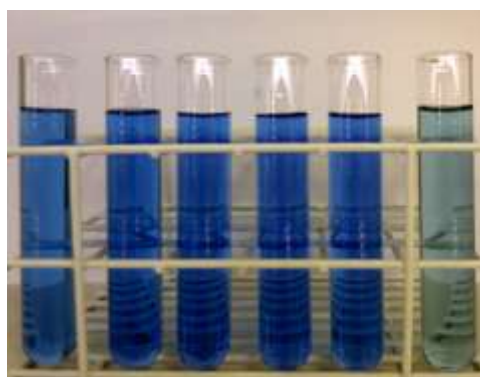


Figura 3- Coloração do 5,5'-DI em diferentes valores de pH (da esquerda para a direita valores de pH (1,300; 3,764; 5,453; 9,134; 10,346 e 12,148)

As Figuras 4(a) e 4(b) apresentam os espectros de absorção de soluções do corante em pH 1,3 e a curva analítica. Observa-se uma faixa de linearidade (lei de *Beer*) para a absorbância em função da concentração do corante 5,5'-DI na faixa de  $(1,02 \text{ a } 5,01) \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .

A eq.(1) representa a correlação entre absorbância e a concentração do 5,5'-DI :

$$A^{611\text{nm}} = (1,627 \pm 0,001) \times 10^4 \times C_{5,5'-DI} + (0,0287 \pm 0,0117) \quad R^2 = 0,9993 \quad (1)$$

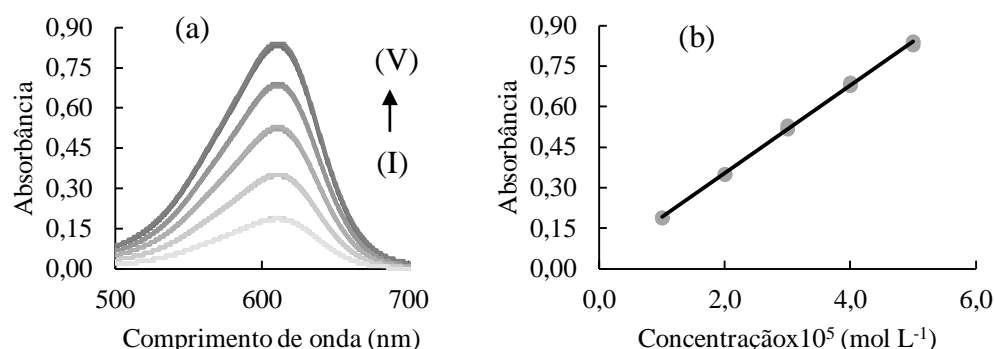


Figura 4 - (a) Espectros de absorção do corante 5,5'-DI. (b) Curva analítica do corante 5,5'-DI, pH 1,30;  $\lambda_{\text{analítico}} = 611 \text{ nm}$ ,  $C_o =$  (I)  $1,02 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ; (II)  $2,01 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ; (III)  $3,01 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ; (IV)  $4,02 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  e (V)  $5,01 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .

Os parâmetros obtidos nas curvas analíticas nos demais valores de pH estudados, são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1- Parâmetros obtidos nas curvas analíticas do 5,5'-DI em diferentes valores de pH

Valor de pH da solução de 5,5'-DI	Coeficientes			
	Angular ( $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )	Linear	Correlação	Referência
1,30	$1,63 \times 10^4$	0,0287	0,9993	Experimental
	$1,70 \times 10^4$	0,0029	0,9970	Experimental
5,45	$1,97 \times 10^4$	0,0591	0,9906	Experimental
	$1,98 \times 10^4$	0,0012	0,9996	Experimental
9,00	$2,03 \times 10^4$	0,011	0,9986	Almeida et al. (2014)
	$2,04 \times 10^4$	0,016	0,9995	Almeida et al. (2014)
10,44	$1,16 \times 10^4$	-0,037	0,9749	Francisco et al. (2007)
	$1,09 \times 10^4$	-0,028	0,9645	Francisco et al. (2007)

Um estudo preliminar da estabilidade do corante foi realizado para verificar se ocorria degradação durante o tempo em que as soluções estoque deveriam ficar armazenadas, uma vez que a partir destas soluções seriam preparadas as soluções de trabalho a utilizar nos experimentos realizados no dia-a-dia do estudo. A Tabela 2 mostra o comportamento do corante 5,5'-DI estocado em diferentes materiais (vidro, vidro âmbar e PVC), em 18 dias, luz ambiente, 298 K, 611 nm e pH 1,30.

