

<https://eventos.utfpr.edu.br//sicite/sicite2020>

Uso de nanopartículas para remediação de ambientes impactados através da adsorção de metais pesados

Use of nanoparticles for environmental impact remediation through heavy metals adsorption

RESUMO

Matheus Mineli Jaldy

mjaldy@alunos.utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, Paraná, Brasil

Karla Faust Teixeira

karla.1994@alunos.utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, Paraná, Brasil

Thalita Grando Rauen

tgrauen@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, Paraná, Brasil

Em uma rápida abordagem da atual conjuntura da colheita e processamento da cana-de-açúcar no Brasil e no mundo, pode-se atentar que a indústria sucroalcooleira apesar de limpa e renovável, apresenta em um de seus processos, a geração em grandes quantidades do bagaço de cana-de-açúcar. Considerado como coproduto do processo primário, dentre todas as medidas que comumente são utilizadas para dar uma finalidade a este bagaço, surge a possibilidade de utilizá-lo como um bioadsorvente para o tratamento de efluentes de outras indústrias. Visando o aprimoramento do uso do bagaço, extraiu-se de sua estrutura cristais de nanocelulose, aos quais possam vir futuramente serem utilizados como agentes adsorventes com alto rendimento e baixo custo. Utilizando-se de processos físico-químicos, foi possível sintetizar os cristais de nanocelulose, mas devido a pandemia de Covid-19 análises mais profundas não puderam ser elaboradas. Espera-se que com os dados obtidos seja possível dar continuidade na pesquisa em breve.

PALAVRAS-CHAVE: Biorremediação. Bagaço de cana-de-açúcar. Nanocelulose.

ABSTRACT

In a quick approach to the current conjuncture of sugarcane harvesting and processing in Brazil and in the world, it can be noted that the sugar and alcohol industry, although clean and renewable, presents in one of its processes, the generation in large quantities of bagasse from sugar cane. Considered as waste for the primary process, among all the measures that are commonly used to give this bagasse a purpose, the possibility arises to use it as a bio-adsorbent for the treatment of effluents from other industries. Aiming to improve the bagasse use, were extracted nanocellulose crystals from its structure, which can be used in the future as adsorbent agents with high yield and low cost. Using physical-chemical processes, it was possible to synthesize the nanocellulose crystals, but due to the covid-19 pandemic, further analysis could not be carried out. It is hoped that with the current data obtained it will be possible to continue the research soon.

KEYWORDS: Bioadsorption. Sugarcane bagasse. Nanocellulose.

Recebido: 19 ago. 2020.

Aprovado: 01 out. 2020.

Direito autorial: Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



INTRODUÇÃO

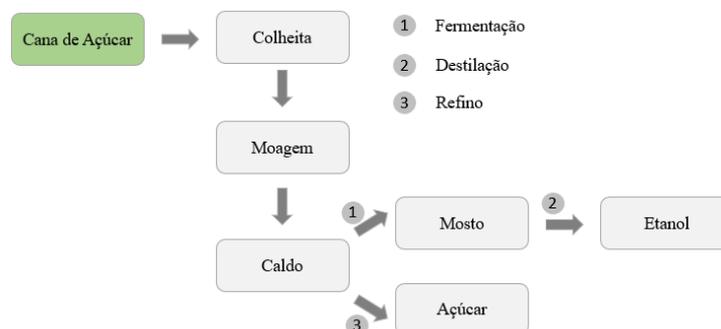
O Brasil em 2018 segundo a FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations) apresentou uma produção de cana-de-açúcar de quase 750 milhões de toneladas, sendo atualmente o maior produtor e responsável por 37% do cultivo mundial. Este plantio é usado em quase que sua totalidade para a produção de açúcar e álcool etílico em diferentes plantas sucroalcooleiras no país.

De acordo com o segundo levantamento, da safra 2020/2021 para a cana-de-açúcar brasileira realizado pela CONAB (2020), Companhia Nacional de Abastecimento, é estimada a colheita de 642.1 milhões de toneladas, sendo só no estado do Paraná, 34,1 milhões de toneladas. O estado apresenta atualmente a quinta maior colheita no país, sendo que a maior parte desta produção ocorre no noroeste do estado, local onde foi realizado a coleta das amostras utilizadas nesta pesquisa.

