



Biossorvente de pseudocaule da bananeira modificado com polietilenoimina para a remoção do corante preto remazol B de solução aquosa

João A. T. Barboza (PG)^{1*}; Maria E. A. Barboza (PG)¹; Nathan P. Viana (G)¹; Fabiano Magalhães (PQ)²; Guilherme M. D. Ferreira (PQ)¹

¹ Grupo de Materiais, Interfaces e Soluções (MatIS), Universidade Federal de Lavras, Departamento de Química, Instituto de Ciências Naturais, Lavras, Minas Gerais, Brasil, 37200-900.

² Universidade Federal de Lavras, Departamento de Química, Instituto de Ciências Naturais, Lavras, Minas Gerais, Brasil, 37200-900.

*joao.tavaresatb03@gmail.com

RESUMO

Este trabalho propõe o uso de um biossorvente a partir do pseudocaule da bananeira modificado com polietilenoimina (PEI) para remoção do corante aniônico preto remazol B (PR) de solução aquosa. A biomassa foi pré-tratada com peróxido de hidrogênio acidificado e então funcionalizada com o PEI para obtenção do B-PEI. As análises indicaram aumento no número de grupos ácidos e básicos após a funcionalização e deslocamento do pH_{PCZ} de 7,06 (material *in natura*) para 8,70 (B-PEI). O B-PEI apresentou remoção de 94,0% de PR, enquanto o material *in natura* não mostrou capacidade adsorptiva. Sugere-se que a modificação com PEI promoveu a introdução de grupos protonáveis na superfície, favorecendo interações eletrostáticas com o corante aniônico. Os resultados indicam elevado potencial do biossorvente modificado para tratamento de efluentes contendo espécies aniônicas.

Palavras-chave: Biossorção, resíduo agroindustrial, polímero, corante

Introdução

A indústria têxtil, uma das mais relevantes para a economia global, é reconhecida pelo elevado consumo de água ao longo de suas etapas produtivas, especialmente nos processos úmidos, como tingimento e impressão, com estimativas que variam de 80 a 100 m³/tonelada de produto, a depender do processo adotado (1, 2). Como consequência, gera-se um volume expressivo de efluentes, caracterizados por alta complexidade e coloração intensa, contendo uma diversidade de compostos, como corantes, pigmentos, metais tóxicos, solventes, surfactantes e outras substâncias orgânicas e inorgânicas (3, 4). Os corantes sintéticos, amplamente utilizados, são classificados como poluentes emergentes devido à sua persistência no meio ambiente e potencial toxicidade. Contudo, não estão contemplados nos programas de monitoramento ambiental nem possuem limites estabelecidos por legislações específicas, apesar dos riscos que representam aos ecossistemas e à saúde humana (5). A elevada carga de compostos recalcitrantes, baixa biodegradabilidade e coloração intensa torna os processos convencionais de tratamento de efluentes insuficientes em diversos casos (6). Diante desse cenário, os processos adsorptivos surgem como alternativas eficientes, de fácil operação e aplicabilidade na remoção desses contaminantes (7), onde o desenvolvimento de novos adsorventes é um aspecto crítico. Assim, este trabalho teve como objetivo desenvolver um biossorvente utilizando a biomassa do pseudocaule da bananeira, previamente tratada com solução de peróxido de hidrogênio e ácido sulfúrico, seguida de modificação com o polímero catiônico polietilenoimina, visando à remoção do corante aniônico Preto Remazol B (PR).

Experimental

Preparo do biossorvente

Cerca de 10 g do biossorvente *in natura* (BPC) foram submetidos à

modificação química por meio da oxidação dos grupos funcionais superficiais no biossorvente BPC, visando otimizar a ancoragem do polímero na superfície do material. Para isso, o material foi tratado com 60,0 mL de solução de peróxido de hidrogênio a 3% (m/m), acidificada com 0,5 mL de H₂SO₄ concentrado (18,3 mol L⁻¹), mantido a 40 °C por 2 h. Após filtração, lavagem com água deionizada e secagem a 70 °C por 12 h, a biomassa foi transferida para balão de 250 mL com condensador de refluxo, contendo 60,0 mL de solução de PEI a 3% (m/m), em pH ~10. A reação ocorreu a 80 °C por 24 h, sem agitação. O material final, denominado B-PEI, foi filtrado, lavado até pH próximo da neutralidade e seco a 70 °C.

