PROPOSTA DE REAPROVEITAMENTO DE BIOMASSA PROVENIENTE DE AGROINDÚSTRIAS DA REGIÃO NOROESTE (RS) PARA PROCESSO DE ADSORÇÃO VISANDO A REMOÇÃO DE CORANTES DE EFLUENTES CONTAMINADOS

Isaac dos Santos Nunes¹, Ederson Rossi Abaide¹, Nataly Leidens¹, Patrícia Siqueira Alves¹

¹Curso de Engenharia Química, Departamento de Engenharias e Ciência da Computação, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – URI Santo Ângelo

Resumo:

A contaminação dos recursos naturais, em especial a água, juntamente com o aumento de resíduos produzidos nas últimas décadas tem se apresentado como um dos grandes problemas da sociedade moderna. O controle e a redução de taxas de emissão de poluentes no ambiente têm sido adotados com intuito de se atingir um desenvolvimento sustentado e o cumprimento da legislação ambiental. A região do noroeste gaúcho tem elevado potencial agroindustrial. De forma geral, os resíduos da agroindústria de processamento de produtos de origem vegetal apresentam em suas composições diferentes constituintes, que trazem muitas oportunidades de agregação de valor pela aplicação de processos onde ocorre a reutilização desses. Comumente, estes resíduos são empregados para compostagem, mas urge a necessidade de aplicação dos mesmos em processos que agreguem valor à cadeia produtiva, como uma forma de fomentar o conhecimento e desenvolvimento regional sustentável. Desta forma, o objetivo principal deste estudo é prospectar a reutilização de diferentes resíduos agroindustriais da região para a remoção dos corantes vermelho procion e azul de metileno em efluentes. A escolha pela remoção destes corantes especificamente se dá diversos segmentos industriais têm processos onde há o uso dos mesmos em suas etapas de produção, embora causem desequilíbrios ambientais.

Introdução:

A crescente preocupação mundial com o controle e redução de taxas de emissões de poluentes no meio ambiente vêm conduzindo a uma busca por novas tecnologias e processos onde se busca alcançar um desenvolvimento sustentável e adequação aos parâmetros da legislação. O despejo não adequado de efluentes contendo corantes em corpos de água pode ser considerado como um grande problema ambiental. É importante destacar a origem desses corantes, que são provenientes de indústrias têxteis, de couro, de processamento de alimentos, plásticos, impressão e fabricação de corantes (YAGUB, 2014). De acordo com a literatura (DOD, *et al.*, 2015) (KANT, 2012), uma indústria têxtil de médio porte, por exemplo, pode gerar em média 25 mil litros diários de efluentes contendo compostos contaminantes que são corantes.

A redução da quantidade desses corantes contaminates pode ser realizada a partir de diferentes métodos de tratamento, como coagulação-floculação, precipitação química, troca iônica, adsorção, filtração, oxidação avançada, foto-oxidação. Entretanto, o método da adsorção se destaca

pois tem baixo custo de implementação e operação, alta eficiência, mínimo uso de energia, e simplicidade de operação (DOTTO, *et al.*, 2015).

O que pode ser destacado é que os adsorventes genéricos que dominam o mercado na indústria de adsorção são apenas quatro: carvão ativado, sílica gel, zeólitas e alumina ativada. Isso porque estes possuem elevada área superficial, capacidade de regeneração, poros acessíveis e resistência mecânica (RICHARDSON, *et al.*, 2001). Entretanto tais adsorventes são de elevado custo para aquisição e regeneração, o que implica em baixa viabilidade financeira (YANG, 2003).

A partir desse problema, diversos autores demonstram em pesquisas que resíduos agroindustriais de baixo custo, de grande disponibilidade e de facilidade de reaproveitamento podem ser utilizados como adsorventes, a partir de diferentes técnicas de modificação da superfície e ativação de sítios (DOTTO, *et al.*, 2015).