Para a CONAB (2019), a agroindústria sucroalcooleira nacional, diferentemente do que ocorre nos demais países, opera numa conjuntura positiva e sustentável, conciliando a preocupação com o meio ambiente atrelada a redução do uso de combustíveis fósseis. Esta produção sustentável em larga escala está diretamente ligada à promulgação da Lei N° 13.576, de 26 de Dezembro de 2017, instituindo a nova Política Nacional de Biocombustíveis (RenovaBio) que tem como papel “contribuir com a adequada relação de eficiência energética e de redução de emissões de gases causadores do efeito estufa na produção, na comercialização e no uso de biocombustíveis, inclusive com mecanismos de avaliação de ciclo de vida;” (Brasil, 2017).

A produção do álcool e açúcar possuem as operações unitárias iniciais em comum, como observado na Figura 1. A etapa de moagem é característica pela maior geração de produtos secundários deste processo. Segundo Silva (2007) “grande parte do bagaço produzido, é utilizado pelas próprias usinas no aquecimento de caldeiras e na geração de energia elétrica”, podendo o bagaço ser utilizado como biomassa, sendo convertido em biocombustíveis líquidos ou gasosos, como pontuado por Gomes (2019).

Figura 1: Fluxograma de uma planta produtiva de álcool e açúcar



Fonte: Autoria Própria (2020)

Observada a grande disponibilidade do bagaço da cana no país, pesquisas e aplicações industriais para este coproduto da indústria são elaborados

constantemente, e com isso pode-se observar que este bagaço pode ser utilizado como um ótimo agente bioadsorvente (SILVA, 2007)

Para Nascimento (2014), a adsorção é um fenômeno de transferência de massa que é capaz agregar determinados fluidos à superfície de um sólido, essa aderência possibilita que ocorra a separação em uma mistura de fluidos miscíveis.

A bioadsorção tem um papel fundamental no tratamento de efluentes industriais, visto que em uma considerável parte da indústria apresenta rejeitos contendo metais pesados, como pontuado por Borba (2006). Segundo ele, frequentemente encontra-se uma quantidade considerável de metais pesados em resíduos industriais aquosos, que se despejado no meio ambiente erroneamente, causa riscos à saúde pública e ao meio ambiente. A bioadsorção apresenta uma maior viabilidade econômica comparada a outros agentes adsorventes comumente utilizados, como as zeólitas, que apresentam uma grande eficiência de adsorção, esta, relacionada à sua estrutura cristalina caracterizada por apresentar cavidades espaçosas, ocasionando num aumento da superfície de contato (LUZ, 1995), entretanto apresentam um custo elevado, viabilizando assim o uso de bioadsorvente naturais como a celulose.

METODOLOGIA

Para obtenção do cristal de nanocelulose, inicialmente colheu-se a cana-de-açúcar na propriedade rural Fazenda Figueira, na cidade de Guairaçá-PR, localizada no noroeste do estado. Obteve-se o bagaço a partir desta cana que foi inicialmente higienizada para a remoção de impurezas brutas como terra e palha seca. Logo após este processo a mesma foi imersa em água destilada durante 3 dias, com uma troca periódica de água de 8 horas para fim de eliminação de quaisquer impurezas restantes.

A cana após a etapa de lavagem foi descascada e picada em cavacos e então colocada em estufa (De Leo) por um período de 27 horas a 90°C para remoção de umidade, obtendo assim o bagaço da cana-de-açúcar. A amostra foi triturada em um liquidificador (Arno MagiClean) e posteriormente peneirada em uma peneira 28 mesh (600 µm).

Para a remoção de compostos indesejados como: lignina, hemicelulose, pectina e impurezas restantes foi adaptado de Haoach (2019). A primeira etapa, constitui-se de uma hidrólise básica, na proporção de 1:20 (m/v), utilizando uma solução de NaOH 5% (m/v) (Alphatec), com o auxílio de uma chapa de aquecimento (Alpha Life Science) em uma faixa de temperatura em torno de 85°C em um período de 90 minutos, em uma constante agitação a 600 rpm utilizando um agitador mecânico (Fisatom 712). Logo após as amostras foram filtradas com o auxílio de uma bomba vácuo (Prismatec) e lavadas em água destilada até a neutralização do pH. As amostras foram secas em uma estufa (De Leo) a 105°C por aproximadamente 6 horas.

