

II-581 - AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE BENZOATO DE SÓDIO POR PROCESSO ADSORTIVO UTILIZANDO ARGILA E SÍLICA TRATADA COM APTS COMO ADSORVENTES

José Fernandes Cavalcante⁽¹⁾

Engenheiro Ambiental e Sanitarista pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE).

Eduarda Maria Farias Silva⁽²⁾

Engenheira Ambiental e Sanitarista pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE).
Mestranda em Desenvolvimento e Meio Ambiente pela Universidade Federal do Ceará (UFC).

Gleiciely Lima Domingos⁽³⁾

Técnica em Química pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE). Graduação em andamento em Tecnologia em Processos Químicos pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE).

Hugo Leonardo de Brito Buarque⁽⁴⁾

Engenheiro Químico pela Universidade Federal do Ceará (UFC). Licenciatura em Química pela Universidade Estadual do Ceará (UECE). Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). Doutor em Física pela Universidade Federal do Ceará (UFC).

Patrícia Marques Carneiro Buarque⁽⁵⁾

Graduação em Tecnologia em Processos Químicos pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE). Mestre em Engenharia Civil pelo Universidade Federal do Ceará (UFC). Doutora em Engenharia Civil pela Universidade Federal do Ceará (UFC).

Endereço⁽¹⁾: Rua Raimundo Rodrigues Paiva, 14 – Duque de Caxias - Quixeramobim - CE - CEP: 63800-000 - Brasil - Tel: (88) 98802-0912 - e-mail: netoqxbce@gmail.com

RESUMO

Alguns conservantes químicos, fármacos e hormônios pertencem a uma classe de compostos denominada micropoluentes emergentes, cuja a presença em matrizes ambientais aquosas está associada à vários efeitos adversos para a saúde humana e animal, tais como: genotoxicidade e desregulação endócrina. Esses poluentes podem atingir o ecossistema hídrico por meio do lançamento de efluentes domésticos ou descarte inadequado de medicamentos. Assim, o estudo da remoção desses poluentes tem recebido grande atenção por parte da comunidade científica. A adsorção tem se mostrado um método bastante viável na remoção de compostos orgânicos persistentes. Dessa forma, o presente estudo buscou avaliar a viabilidade do uso de dois adsorventes, a Sílica tratada com 3-aminopropiltriétoxissilano (APTS) e uma nanoargila tratada com 3-aminopropiltriétoxissilano e octadecilamina, na remoção de um conservante químico muito utilizado na indústria alimentícia, o benzoato de sódio. Para isso, foram feitas soluções sintéticas de benzoato de sódio utilizando água ultrapura (Milli-Q) com o intuito de diminuir qualquer tipo de interferência que outros tipos de solventes possam vir a ocasionar. A partir daí foram realizados testes de pH (pH2, pH4, pH6, pH8 e pH10) e cinética de adsorção onde foram empregadas as melhores condições e com leituras realizadas no tempo de (30", 1', 2', 3', 4', 5', 10', 20', 30', 1 hora, 2 horas, 8 horas e 24 horas) em batelada, utilizando shaker orbital, pHmetro e soluções de NaOH e HCl para o ajuste de pH das soluções. As leituras das variações de concentração do benzoato de sódio foram realizadas utilizando um espectrofotômetro Uv-Vis na faixa do espectro de 220 nm a 270 nm. Foi obtido um percentual de remoção de 70% para a Sílica APTS em pH 8 dentro de 5 minutos e 68,2% para a nanoargila modificada em pH 6 dentro de 2 horas. Ambos adsorventes se mostraram promissores para remoção de Benzoato de Sódio de matrizes aquosas através de processo adsorptivo.

PALAVRAS-CHAVE: pH, Micropoluentes, Conservante Químico.