Algumas biomassas provenientes de agroindustrias da região de inserção da URI-Santo Ângelo podem ser utilizadas como adsorventes após determinados tratamentos, como por exemplo o bagaço de malte. Esse é um resíduo agroindustrial amplamente gerado a partir da indústria cervejeira. Segundo pesquisa realizada pelo (SEBRAE, 2014), no ano de 2014 foram produzidos no Brasil cerca de 13 bilhões de litros de cerveja, sendo o malte o principal ingrediente da bebida. Ainda pode se acrescer que o mesmo tem potencial uso como adsorvente, uma vez que possui estrutura lignocelulósica capaz de sofrer modificações químicas e físicas como reportado na literatura (FONTANA, *et al.*, 2016). A região abriga, na cidade de Três de Maio (RS) uma indústria cervejeira que gera o referido resíduo abordado aqui como de potencial uso para a descontaminação de efluentes líquidos.

Outra biomassa proveniente da região que pode ser tratada e utilizada como possível adsorvente é a proveniente do processamento da uva (*Vitis vinifera*). É importante destacar que alguns autores já utilizaram essa biomassa para adsorção, visando a remoção de diferentes contaminantes (DE OLIVEIRA, *et al.* 2016) (ANTUNES, *et al.*, 2012).

Ainda, pode-se destacar que, devido à necessidade de resproveitamento de biomassas da região, pode-se pesquisar também, a então possível utilização da Guabiroba (*Campomanesia xanthocarpa*), como adsorvente, após tratamentos em sua superfície. Isso porque não foram encontrados trabalhos reportando o uso dessa biomassa para esse fim.

Tanto os resíduos de uva, quanto os de guabiroba estão disponíveis em uma agroindústria familiar localizada na cidade de Sete de Setembro (RS), além de uma vinícola, que produz vinhos, sucos e espumantes, na cidade de Entre-Ijuís, ambas dentro da região de abrangência da URI-Santo Ângelo. É pertinente ainda expor que esse projeto tem como contribuição integrar parceria entre agroindústrias da região de abrangência com a própria universidade. Para isso, as empresas colaborarão no fornecimento de matéria-prima para pesquisa (bagaços provenientes dos processos agroindustriais), e a universidade atuará na pesquisa e prospecção do conhecimento a respeito do reaproveitamento desses resíduos com intenção de agregar valor aos mesmos. Os objetivos deste estudo são de gerar conhecimento científico a respeito do potencial de emprego destes resíduos orgânicos agroindustriais, buscando um desenvolvimento mais sustentado para a região, além de formar recursos humanos locais voltados às atividades regionais.

Este estudo ainda tem como foco em avaliar a capacidade de adsorção de cada biomassa selecionada em condições diferentes quanto a sua característica física: *in natura* (lavagem com água e seca) e submetida a tratamentos térmicos e químicos.

Os parâmetros utilizados para realizar essa avaliação serão: cinética do processo, quantidade de corante removido, quantidade de adsorvente (biomassa) utilizado e quantidade de preparos de amostra necessários sobre cada biomassa. Serão considerados resultados satisfatórios aqueles que tiverem maior quantidade de corante removido, os que minimizarem o tempo de adsorção (com quantidade satisfatória adsorvida) e os que minimizarem também a quantidade de preparo de amostra.

Desenvolvimento:

O caráter poluidor que envolve os corantes produzidos industrialmente é devido principalmente ao alto grau de toxicidade desses materiais. Os compostos tóxicos mesmo que em pequenas concentrações podem se acumular nos tecidos dos peixes e em outros invertebrados aquáticos da cadeia alimentar, aumentando o nível tóxico da água dos rios. Apesar de seus efeitos serem observados a longo prazo, são na maioria das vezes mais difíceis e custosos de se detectar e tratar quando contaminantes desse tipo permanecem no meio ambiente por muito tempo.

Com relação à escolha e utilização dos corantes, é importante destacar que antigamente não era levado em consideração o impacto ambiental provocado pelos mesmos, sendo que para maioria dos corantes selecionados não se conhecia nem sua composição química (estrutura/elementos) (GUPTA, *et al.*, 2009). Atualmente, efeitos como a redução da penetração de luz, potencial mutagênico, carcinogênico e tóxico, são reconhecidos como problemas ambientais e de saúde, devido à exposição aos corantes sintéticos.