Dentre os materiais estudados para a estocagem do corante, aparentemente o vidro transparente apresentou-se como a melhor opção, considerando as condições operacionais adotadas. Um comportamento similar foi visto por Francisco et al. (2007). Foi realizado um estudo preliminar do contato entre corante e fase sólida variando-se o pH (1,30; 7,00; 12,0), em 10 minutos e 298 K. Tal determinação baseia-se na comparação entre as concentrações de 5,5'-DI antes e após o contato com a fibra de coco verde.

Tabela 2- Estabilidade do corante 5,5'-DI em contato com diferentes materiais de estocagem

Material do frasco	$m_o \times 10^4$ (g)	$m_f \times 10^4$ (g)	Taxa em massa(%)	Tempo (dias)
Vidro transparente	$2,38 \pm 0,01$	$2,30 \pm 0,02$	3,36	18
Vidro marrom (âmbar)	$2,40 \pm 0,01$	$2,10 \pm 0,01$	12,5	18
Policloreto de vinila (PVC)	$2,38 \pm 0,01$	$2,24 \pm 0,03$	5,88	18

Assim, é necessário conhecer as características espectrais do corante em solução. Uma vez conhecidas as características como região espectral e comprimento de onda, a curva analítica do 5,5'-DI foi determinada. A Figura 5 apresenta os resultados obtidos. A linha preta contínua a absorbância no tempo ( $t = 0$ ) e as demais linhas, a absorbância após decorridos 10 minutos de contato.

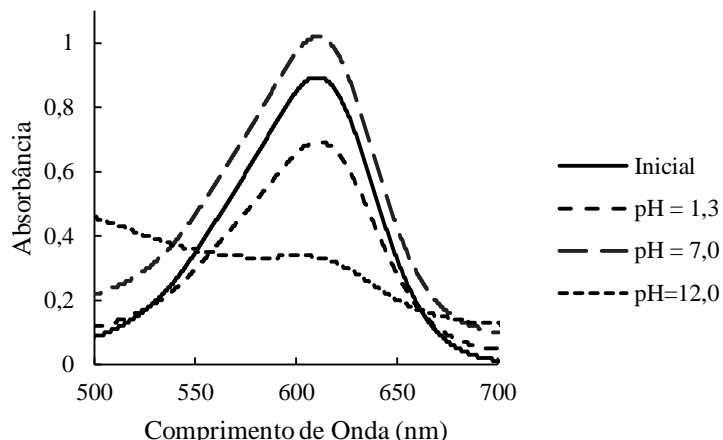


Figura 5- Espectros de adsorção, após 10 minutos de contato, entre a fibra de coco verde e o corante  $5,01 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , 298 K, em pH (1,30; 7,00 e 12,0)

Como observa-se na Figura 5, a adsorção é relativamente satisfatória em solução de pH 1,3, pois a fibra de coco contém grupos que interagem melhor conforme a desprotonação do corante que ocorre em meio ácido. Em meio alcalino é possível observar que ocorreu uma alteração no espectro da solução de corante. Em meio neutro, não conseguimos explicar o aumento de absorbância após o tempo de contato. Dessa forma, realizou-se o estudo cinético somente em pH 1,3 com o objetivo de determinar o tempo de saturação necessário da fibra de coco, após contato com o corante.

A Figura 6 apresenta a cinética de adsorção para concentrações iniciais de 5,5'-DI:  $5,01 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  e  $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , em pH 1,30. A partir dos resultados foi possível observar que o tempo de saturação da fibra é de aproximadamente 60 minutos a 298 K. O mesmo resultado foi encontrado para 288 K e 313 K (Zeferino et al., 2014).

Por meio da análise estatística preliminar, foi possível observar que não existe interação significativa entre os fatores analisados, ou seja, é possível avaliar separadamente o efeito das concentrações das soluções e do tempo, na variável resposta, massa de corante adsorvida. Além disso, os resultados obtidos mostraram que existe uma influência significativa das diferentes concentrações na massa adsorvida.

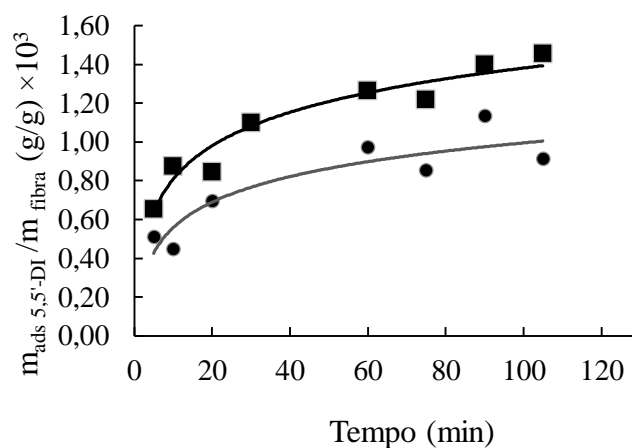


Figura 6- Variação da massa de 5,5'-DI adsorvida por g de fibra em função do tempo.  $C_{0,5,5'-DI} = 3,01 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  e  $5,01 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , 0,10 g de fibra, 611 nm e pH 1,30

