

OBTENÇÃO DE AUXILIAR DE FLOCULAÇÃO A PARTIR DE RESÍDUOS DE SEMENTES DE FRUTAS VISANDO O TRATAMENTO DE ÁGUA

Erivaldo Nascimento dos Reis – erivaldoufs@gmail.com

Chemical Engineering Department – Federal University of Sergipe

Edilson de Jesus – edilsonjs@ufs.br

Program of Postgraduate in Chemical Engineering – Federal University of Sergipe

Cristina Ferraz Silva – ferrazcristina@gmail.com

Program of Postgraduate in Chemical Engineering – Federal University of Sergipe

Rogério Luz Pagano – rpagano@ufs.br

Program of Postgraduate in Chemical Engineering – Federal University of Sergipe

Antônio Santos Silva – ass@infonet.com.br

Program of Postgraduate in Chemical Engineering – Federal University of Sergipe

José Adair Pacífico – adairpacifico@hotmail.com

Program of Postgraduate in Chemical Engineering – Federal University of Sergipe

Resumo — Este estudo objetivou avaliar o potencial de utilização de resíduos de sementes de frutas como auxiliar de floculação no tratamento de água. Os biomateriais utilizados foram sementes de mangaba (*Hancornia speciosa*), maracujá (*Passiflora edulis*), graviola (*Annona muricata*) e goiaba (*Psidium guajava*). As sementes foram lavadas e secas em mufla a 170°C por 1 h e 30 min, sendo em seguida trituradas. As sementes foram usadas sem e com modificação química com ácido cítrico, hidróxido de amônio e peróxido de hidrogênio. Os testes em batelada de remoção de cor, turbidez e ferro foram realizados usando Jar Test. No tratamento utilizou-se água sintética preparada com argila com granulometria 100 m mesh. Os testes em batelada foram desenvolvidos utilizando velocidade de mistura rápida de 150 rpm com duração de 1 min, velocidade de mistura lenta de 30 rpm com duração de 15 min, 1,5 mL de coagulante sulfato férrico, 3 gotas de permanganato de potássio e auxiliar de floculação (pó de semente). Todos os testes foram realizados no pH fixado em 6,0. A determinação de turbidez foi feita utilizando o método nefelométrico. A análise de ferro e cor foi realizada por espectrofotometria. A remoção média de íons para Fe foi de 53% utilizando os biomateriais mangaba e graviola. Para turbidez e cor aparente obteve um percentual de remoção em torno de 90% para todos os biomateriais.

Palavras-chave — Tratamento de água, resíduos sólidos, biomateriais, floculação.

Abstract — This study aimed at evaluating the effectiveness of using of waste fruit seeds as aid to flocculation in water treatment. The biomaterials used were seeds Mangaba (*Hancornia speciosa*), Passionflower (*Passiflora edulis*), Soursop (*Annona muricata*) and guava (*Psidium guajava*). The seeds were also used with chemical modification using citric acid, ammonium hydroxide and hydrogen peroxide. The seeds were washed and dried at 170 °C for 1h30 min and after crushed. The batch tests of removing color, Fe ions and turbidity were performed using Jar Test. Synthetic water was used in the treatment and prepared with clay with particle size 100 mesh. The batch tests were developed using rapid mixing speed of 150 rpm for 1 min, slow mixing speed of 30 rpm for 15 min, 1.5 ml of ferric sulphate coagulant, 3 drops of potassium permanganate and auxiliary flocculation (seed powder). All tests were performed at pH set at 6.0. The determination of turbidity was performed using the nephelometric method. The iron and color analysis was performed by spectrophotometry. The average removal of Fe ions was 53% using biomaterials mangaba and soursop. For turbidity and apparent color obtained a removal percentage of around 90% for all biomaterials.

Keywords — Water treatment, solid waste, biomaterial, flocculation.