Diferentes métodos foram desenvolvidos para a remoção de corantes, e estes podem ser divididos em três tipos: químicos, biológicos e físicos. Pode se destacar dentre os químicos: os processos oxidativos avançados e utilização de hipoclorito de sódio. Já para os métodos biológicos pode se citar os mais utilizados como: sistema de biorremediação anaeróbica, descolorização por fungos e utilização de biomassa de microrganismos vivos e/ou mortos. E para os métodos físicos de tratamento pode se expor os mais utilizados, como: adsorção por carvão ativado, filtração por membrana, irradiação e coagulação eletrocinética.

A adsorção é considerada uma operação unitária na qual ocorre a transferência de massa de uma fase fluida (líquido ou gás) para a superfície externa ou interna de uma fase sólida (MCCABE, *et al.*, 1993).

Dentre os possíveis métodos para a remoção de corantes, a adsorção tem se destacado, pois não apresenta os problemas que os outros métodos possuem, como por exemplo, produção de lodo, produção de químicos secundários e seletividade no tratamento devido ao tipo de corante. É de interesse com relação à aplicação, acrescentar que na adsorção é possível utilizar materiais de baixo custo como adsorventes orgânicos (resíduos), e que ainda os custos de implementação e operação são baixos (DOTTO, *et al.*, 2015).

Os adsorventes ideais para esse processo são aqueles materiais que tiverem elevada área superficial, poros acessíveis, capacidade de regeneração e reaproveitamento, além de elevada resistência mecânica (RICHARDSON, *et al.*, 2001). Sendo assim é possível utilizar diferentes materiais de baixo custo, funcionalizá-los e alterar a área superficial dos mesmos com o objetivo de se obter materiais com elevada capacidade de adsorção.

Um desses materiais pode ser o resíduo de malte, que é proveniente da indústria cervejeira. Segundo (SEBRAE, 2014) as cervejas artesanais são um mercado em franca expansão. O Brasil é o terceiro maior produtor do mundo, atrás de Estados Unidos e China.

Ao se analisar a produção regional, pode se afirmar que o Rio Grande do Sul, que antes era somente conhecido como produtor de vinhos, assiste agora a uma rápida expansão das cervejas especiais. O volume fabricado e o número de microcervejarias gaúchas em operação mais que triplicaram nos últimos anos. No ano de 2012, havia 35 microcervejarias filiadas à AGPM (Associação Gaúcha de Pequenas e Microcervejarias) e estas produziam, em média, 300 mil litros por mês (ABRASEL, 2012). Tendo como base o crescimento do setor cervejeiro é evidente que os resíduos produzidos neste processo também aumentaram na mesma proporção e, desta forma, advém a necessidade de estudar maneiras inteligentes de reutilizar os mesmos.

Alguns trabalhos podem ser citados, onde se utiliza do resíduo de malte para a remoção de corante contaminante pelo processo de adsorção. No trabalho de Zanutto, *et al.*, 2015), foi realizada a avaliação da cinética de adsorção do corante amarelo reativo utilizando bagaço de malte *in natura*, os mesmos avaliaram a influência do pH e do tamanho das partículas na remoção, sendo obtido 93 % de

remoção em um tempo de 6 horas. Zanette, *et al.*, 2015 utilizaram o resíduo de malte para adsorver o corante têxtil azul 5G. A grande diferença é que os autores investigaram a influência do prétratamento químico sobre a biomassa e a influência da velocidade de agitação no rendimento e cinética de adsorção. Verificou-se que na melhor condição (50° C e 100 rpm) a quantidade de corante removida foi de 98,7 % (42,37 mg.g⁻¹) para o bagaço pré-tratado com HCl e de 11,7% para o bagaço tratado com solução de NaOH. Já para o bagaço *in natura*, foi obtido um rendimento de remoção de 91,8%, demonstrando que mesmo sem a etapa do tratamento prévio da biomassa, os resultados para remoção de corantes já são muito satisfatórios empregando a operação de adsorção.

Ainda avaliando a utilização de resíduo de malte no processo de adsorção de corantes, pode se citar o trabalho de Fontana, *et al.*, 2016, onde um corante proveniente da indústria têxtil foi removido também utilizando o mesmo resíduo. Na pesquisa, os autores avaliaram a cinética de remoção, as isotermas de adsorção e parâmetros termodinâmicos do processo. Na pesquisa obtevese, utilizando 2,8 g.L⁻¹ (adsorvente/volume de solução) uma capacidade de adsorção de 23,2 mg.g⁻¹ em um tempo de processo de 180 minutos. Vale salientar que os experimentos foram realizados com o bagaço de malte *in natura*.