INTRODUÇÃO

Alguns conservantes químicos, compostos farmacêuticos, desreguladores endócrinos e drogas ilícitas (PPCP) são hoje considerados os contaminantes ambientais emergentes (AQUINO et al., 2013; BUARQUE et al., 2015). Dentre esses compostos destaca-se: o benzoato e sódio, conservante bastante utilizado na indústria alimentícia como bactericida e fungicida (PESSOA, 2012).

Uma grande quantidade desses compostos é consumida anualmente em todo o mundo. Depois do uso, uma parte desses compostos é metabolizada e uma parte significativa é excretada na urina e nas fezes, e, como várias dessas substâncias são consideradas persistentes no meio ambiente, elas entram nas estações de tratamento de esgoto (ETEs), onde são tratados, juntamente com outros constituintes orgânicos e inorgânicos do efluente e resistem a diversos processos de tratamento podendo, por sua vez, retornar ao ecossistema aquático, os quais, mesmo em baixas concentrações, na faixa de ng e µg, possuem potencial para causar diversos problemas ambientais, tanto para a fauna aquática, como para o ser humano (BUARQUE, 2017; CARBALLA et al., 2008; PESSOA et al., 2012).

Nesse sentido, a adsorção é uma das técnicas mais promissoras de remoção dos micropoluentes, sendo que o carvão ativado é comumente utilizado na remoção de micropoluentes emergentes (CHOI et al., 2008; YU et al., 2008; KIM et al., 2010). Entretanto, os custos para processos que utilizam esse adsorvente são demasiadamente onerosos. Logo, a busca por adsorventes de baixo custo, disponíveis e com elevada capacidade adsorptiva tem sido uma constante por parte da comunidade acadêmica.

Assim, a sílica tem sido utilizada por diversos pesquisadores para a remoção de poluentes de matrizes aquosas. É um polímero inorgânico e possui grupos hidroxilas em sua superfície onde ocorre a reação de adsorção mais forte. Já a argila é um material que vem sendo usado pela humanidade desde a antiguidade para a fabricação de diversos objetos. (SOUZA, 1968).

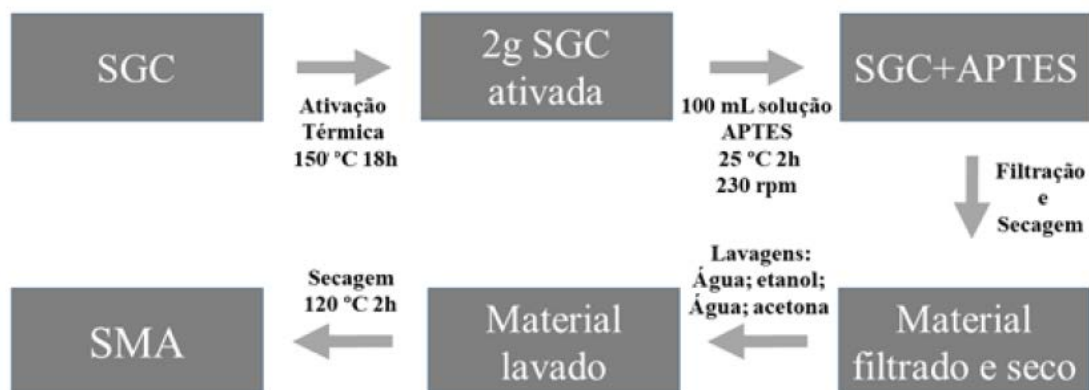
Dessa forma, buscou-se avaliar o potencial e viabilidade da Sílica e Argila tratada com 3-aminopropiltrietoxissilano (APTS) como adsorventes naturais na remoção de benzoato de sódio, um micropoluentes utilizado como conservante químico na indústria alimentícia.

MATERIAIS E MÉTODOS

Modificação da sílica

A sílica comum (SGC) foi modificada para melhorar a sua característica de adsorção. A reação da SGC com o APTES forma a sílica gel modificada com o 3-aminopropiltrietoxissilano (SMA), o experimento baseou-se no procedimento proposto por Lessa (2018, apud DONIA, 2010).