I. INTRODUÇÃO

As novas tendências dos padrões de potabilidade da água indicam preocupação crescente com a presença de novos contaminantes orgânicos e inorgânicos, bem como a introdução na água, de numerosos subprodutos do próprio processo de tratamento. A portaria 2914 do Ministério da Saúde tem por finalidade adequar a água bruta (segundo os padrões de potabilidade) para consumo humano. O tratamento de água consiste na remoção de partículas suspensas e coloidais, matéria orgânica e microrganismos (LIBÂNIO, 2005). Já a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) foi criada pela lei N° 12305 de Agosto de 2010 e, atualmente, sua proposta é estabelecer metas de redução, reutilização, reciclagem, tratamento e disposição final ambientalmente adequada.

Segundo NBR 10004 (2004), resíduos sólidos são resíduos no estado sólido e semi-sólido resultantes de atividade industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnicas e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível.

Uma atividade industrial em expansão na região Nordeste do Brasil é a produção de polpa de frutas (JERÔNIMO *et al.*, 2002). Nesse contexto, pode-se, então, incluir as sementes das frutas processadas como resíduo, o qual deve ser devidamente tratado ou disposto. As frutas com maior demanda para o processamento, cujas sementes foram utilizadas neste trabalho são: mangaba, maracujá, graviola e goiaba. Com esta expansão, a indústria de processamento de frutas torna-se uma atividade com maior potencial de poluição do solo e hídrica.

Coagulação e floculação são os processos mais amplamente utilizados para remover as partículas suspensas e coloidais da água. O processo começa geralmente com dispersão rápida de um coagulante (sais de alumínio ou ferro) para o fluxo de água bruta seguida por agitação vigorosa conhecida como a mistura inicial ou rápida. A finalidade da mistura rápida é realizar desestabilização de partículas coloidais presentes na água bruta. Quando coagulantes químicos são introduzidos, é importante que a mistura vigorosa seja fornecida porque reações de hidrólise são quase instantâneos (MHAISALKAR, 1991).

A operação unitária coagulação-floculação é influenciada pelo tipo de coagulante, dosagem, concentração de partículas, pH da solução, a velocidade de agitação, natureza do auxiliar de floculação e o tempo de mistura rápida e lenta (CHAKRABORTI *et al.*, 2003). A frequência de colisão e crescimento dos flocos depende da dimensão de colisão entre partículas, as suas propriedades de superfície (especialmente carga de superfície), forças de cisalhamento e do eletrólito em suspensão (WIESNER, 1992).

Coagulantes são espécies químicas que possuem capacidade de produzir precipitados e espécies hidrolisadas em dissociação em meio aquoso, fazendo com que as partículas se desestabilizem objetivando a formação de flocos. Após a formação dos flocos, estes são removidos por sedimentação/flotação ou nas unidades de filtração (DI BERNARDO E DANTAS, 2005; LIBÂNIO, 2005). Segundo Pavanelli e Di Bernardo (2002), a utilização de biomassa na etapa de coagulação-floculação melhora a eficiência do tratamento, reduzindo os custos de benefício, decorrente da redução de coagulantes químicos.

Assim sendo, considerando os aspectos acima mencionados, este trabalho tem como objetivo principal, a produção de coagulantes naturais a partir de sementes de graviola, maracujá, mangaba e goiaba. As sementes foram utilizadas sem e com modificação química. O tratamento químico foi feito com ácido cítrico, hidróxido de amônio, peróxido de hidrogênio e hidróxido de sódio.

II MATERIAIS E MÉTODOS

As atividades inerentes ao desenvolvimento deste trabalho foram desenvolvidas no laboratório de Química industrial do departamento de Engenharia Química e estão descritas a seguir:

2.1 Preparação do biomaterial tratado termicamente

As sementes foram lavadas com o intuito de retirar as impurezas, pesadas e posteriormente foram colocadas em cápsula de porcelana e levadas à mufla (GP CIENTÍFICA) a uma temperatura de 170 °C durante 1 h e 30 minutos. Após o tratamento térmico as sementes foram trituradas usando um processador de alimentos e separadas para posterior classificação granulométrica. A granulometria dos biomateriais (pó de mangaba, de graviola, maracujá e goiaba) foi feita utilizando peneiras de 4, 9, 12, 32, 100 e 200 mesh e classificador granulométrico da Bertel.