Outro resíduo agroindustrial, proveniente de cultivares amplamente produzidos no Brasil, que também tem grande produção no estado do Rio Grande do Sul, inclusive na região noroeste do estado, é o bagaço da uva (Vitis vinífera). Segundo SEBRAE, 2016, a produção de vinhos, sucos e derivados da uva está concentrada no Rio Grande do Sul, representando 95% da produção nacional, onde são elaborados em média 300 milhões de litros de vinho e mosto anualmente. Tendo como base essa elevada produção anual, pode-se perceber que há em paralelo uma grande produção de resíduos da indústria da uva. Desta forma, a utilização do bagaço da uva de maneira a agregar valor ao mesmo transforma-se em um desafio técnico e econômico bastante pertinente.

Alguns trabalhos utilizaram do bagaço de uva para o processo de adsorção, visando à remoção de contaminantes da água. Em pesquisa, De Oliveira, *et al.*, 2016 estudaram a adsorção do corante castanho krom KGT em bagaço de uva *in natura*. Os resultados obtidos na melhor condição foram para a capacidade máxima de adsorção de 180,2 mg.g⁻¹ em um tempo de 12 horas.

Antunes, *et al.*, 2012 realizaram ensaios de remoção de diclofenaco de sódio em meio aquoso, utilizando o bagaço de uva *in natura* como adsorvente. Os autores testaram diferentes concentrações de diclofenaco (15, 20 e 20 mg/L) e obtiveram como principal resultado uma remoção de 20%, mesmo variando as concentrações de contaminante em solução em um tempo de equilibrio de 100 minutos para a solução mais concentrada.

Outro resíduo agroindustrial que pode ser estudado, com relação à sua aplicação como adsorvente de corantes é a Guabiroba. A *Campomenesia xanthocarpa*, que é conhecida como guabirobeira é uma espécie arbórea nativa que ocorre desde o estado de Minas Gerais até o Rio Grande do Sul (SOBRAL, 2003). Outro aspecto importante que é reportado por Wesp, 2014 é que a guabiroba possui duas espécies no estado do Rio Grande do Sul, a *Campomenesia xanthocarpa* Mart. ex O Berg e a *rhomb*ea O. Berg, sendo que a primeira tem maior ocorrência em 27 localizações e a segunda em apenas 1 localização, em busca realizada em 5 municípios (Passo Fundo, Mato Castelhano, Soledade, Porto Alegre e Viamão).

Assim fica claro que a guabiroba tem produção no estado e que assim pode ser pesquisada quanto ao seu potencial uso como adsorvente. Vale destacar que não foram encontrados trabalhos na literatura que utilizam a guabiroba como adsorvente, o que representa uma grande oportunidade para o estudo proposto, além de grande potencial, devido à produção e utilização em agroindústrias na região noroeste, pois pode ser utilizada tanto *in natura* e tratada por diferentes métodos, que podem melhorar o processo de adsorção.

Desta forma, a partir do exposto, é possível observar que as matérias-primas selecionadas possuem produção na região noroeste, abrangida pela Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, sendo inclusive processadas em agroindústrias, gerando resíduos. Estes fatos fazem com que o estudo proposto tenha um forte apelo técnico-econômico, uma vez que, a depender

dos resultados, uma nova rota de reaproveitamento para essas biomassas poderá ser sugerida, gerando novos conhecimentos e aplicações nobres, com possível valor agregado à resíduos descartados de atividades industriais.

Considerações finais:

O desenvolvimento prático das atividades deste estudo busca a maior integração da universidade dentro de sua região de abrangência, em especial, do curso de Engenharia Química, por meio de seus docentes e acadêmicos, com as agroindústrias regionais, gerando conhecimento e prospectando tecnologias para o desenvolvimento e equilíbrio socioeconômico da região de abrangência da URI. O contexto de criação do curso na universidade, no ano de 2013, se deve à necessidade de desenvolvimento sobretudo com atividades para promoção de empregos e desenvolvimento regional. Desta forma, é necessária a presença do curso dentro das atividades regionais, com vistas à agregação de valores à cadeia produtiva missioneira, majoritariamente agroindustrial.