O fluxograma de funcionalização pode ser observado na figura 1 a seguir. 2 g de SGC foram ativadas por 150 °C por 18 horas. Posteriormente foram colocados sob agitação de 230 rpm a uma temperatura ambiente com a solução APTS. Em seguida filtrou-se a mistura e foi colocado em estufa a 120 °C por 4 horas. Após isso o adsorvente foi lavado com água Milli-Q, álcool etílico e acetona nesta ordem. O adsorvente lavado foi novamente seco em estufa a 120 °C por 2 horas. A Ilustração da superfície da SGC e da SMA pode ser observado na figura 2.



Legenda: Sílica modificada com amina (SMA); Sílica Gel comum (SGC).

Figura 1 - Fluxograma da Funcionalização da SGC para obter a SMA

Fonte: Lessa, 2018.

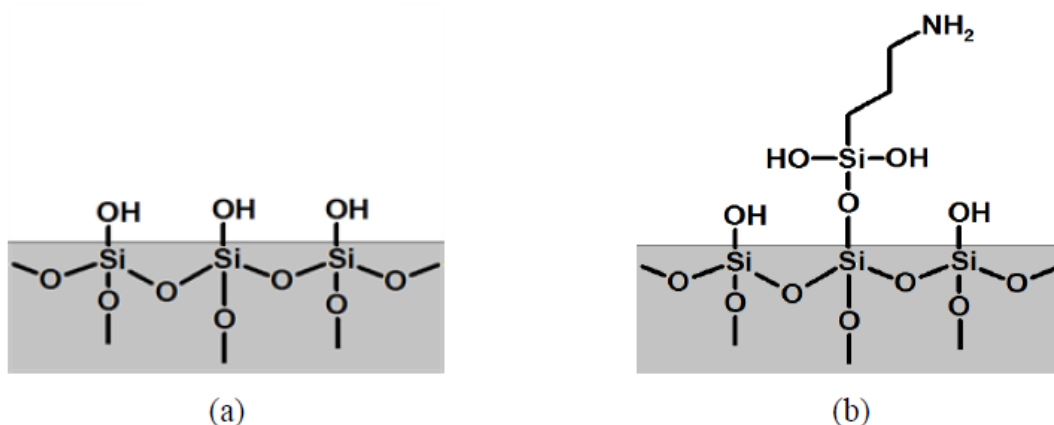


Figura 2 - Ilustração da Superfície da Sílica comum (a) e da Sílica Modificada com Amina (b)

Fonte: Lessa, 2018.

Concentração de benzoato de sódio

A determinação de benzoato de sódio (BZA) seguiu o método de Bezerra (2017) que desenvolveu uma curva para a determinação de benzoato de sódio descrito na equação 1. Para isso foi utilizado um Espectrofotômetro Uv-Vis modelo Evolution 300 UV-VIS da marca Thermo Scientific (Figura 3):

$$C = \frac{A + 0,0062}{0,1045} \quad \text{equação (1)}$$

Onde:

C= concentração de BZA;

A= Absorbância encontrada no comprimento de onda de 257nm.

Fonte: Bezerra, 2017

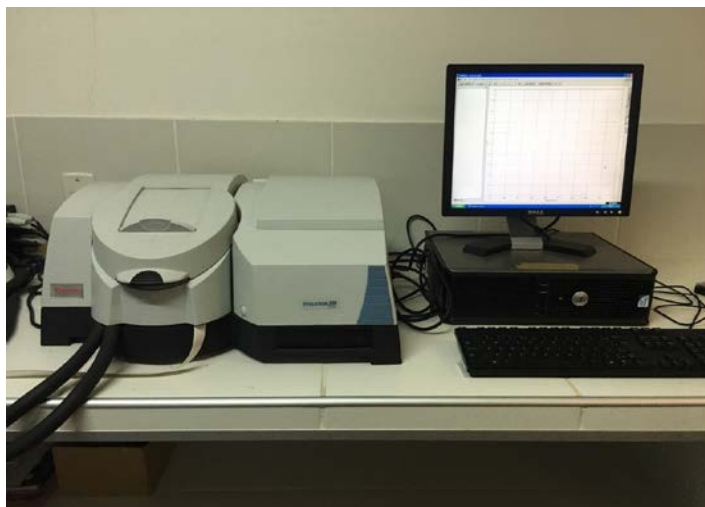


Figura 3 - Espectrofotômetro Uv-Vis
Fonte: Próprio Autor, 2019.