2.2 Modificação química do biomaterial

Foi realizada modificação química de cada pó de semente produzido na seção 2.1. A modificação química foi realizada com 50 mL de ácido cítrico molar, 50 mL de hidróxido de amônio e peróxido de hidrogênio PA. Foram utilizados em todas as modificações 10 g de cada pó. Após adição do agente químico modificante a mistura foi deixada em reação por 8 h a 60°C em uma estufa. Em seguida, a amostra foi seca durante 4 h a 120°C. Os produtos obtidos foram misturados em água pura durante 30 minutos, filtrados e lavados com água. Finalmente, o pó será seco em estufa a vácuo seco a 45°C durante 4 h.

2.3 Determinação de acidez

1,0 g do pó do biomaterial 12 mesh foi misturado em 50 mL de água destilada. A mistura foi agitada utilizando agitador magnético durante 24 horas. Logo após, a mistura foi filtrada, sendo 10 mL do filtrado titulado com NaOH 0,1 mol L⁻¹, utilizando fenolftaleína como indicador segundo procedimento do Instituto Adolfo Lutz (2008).

2.4 Determinação de íons de Fe por espectrofotometria

A solução padrão de Fe(II) foi preparada a partir do sulfato férrico amoniacal dissolvendo 50 g em 500 mL de água destilada, formando assim, uma solução de 28 mg L⁻¹ de Fe (II). Foram obtidas, por diluições, soluções nas concentrações padrões de 0,280; 0,560; 1,40; 1,96 e 2,80 mg L⁻¹ para determinação da curva de calibração, segundo procedimento de determinação de Fe(II) por complexação ortofenantrolina. A absorbância foi medida no espectrofotômetro (UV-VIS da VARIAN) no comprimento de onda igual a 510 nm. A concentração de Fe(II) após o experimento foi determinada usando o valor da absorbância da amostra. A porcentagem de remoção de íons de Fe foi determinada pela Equação 1.

$$\% \text{ Remoção de íons de Fe} = \left[\frac{(C_i - C_f)}{C_i} \right] \times 100 \quad (1)$$

em que C_i e C_f são a concentração (mgL⁻¹) inicial e final de íons de ferro.

2.5 Determinação de cor aparente

A solução padrão de cor foi preparada a partir do cloroplatinato de potássio dissolvendo 0,6 g e cloreto de cobalto dissolvendo 0,5 g em 500 mL de água destilada, formando assim, uma solução de 500 Uc de cor. Foram obtidas, por diluições, soluções nas concentrações padrões de 5; 10; 15; 20; 25; 30; 40 e 50 Uc para determinação da

curva de calibração, segundo procedimento de determinação de cor pelo método fotoelétrico. A absorbância foi medida no espectrofotômetro (UV-VIS da VARIAN) no comprimento de onda igual a 455 nm. A concentração de cor após o experimento foi determinada usando o valor da absorbância da amostra. A porcentagem de cor removida foi determinada pela Equação 2.

$$\% \text{ Remoção de Cor} = \left[\frac{(C_i - C_f)}{C_i} \right] \times 100 \quad (2)$$

em que C_i e C_f são a concentração (mgL^{-1}) inicial e final de cor.

2.6 Determinação de turbidez

A turbidez foi medida pelo método nefelométrico e o percentual de remoção foi calculado pela Equação 3.

$$\% \text{ Remoção de Cor} = \left[\frac{(N_i - N_f)}{N_i} \right] \times 100 \quad (3)$$

em que N_i e N_f são a turbidez (NTU-unidades de turbidez) inicial e final de cor.

2.7 Teste batelada coagulação-floculação

Os testes em batelada foram realizados em ensaios Jar Test (MILAN-JT102). Utilizou-se a água sintética, preparada usando argila vermelha 100 mesh. Foi utilizada a velocidade de mistura rápida foi de 150 rpm, duração de 1 minuto, 1,5 mL de coagulante sulfato férrico, 3 gotas de permanganato de potássio e velocidade de mistura lenta 30 rpm durante 15 minutos. Na etapa de mistura lenta, foi adicionado o auxiliar de floculação (biomaterial) na dosagem $0,1 \text{ g L}^{-1}$ de água bruta (água sintética). Todos os testes foram realizados no pH fixado em 6,0 Após a mistura lenta foram coletadas amostras para a determinação da turbidez, cor e íons de ferro.