A respeito dos resultados científicos, busca-se obter informações sobre qual dos três resíduos de biomassa apresentará maior seletividade para a adsorção dos corantes poluentes. Estes resultados serão avaliados na forma: quanto menor o tempo de adsorção, quanto maior a quantidade adsorvida. Não apenas os resultados de adsorção são o foco deste estudo. A própria caracterização destes materiais poderá sugerir novas aplicações científicas para os resíduos, o que faz com que este estudo contemple não somente a adsorção em si, como também a possibilidade de emprego em outros processos, e até mesmo produtos, de maior valor agregado.

Referências bibliográficas:

ABRASEL. 2012. Pequenas cervejarias no sul do país. [Online] Associação Brasileira de bares e restaurantes, 2012. [Acesso em: 11 de Março de 2017.] http://www.abrasel.com.br/noticias/1510-160712-pequenas-cervejarias-avancam-no-sul-do-pais.html.

ANTUNES, M, et al. 2012. Removal of diclofenac sodium from aqueous solution by Isabel grape bagasse. *Chem. Eng. J.* 2012, Vol. 192, pp. 114-121.

DE OLIVEIRA, A P, et al. 2016. Utilização do bagaço de uva como biossorvente na remoção do corante castanho krom kgt. Fortaleza, CE: XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2016.

DOD, R, BANERJEE, G e SAINI, D R. 2015. Removal of methylene blue (MB) dye from water environment by processed Joawar Stalk [Sorghum bicolor (L.) Moench] adosrbent. *Clean Technol. Environ.* 2015, Vol. 17, pp. 2349-2359.

DOTTO, G L e al, et. 2015. Adsorption of Methylene Blue by ultrasonic surface modified chitin. *Journal of colloid and interface science*. 2015, Vol. 446, pp. 133-140.

FONTANA, K B, et al. 2016. Textile dye removal from aqueos solutions by malt bagasse: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *Ecotoxicology and Environmental Safety.* 2016, Vol. 124, pp. 329-336.

GUPTA, V K e SUHAS. 2009. Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review. *Journal of environmental management.* 8, 2009, Vol. 90, pp. 2313-2342.

KANT, R. 2012. Textile dyeing industry an environmental hazard. Nat. Sci. 2012, Vol. 4, pp. 22-26.

MCCABE, W L, SMITH, J C e HARRIOTT, P. 1993. Unit operations of chemical engineering. 1993.

RICHARDSON, J F e HARCKER, J H. 2001. Coulson e Richardson's Chemical Engineering. 2001. Vol. 2. SEBRAE. 2014. Consumo de cervejaria no Brasil e no mundo, resposta técnica. 2014.

SEBRAE. 2016. [Online] Serviço brasileiro de apoio às micro e pequenas empresas, 07 de 01 de 2016. [Citado em: 16 de 3 de 2017.] https://www.sebrae.com.br/sites/PortalSebrae/artigos/o-cultivo-e-o-mercado-da-uva,ae8da5d3902e2410VgnVCM100000b272010aRCRD.

SOBRAL, M. 2003. A família Myrtaceae no Rio Grande do Sul. s.l.: Unisinos, 2003. p. 215.

WESP, C L. 2014. Caracterização morfológica e físico-química de guabirobeiras (campomanesia spp.) acessadas no estado do Rio Grande do Sul . Porto Alegre : UFRGS, 2014.

YAGUB, M T e al., et. 2014. Dye and its removal from aqueos solution by adsorption: a review. *Advances in colloid and interface science*. 2014, Vol. 209, pp. 172-184.

YANG, R T. 2003. Adsorbents: Fundamentals and Applications. s.l.:Wiley, 2003. p. 424.

ZANETTE, J C, PIFFER, H H e VEIT, M T. 2015. Biossorção de corante têxtil zul 5 G utilizando o bagaço de malte. Cascavel, PR : Encontro anual de iniciação científica, tecnológica e inovação, UNIOESTE, 2015.

ZANUTTO, A, et al. 2015. Avaliação cinética do bagaço de malte na remoção do corante amarelo reativo. Campinas, SP: Congresso Brasileiro de Engenharia Química em iniciação científica -COBEQ IC- Unicamp, 2015.