Testes de pH

Inicialmente foi produzida uma solução de Benzoato de Sódio (BZA) de 15,5 ppm para iniciar os testes de adsorção.

Foram produzidas outras soluções com pHs diferentes utilizando ácido clorídrico (HCl) pH 1 para acidificar e Hidróxido de Sódio (NaOH) pH 12 para basificar. Com o auxílio de um pHmetro HI 221 da marca Hanna Instruments (Figura 4) as soluções tiveram seus pHs ajustados.



Figura 4 - pHmetro HI 221
Fonte: Próprio Autor, 2019.

As soluções de 100 ml produzidas tiveram seus pHs ajustados para 2/4/6/8/10 e a massa de adsorvente utilizada foi de 500mg para ambos adsorventes. Após 24 horas as amostras foram centrifugadas a 2000 rpm e as leituras foram realizadas para identificar a concentração de BZA residual em cada amostra, afim de identificar o melhor pH para a remoção de BZA para cada adsorvente estudado.

Testes Adsorptivos

A velocidade de remoção do adsorvato pode ser demonstrada através da cinética de adsorção que é influenciada por características físicas e químicas do sistema experimental, do adsorvente e do adsorvato.

Os ensaios cinéticos foram realizados em batelada e duplicata. Dessa forma, cada experimento utilizou 500 mg de argila modificada (AM) e 500 mg de sílica modificada (SMA). Em seguida foram colocadas em contato sobre agitação por 24 horas a 240 rpm e temperatura ambiente com 100 ml da solução de benzoato de sódio 18,85 ppm. Ajustando o pH inicial para o melhor valor encontrado no teste de pH tanto para a AM quanto para a SMA.

Após os intervalos pré-definidos de (30", 1', 2', 3', 4', 5', 10', 20', 30', 1 hora, 2 horas, 8 horas e 24 horas) foram testadas as concentrações residuais de Benzoato de Sódio nas amostras retirando uma alíquota de 1 ml e diluindo-se com 4 ml de água ultrapura e posteriormente centrifugadas a 2000 rpm durante 15 minutos. Após isso foram lidas por espectrofotometria a 257 nm.

A capacidade de adsorção foi calculada através do método de Nascimento et. al (2014) como pode ser observado na equação 2:

$$q = \frac{(C_o - C_f) * V}{m} \quad \text{equação (2)}$$

Fonte: Nascimento et. al (2014).

Onde:

q: capacidade de adsorção (mg/g);

Co: concentração inicial do adsorvato (mg/L);

Ce: concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L);

V: volume da solução (L);

m: massa do adsorvente (g).

RESULTADOS DO TESTE DE pH

As concentrações iniciais e finais para os testes de pH podem ser observadas na Tabela 1:

Tabela 1 - Remoção de Benzoato de Sódio em 0,5 g de SMA e AM.

	Remoção em Sílica (mg/L)	Remoção em Argila (mg/L)
Início	15,5	15,5
pH 2	14,46	14,33
pH 4	5,73	6,86
pH 6	5,58	5,9
pH 8	5,48	6,07
pH 10	5,82	6,48

Fonte: Próprio Autor, 2019.