2.8 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

As amostras de biomateriais foram analisadas na forma de pastilhas de KBr utilizando o equipamento Nicolet, modelo i-10 FTIR, com acessório SMART-OMNI, na região compreendida entre 400 e 4000 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} .

II. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A acidez média obtida para as sementes de mangaba, maracujá, graviola e goiaba foram de 7,5; 3,4; 4,9 e 2,8 % respectivamente, a acidez é decorrente de ácidos orgânicos, em especial ácidos carboxílicos. A Figura 1 mostra o espectro FTIR do pó das sementes de mangaba, maracujá, graviola e goiaba.

A banda larga e forte em torno de 3450 cm^{-1} foi atribuída ao grupo hidroxila (-OH), esta sendo de álcool ou ácidos carboxílicos, o que pode indicar que este último grupo foi fortemente envolvido na coagulação (BARBOSA, 2008). O pico em torno de $2920,0 \text{ cm}^{-1}$ indica o estiramento de ligações C-H de alcanos ou grupo alquila alifáticos (BARBOSA, 2008). A banda de $1767,5$ até $1740,8 \text{ cm}^{-1}$ foi atribuída à vibração da carbonila (C=O) de ácidos carboxílicos, aldeídos, cetonas, ésteres ou lactonas (BARBOSA, 2008). O pico de $1467,5$ até $1459,8 \text{ cm}^{-1}$ decorre do grupo C=C de aromáticos (BARBOSA, 2008). O pico em $1170,1$ até $1163,4 \text{ cm}^{-1}$ é referente ao estiramento de ligações C-N provavelmente de alifáticos (SILVERSTEIN et al, 2005). O pico em torno de $722,0 \text{ cm}^{-1}$ atribui-se ao grupo aromático (SILVERSTEIN et al, 2005).

Figura 1. Espectro FTIR para os biomateriais sendo: (a) mangaba (b) graviola (c) goiaba (d) maracujá.