Caracterização dos materiais

As análises de FTIR foram realizadas para os biossorventes BPC e B-PEI utilizando espectrofotômetro ALPHA II (Bruker, EUA), no modo ATR. Os espectros foram obtidos na faixa de 400 a 4000 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹ e total de 64 varreduras. A determinação do número de funções ácidas e básicas foi realizada por titulação condutométrica. As análises foram realizadas em célula encamisada, acoplada a banho ultratermostático, contendo 150 mg do biossorvente BPC ou B-PEI e 70,0 mL de solução padronizada de HCl 0,035 mol L⁻¹. A suspensão foi mantida sob agitação até estabilização da condutividade e, posteriormente, titulada com solução de NaOH 0,1931 mol L⁻¹, por adições sucessivas de 0,300 ou 0,150 mL, registrando-se a condutividade após cada adição. O ponto de carga zero (pH_{PCZ}) foi determinado a partir do método de adição de sólido, com preparo de suspensões de 0,0200 g de cada biossorvente em 20,0 mL de solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹, com pH inicial ajustado entre 2 e 12. As amostras foram agitadas por 24 h, e o pH final foi medido. O pH_{PCZ} foi obtido no ponto em que a curva de ΔpH versus pH inicial interceptou o eixo x.

Biossorção do corante preto remazol B

Os testes biossorptivos foram realizados misturando-se 0,0100 g de



bioissorvente com 10,0 mL de solução de PR 100 mg L⁻¹ em pH = 6. Os sistemas foram mantidos sob agitação a 120 rpm por 24 h, a 25 °C. Posteriormente uma alíquota do sobrenadante foi colhida, centrifugada e analisada em espectrofotômetro UV-Visível. Os experimentos foram realizados em duplicata.

Resultados e Discussão

Os espectros de FTIR dos bioissorventes BPC e B-PEI estão apresentados na Figura 1

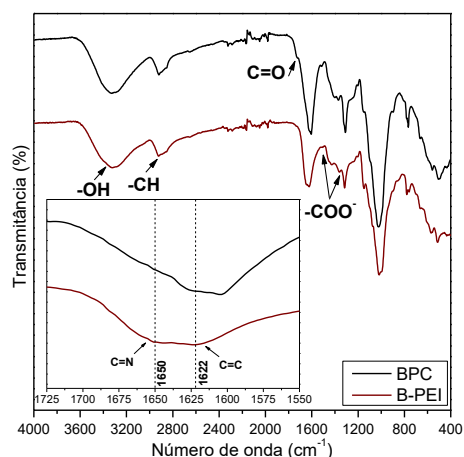


Figura 1. Espectros de FTIR dos bioissorventes BPC e B-PEI.

A banda em 1725 cm⁻¹ no espectro do BPC, atribuída à ligação C=O de grupos carboxílicos, não foi observada no B-PEI, sugerindo que esses grupos foram desprotonados ou neutralizados por pares iônicos formados com aminas protonadas do PEI, resultando na imobilização do polímero na superfície do material. Essa interpretação é corroborada pela presença de bandas em 1500 e 1360 cm⁻¹, características de grupos carboxilatos (-COO⁻). No material modificado, observou-se o surgimento de uma banda em 1650 cm⁻¹, atribuída à ligação C=N de iminas, originadas da reação entre aminas primárias do PEI e grupos carbonílicos (aldeídos ou cetonas) já presentes na superfície ou formados durante o tratamento oxidativo com H₂O₂. Adicionalmente, a banda em 1628 cm⁻¹ deslocou-se para 1622 cm⁻¹, sugerindo alterações na estrutura C=C de anéis aromáticos da lignina, possivelmente decorrentes da interação com o PEI ou do tratamento químico. Os números de funções ácidas, básicas e totais obtidos para cada bioissorvente estão expressos na Tabela 1.

Tabela 1. Números de funções ácidas e básicas e pH_{PCZ} para os bioissorventes BPC e B-PEI.