Observa-se que a maior remoção de benzoato de sódio utilizando-se SMA ocorreu com o pH 8 e utilizando-se AM ocorreu com o pH 6 como pode ser observado pelo gráfico da figura 5 que mostra o percentual de remoção de BZA para cada pH e adsorvente estudado:

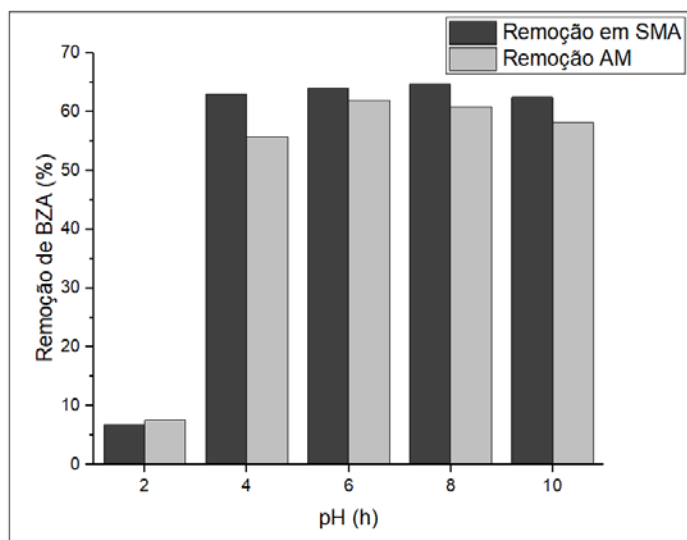


Figura 5 - Remoção de BZA em diferentes pHs.

Fonte: Próprio Autor, 2019.

O resultado de Remoção em sílica é similar aos resultados de Goscianska (et al., 2017) que obteve um melhor pH para a adsorção usando SMA se encontrava entre os pHs de 7 e 8 pois podemos assumir que a superfície da SMA é negativa sendo assim, as interações entre a SMA e o BZA são fortes. Já Da'na (2017) obteve um melhor pH para a adsorção de corantes utilizando SMA de aproximadamente 8,6. A medida que o pH baixa desse valor os grupos hidroxílicos da superfície ficam protonados e a superfície da SMA fica carregada positivamente. Já para a Argila o resultado é similar aos resultados de Unuabonah (2014) e Jović-Jovićić et al., (2018) que encontraram um pH ácido para a adsorção em argila.

RESULTADOS DOS TESTES ADSORTIVOS

A capacidade adsortiva obtida tanto para SMA e AM estão mostradas nas figuras 6 e 7 respectivamente a seguir:

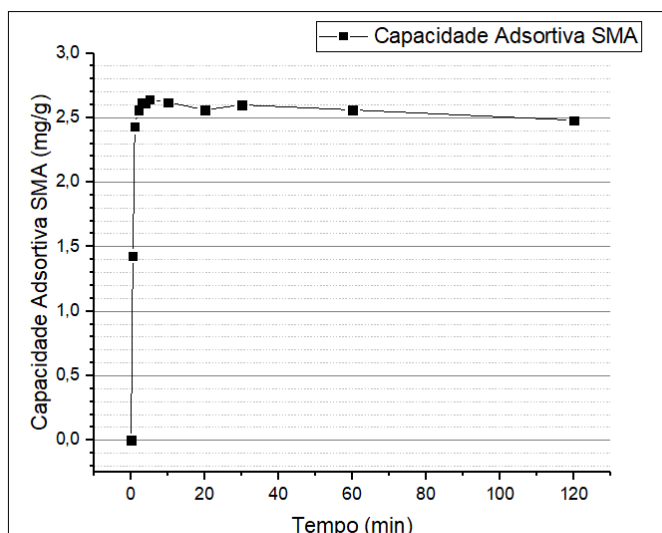


Figura 6 - Capacidade adsorativa SMA

Fonte: Próprio Autor, 2019.