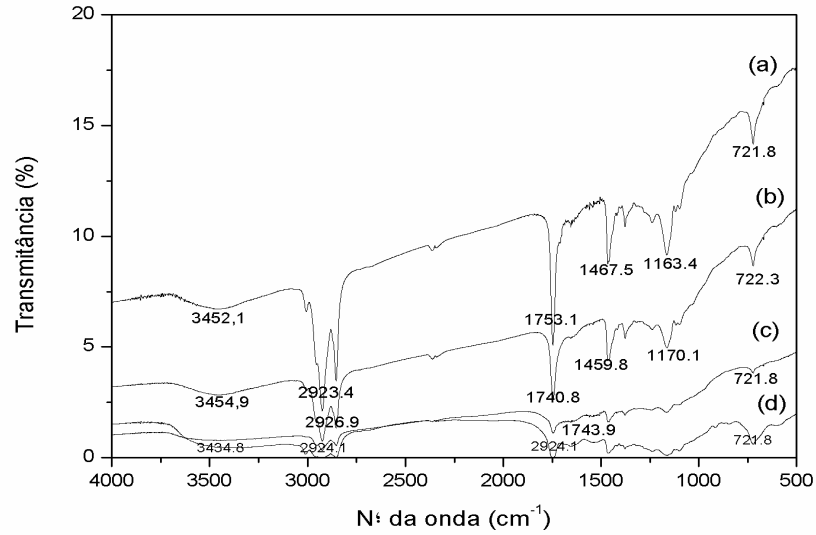


Figura 2. Porcentagem de remoção de íons Fe

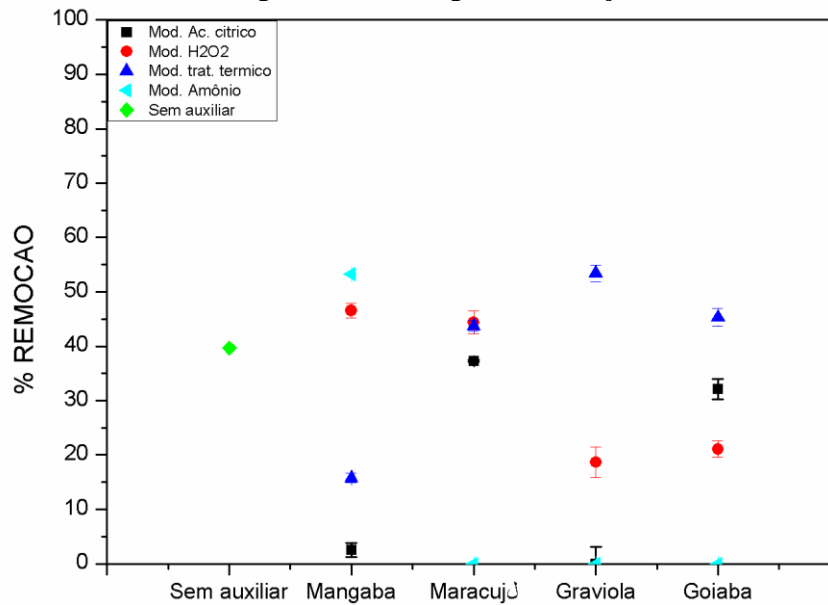
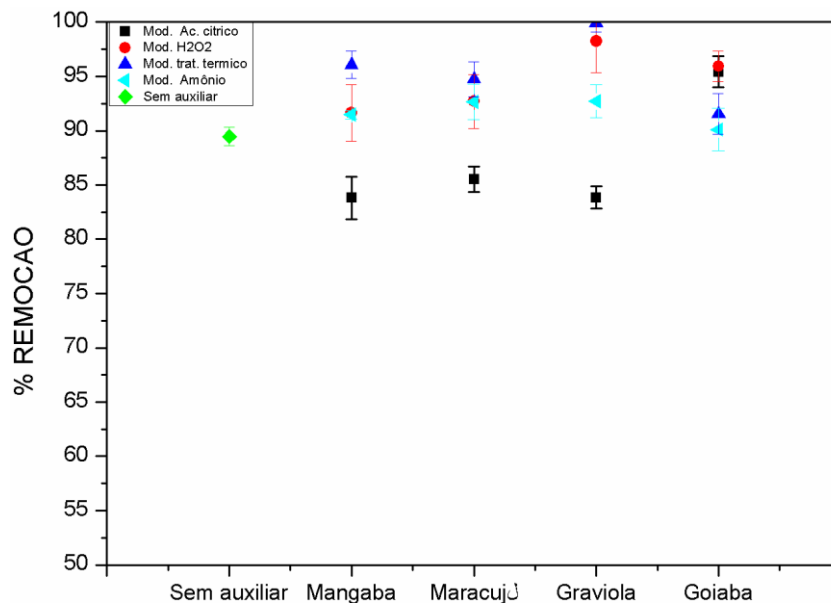


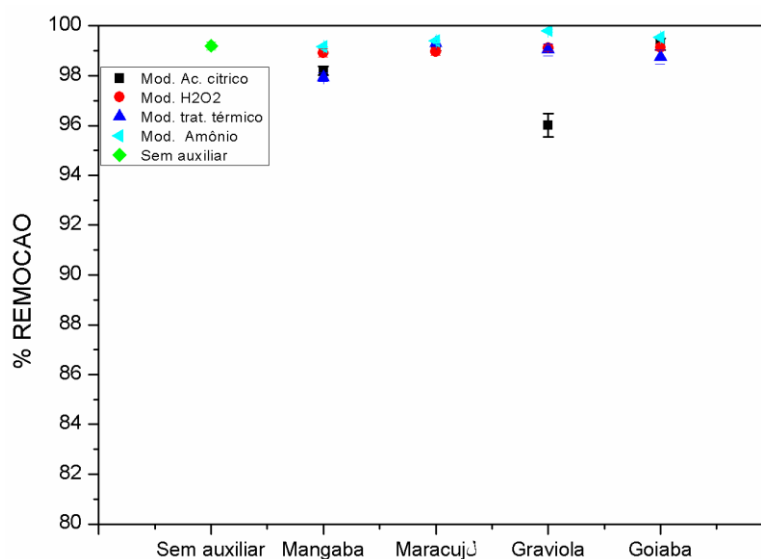
Figura 3: Porcentagem de remoção de cor aparente