Material	n _{FA} (mmol g ⁻¹)	n _{FB} (mmol g ⁻¹)	n _{TOTAL} (mmol g ⁻¹)	pH _{PCZ}
BPC	1,60	1,60	3,20	7,06
B-PEI	4,20	2,32	6,52	8,70

O bioissorvente BPC apresentou número de funções ácidas e básicas de 1,60 mmol g⁻¹, refletindo um equilíbrio superficial de grupos ácidos e básicos. Após o pré-tratamento com peróxido de hidrogênio acidificado e modificação com PEI, o número de funções ácidas e básicas do bioissorvente B-PEI aumentaram para 4,20 mmol g⁻¹ e 2,32 mmol g⁻¹, respectivamente. Esse incremento sugere a introdução de grupos oxigenados pelo pré-tratamento do BPC com o peróxido e de aminas pela funcionalização com PEI. Os valores de pH_{PCZ} foram determinados visando compreender as alterações nas propriedades superficiais dos materiais em função do pH. Os dados obtidos estão expressos na Tabela 1. O bioissorvente BPC apresentou

pH_{PCZ} de 7,06, com curva de ΔpH versus pH inicial (Figura 2) aproximadamente simétrica, em acordo com o equilíbrio entre o número de grupos ácidos e básicos. Já o B-PEI apresentou pH_{PCZ} de 8,70, com maior valor de ΔpH em pH ácido, sugerindo elevada quantidade de grupos protonáveis. Nos estudos adsorptivos, o bioissorvente BPC não apresentou remoção do corante PR do meio, sendo justificado pelo caráter aniônico dos grupos funcionais superficiais do material *in natura*. Os grupos sulfônicos presentes na estrutura do corante PR são repelidos pela superfície negativamente carregada do material, impedindo a adsorção.

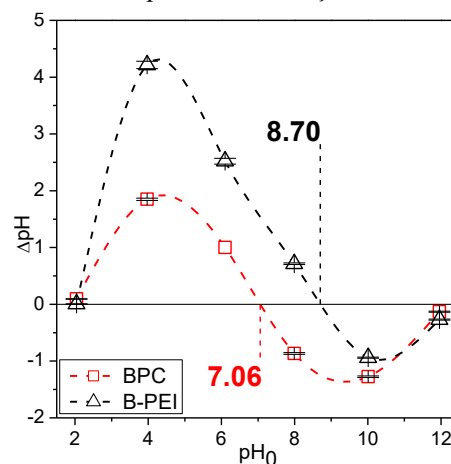


Figura 2. Curvas de pH_{PCZ} dos bioissorventes BPC e B-PEI.

Por outro lado, o bioissorvente B-PEI apresentou remoção de 94,0% (92,05 mg g⁻¹). Essa mudança se dá pela incorporação do polímero na superfície do bioissorvente, uma vez os grupos amina presentes na estrutura do PEI (pK_a de aproximadamente 7,4) se encontram majoritariamente protonados no pH de estudo, favorecendo a remoção do corante da solução por meio do mecanismo de atração eletrostática.

Conclusões

O pré-tratamento pseudocaule da bananeira seguido da incorporação do PEI introduziu novos grupos funcionais na superfície do bioissorvente. Os ensaios de adsorção demonstraram que a modificação promoveu melhora significativa na capacidade bioissorptiva do material, resultando na remoção eficaz do corante preto remazol B de meio, mostrando que o bioissorvente desenvolvido apresenta elevado potencial para aplicações voltadas à remoção de espécies aniônicas de matrizes aquosas.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, Fapemig e Capes pelo financiamento do projeto.

Referências

1. E. Ozturk; N.C. Cinperi, *J. Clean. Prod.* **2018**, 201, 686-696.
2. K. Paadzior; L. Bilinska, *Autex Res. J.* **2022**, 22, 3, 358-364.
3. N. Methneni, et al., *Environ. Res.* **2021**, 196, 110956.
4. F. Uddin, *Cellulose*, **2021**, 28, 17, 10715-10739.
5. C.C. Montagner; C. Vidal; R. D. Acayaba, *Quim. Nova*, **2017**, 40, 9, 1094.
6. L. Zhang, L. et al., *J. Text. I.*, **2021**, 112, 10, 1666.
7. U. A. Guler; B. Solmaz, *Water Air Soil Pollut.*, **2022**, 233, 4, 177.