A maior capacidade adsorativa encontrada durante o teste de cinética para a Sílica modificada com APTS foi com o tempo de 5 minutos, após esse tempo o processo obteve tendência de equilíbrio. Essa capacidade nos indica que a cada grama de SMA 2,64 miligramas de benzoato de sódio são adsorvidas. O sistema atinge o seu

equilíbrio aproximadamente com 3 minutos de processo. Silva (2017) obteve uma capacidade adsortiva de micropoluentes de aproximadamente 115 mg.g-1 utilizando carvão ativado, porém, o carvão já é considerado pela comunidade científica um ótimo adsorvente e possui custos e problemas associados ao seu uso

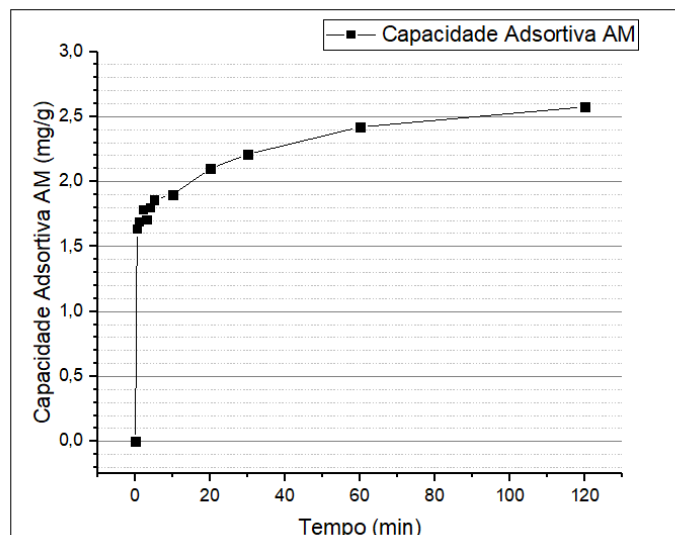


Figura 7- Capacidade Adsorptiva AM

Fonte: Próprio Autor, 2019.

Já para a nanoargila modificada a maior capacidade adsorptiva durante o teste de cinética foi com o tempo de 2 horas, após esse tempo o gráfico seguiu tendência de equilíbrio. Essa capacidade demonstra que para cada grama de AM 2,57 miligramas de benzoato de sódio é adsorvido. O processo atinge o seu equilíbrio com 2 horas esse resultado é similar ao de Silva (2017) que obteve uma capacidade adsorptiva de 2,1 mg.g-1 para uma bentonita natural na remoção de micropoluentes.

Tendo em vista os valores encontrados para o tempo de equilíbrio a sílica tratada com APTS se mostra mais promissora na remoção de Benzoato de Sódio mesmo que a sua taxa de remoção seja similar ao da nanoargila tratada, porém o tempo para a remoção é muito inferior implicando em um menor gasto de energia durante o processo.

CONCLUSÕES

Através dos testes realizados a sílica tratada com 3-aminopropiltriethoxysilano (APTS) e a nanoargila modificada com 3-aminopropiltriethoxysilano e octadecilamina se mostraram promissoras na remoção de Benzoato de Sódio de soluções aquosas possuindo uma eficiência de remoção de 70% e 68,22% respectivamente.

Os estudos mostraram que a melhor remoção utilizando SMA foi em pH básico (8,0) e o estudos cinéticos indicaram que o equilíbrio de adsorção nas condições do estudo (temperatura ambiente e pH 8) foi atingido em 5 minutos.

Os estudos mostraram que a melhor remoção utilizando AM foi em pH ácido (6,0) e o estudos cinéticos indicaram que o equilíbrio de adsorção nas condições do estudo (temperatura ambiente e pH 6) foi atingido em 120 minutos.