Tabela 3- Resultados preliminares do planejamento fatorial

Ensaio	Concentração ( $\text{mol L}^{-1}$ )	Tempo (min)	Massa 5,5'-DI adsorvida (g)		Média
1	$3,01 \times 10^{-5}$	30	$7,58 \times 10^{-5}$	$8,75 \times 10^{-5}$	$8,17 \times 10^{-5}$
2	$5,01 \times 10^{-5}$	30	$1,05 \times 10^{-4}$	$1,21 \times 10^{-4}$	$1,13 \times 10^{-4}$
3	$3,01 \times 10^{-5}$	60	$7,64 \times 10^{-5}$	$6,79 \times 10^{-5}$	$7,22 \times 10^{-5}$
4	$5,01 \times 10^{-5}$	60	$1,35 \times 10^{-4}$	$1,29 \times 10^{-4}$	$1,32 \times 10^{-4}$

## Conclusões

Foi possível a utilização da técnica espectrofotométrica no UV-vis para o estudo da adsorção do corante, em pH 1,3, em fibra de coco verde, uma vez que o adsorbato apresenta adsorção na região visível (400 – 700) nm do espectro eletromagnético. Observou-se que a fibra estudada adsorve o corante, em solução e em meio ácido. Percebeu-se também que o comprimento de onda analítico não se alterou nos valores de pH estudados, 611 nm. A avaliação quantitativa da adsorção em fibra de coco indicou que a quantidade de massa adsorvida foi dependente da concentração inicial de Indigo Carmine. Quanto maior a concentração da solução inicial, maior se tornou a adsorção. O estudo cinético permitiu conhecer o tempo mínimo de contato entre fibra/5,5'-DI, sob agitação constante (266 rpm) e temperatura controlada (298 K), para que houvesse uma adsorção máxima. Observou-se que, em 60 minutos, o sistema atingiu o equilíbrio. O estudo do planejamento fatorial ainda está em andamento, porém notou-se que existe uma influência significativa das diferentes concentrações na massa adsorvida.

## Referências Bibliográficas

- Almeida, M.O., Freitas, P.A.M., Gauber, I., Uso de sabugo de milho como bioadsorvente para remoção do corante Indigo Carmim (3,3'-dioxo-2,2'-bis-indolilideno-5,5'-ácido dissulfônico) de águas residuais, Tese de Doutorado, v. 1, (UFABC), **130**, 2014.
- Barka, N.; Assabbane, A.; Nounah, A.; Ichou, Y.A. Photocatalytic degradation of indigo carmine in aqueous solution by TiO<sub>2</sub>-coated non-woven fibres. *J. Hazard. Mater.*, v. 152, p. **1054-1059**, 2008.
- Francisco W. et al., Uso da casca de coco verde como adsorbente na remoção de metais tóxicos. *Química Nova*, v. 30, n. 5, p. **1153**, 2007.
- Freitas, P.A.M.; (2007) Estudos de adsorção de di-2-piridil cetona saliciloilhidrazona (DPKSH) em resinas Amberlite XAD-2 e XAD-7. Extração de íons cobre em fase sólida envolvendo a XAD-7 modificada com DPKSH, Tese de Doutorado, v. 1, (USP-IQ), **172**.
- Mittal, A.; Mittal, J.; Kurup, L. Utilization of hen feathers for the adsorption of indigo carmine from simulated effluents. *J. Environ. Prot. Sci.*, v. 1, p. **92-100**, 2007.
- Othman, I., Mohamed, R.M., Inbrahem, F.M. Study of photocatalytic oxidation of indigo carmine dye on Mn-supported TiO<sub>2</sub>. *J. Photochem. Photobiol. A*, v. 189, p. **80-85**, 2007.
- Torem, M. L.; Pino, G. H.; Mesquita, L. M. S.; Pinto, G. A. S.; *Minerals. Engineering*, v. 19, p. **380**, 2006. Windholz, M. Merck & Co. INC, ed 10.
- Zaidan, F., Freitas, P.A.M., Flow Injection Analysis of Indigo Carmine Using Green Coconut, (Cocos Nucifera L.) Fiber as a Bioadsorbent, *International Journal of Engineering Research & Science (IJOER)*, Vol-1, Issue-8, November- 2015.
- Zeferino, L.F., Gauber, I, Suárez-ilha, M.E.V., Freitas, P.A.M., Adsorption of 5,5'-Disulfonicindigotin (5,5'-DI) onto Green Coconut Fiber (*Cocos Nucifera L.*): *Kinetic and Isotherms*, *Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences*, 2014, 4, **37-52**.