A Figura 2 mostra que capacidade de remoção de ferro foi utilizando os biomateriais graviola e mangaba. Isto pode ser explicado pela maior acidez tituláveis, que estão em torno de 5,0 % e 7,5 % graviola e mangaba, respectivamente, o que lhes conferem a presença de hidroxilas de ácidos carboxílicos que podem interagir através de forças intermoleculares com íons positivos, a exemplo de íons de ferro.

A baixa porcentagem de remoção de ferro com uso dos biomateriais modificados com ácido cítrico está relacionada à ativação da biomaterial com a solução ácida. A superfície do biomaterial apresenta então, sítios positivos em virtude da presença dos íons H^+ não favorece a atração de íons de ferro, que também são positivos.

Figura 4: Porcentagem de remoção de turbidez



Os maiores valores remoção de cor (Figure 3) para os biomateriais tratados com peróxido de hidrogênio relacionam-se também à presença na superfície dos biomateriais de grupos oxidantes, em regra, ácidos carboxílicos que possuem no grupamento os elementos oxigênio e hidrogênio. Para turbidez, segundo a Figura 4, todos os biomateriais utilizados não apresentaram distinção. O projeto encontra-se em desenvolvimento, incluindo a fase de caracterização dos materiais modificados o que vai contribuir para maior detalhamento dos mecanismos de remoção das impurezas abordadas neste trabalho.

III. CONCLUSÃO

Os materiais produzidos com pó de semente modificada com o ácido cítrico, peróxido de hidrogênio e hidróxido de amônio apresentaram influência na remoção da turbidez, de íons de ferro e da cor aparente, sendo o uso do pó das sementes de mangaba, maracujá, graviola e goiaba viável para o tratamento. Para remoção de ferro, destacamos a remoção de cerca de 50 % para os biomateriais mangaba e graviola.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradem à Universidade Federal de Sergipe e à FAPITEC/SE - Fundação de Apoio à Pesquisa e Inovação pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- ABNT ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 10004, 2004 – Resíduos Sólidos –Classificação.
- BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. Editora UFV, 1º reimpressão. Viçosa, MG: UFV, 2008.
- BRASIL. LEI Nº 12.305, DE 2 DE AGOSTO DE 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências.
- CHAKRABORTI R.K., GARDNER K.H., ATKINSON J.F., Van Benschoten J.E., Changes in fractal dimension during aggregation, **Water Research** v. 37, p. 873–883, 2003.
- DI BERNARDO, L.DANTAS, A.B.D. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. 2ª ed. V.1, São carlos: Rima, 2005, 792 f.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz. v. 1: Métodos químicos e físicos para análise de alimentos**. IV edição, 1ª Edição Digital. São Paulo, 2008. P. 25-26.
- JERÔNIMO, C. E. M., CEZAR, G. M., JÚNIOR, A. F. S., OLIVEIRA, V. G., MELO, H. N. S.; **Caracterização dos resíduos das indústrias potiguaras de beneficiamento de polpas de frutas**. VI Simpósio Ítalo Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Natal – RN, 2002.
- LIBÂNIO, M. **Fundamentos de qualidade e tratamento de água**. São Paulo: átomo, 2005.
- MHAISALKAR V.A., PARAMASIVAM R., BHOLE A.G., Optimizing physical parameters of rapid mix design for coagulation flocculation of turbid waters, **Water Research**. v.25 p. 43–52, 1991.
- SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J.: **Spectrometric identification of organic compounds**. John Willy & Sons, Seventh Edition. State University of New York, 2005.

Submetido em 30/06/2014

Aprovado em 02/08/2014