Tanto a SMA quanto a AM se mostraram promissoras para a remoção de benzoato de sódio de matrizes aquosas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AQUINO, S. F. DE; BRANDT, E. M. F.; CHERNICHARO, C. A. DE L. **Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura.** Revista Engenharia Sanitária e Ambiental, p. 187–204, 2013.
2. BEZERRA, R.D.S. **Desenvolvimento e validação de metodologia analítica para a determinação e quantificação de micropoluentes emergentes em matrizes ambientais aquosas.** Quixadá (Graduação em Licenciatura em Química) – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, 2017.
3. BUARQUE, P. M. C.; FARIAS FILHO, A.; VIDAL, C. B.; FIRMINO, PAULO IGOR M.; SANTOS, A. B. **Remoção de micropoluentes emergentes em um Reator Anaeróbio seguido de Filtro Biológico Percolador FBP.** In: 28º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2015, Rio de Janeiro. Anais do 28º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2015.
4. BUARQUE, P.M.C. **Avaliação da remoção de micropoluentes emergentes e nitrogênio em sistemas anaeróbios e microaeróbios seguidos de filtros biológicos percoladores sujeitos à aeração natural e forçada.** Fortaleza, Tese 167f. (Doutorado em Engenharia Civil-Saneamento Ambiental) – Universidade Federal do Ceará, 2017.
5. CARBALLA, M.; FINK, G.; OMIL, F.; LEMA, J.M.; TERNES, T. Determination of the solid–water distribution coefficient (Kd) for pharmaceuticals, estrogens and musk fragrances in digested sludge. **Water Research**, v. 42, p. 287-295, 2008.
6. CHOI, K.J., KIM, S.G., KIM, S.H. Removal of antibiotics by coagulation and granular activated carbon filtration. **Journal of Hazardous Materials**, v.151, p.38-43, 2008.
7. DA'NA, E. **Adsorption of heavy metals on functionalized-mesoporous silica: A review.** 2017.
8. GOSCIANSKA, J.; OLEJNIK, A.; NOWAK, I. **APTES-functionalized mesoporous silica as a vehicle for antipyrine – adsorption and release studies,** 2017.
9. Jović-Jović, N. Mojović, M. Stanković, D. Nedić-Vasiljević, B. Milutinović-Nikolić, A. Banković, P. Mojović, Z. **Characterization and electrochemical properties of organomodified and corresponding derived carbonized clay,** *Electrochimica Acta*, 2018.
10. KIM, S.H., SHON, H.K., NGO, H.H. Adsorption characteristics of antibiotics trimethoprim on powered and granular activated carbon. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v.16, p.344-349, 2010.
11. LESSA, R.S.F. **Remoção de corantes azos aniônicos por adsorção em sílica gel funcionalizada com 3-aminopropiltrietoxissilano.** Fortaleza. (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Ceará, 2018.
12. NASCIMENTO, R.F; LIMA, A.C.A; VIDAL, C.B; MELO, D.Q; RAULINO, G.S.C. **Adsorção aspectos teóricos e aplicações ambientais.** Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará, 2014.
13. PESSOA, G.P. **Avaliação de desreguladores endócrinos e do micropolvente colesterol em estações de tratamento de esgoto sanitário.** Fortaleza, Tese (Doutorado em Engenharia Civil-Saneamento Ambiental) – Universidade Federal do Ceará, 2012.
14. SILVA, L. A. **Avaliação da capacidade adsortiva de carvão ativado e bentonita para a remoção de micropoluentes.** 2017. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba. 2017.
15. SILVA, L. A. **Avaliação da capacidade adsortiva de carvão ativado e bentonita para a remoção de micropoluentes.** 2017. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba. 2017.
16. SOUZA, S. S. **Estudo tecnológico de argilas montmoriloníticas do distrito de Boa Vista,** município de Campina Grande, Paraíba, Tese de Cátedra, EPUSP, S. Paulo, SP. 1968.
17. UNUABONAH, E. I; TAUBERT, A. **Clay–polymer nanocomposites (CPNs): Adsorbents of the future for water treatment.** *Applied Clay Science*, 2014.
18. YU, Z., PELDSZUS, S., HUCK, P. M. Adsorption characteristics of selected pharmaceuticals and an endocrine disrupting compound—Naproxen, carbamazepine and nonylphenol - on activated carbon. **Water Research**, v.42, p. 2873-2882, 2008.