Para a segunda etapa as fibras secas do primeiro pré-tratamento químico foram dispostas em uma solução de NaOH 5% (Alphatec) e H₂O₂ 11% (Alphatec) preparada na proporção 1:1, seguindo a mesma proporção de fibra/solução da primeira etapa. Esta mistura foi levada à chapa de aquecimento (Alpha Life Science) por um período de 90 min a 55°C, novamente sobre agitação mecânica

(Fisatom 712) a 600 rpm. O procedimento de lavagem para neutralização do pH, filtragem e secagem foram repetidos sobre as mesmas condições da primeira etapa do processo.

A última etapa do pré-tratamento químico, constituiu-se de uma solução e NaClO 4-6% (Vetec Química Fina) na proporção de 2:1 com água destilada, onde as fibras da segunda etapa, na proporção de 1:20 (fibra-solução) permaneceram por uma agitação mecânica (Fisatom 712) a 600 rpm em temperatura ambiente. Os procedimentos de lavagem, filtragem e secagem das etapas anteriores foram aplicadas também à esta etapa.

Para obtenção da nanocelulose, a partir do processo de hidrólise, que tem por finalidade remover a parte amorfa da celulose deixando os nanocristais bem definidos (LEÃO, 2016) foi realizado após as etapas de pré-tratamento, adaptado de Vestena et al. (2016). utilizando 500mL de ácido sulfúrico (H₂SO₄) 60% (CRQ QUIMICA) para cada 11g das amostras resultante clareamento. O processo foi conduzido sobre agitação magnética em um agitador mecânico (Fisatom712) sobre os seguintes parâmetros de temperaturas, 25°C, 50°C e 75°C.

Após a hidrólise foram obtidas suspensões de fibras, essas suspensões foram diluídas em água gelada, com volume cinco vezes maior que o volume das amostras e então foram encaminhadas para centrifugação (Centrífuga Logen – MTD III – Plus), sendo essas de 10 minutos a 2800rpm, onde a cada centrifugação era retirado o excesso de ácido e substituído o sobrenadante por água destilada.

O material obtido da hidrólise foi dialisado em água Milli-Q®, em um período de 24 horas, com a troca desta água a cada 8 horas, com o objetivo de atingir o pH neutro, em membranas de dialise (Inlab) com cut-off de peso molecular de 12.000-16.000 g mol⁻¹ e porosidade de 25 Angstroms. Logo após, a amostra foi congelada e liofilizadas, utilizando o Liofilizador localizado no Laboratório de Pescados da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) – Campus Francisco Beltrão.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

PRÉ-TRATAMENTO QUÍMICA DAS FIBRAS

A partir dos pré-tratamentos foram obtidos os cristais de nanocelulose, que são apresentadas na Figura 2. Analisando a imagens após o primeiro pré-tratamento é visível um escurecimento da amostra, esse escurecimento segundo Nascimento et al (2013) é devido ao ataque do NaOH sobre a lignina contida na amostra, de uma complexação com o sódio em alguns anéis aromáticos da lignina, alterando a ressonância dos anéis aromáticos. Após o segundo pré-tratamento não se observou um bom branqueamento, sendo então realizada a segunda etapa de clareamento utilizando-se NaClO, resultando uma amostra branqueada e flocada.

Figura 2: Fibras do bagaço (1) in natura; (2) após 1° pré-tratamento; (2) após o 2° pré-tratamento; (3) após o 3° pré-tratamento



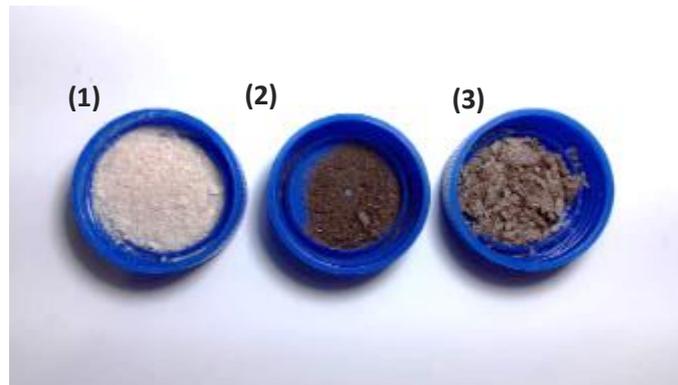
Fonte: Autoria própria (2020).

OBTENÇÃO DA NANOCELULOSE

Após os pré-tratamentos as amostras passaram pelo processo de hidrólise ácida, onde ocorre a destruição de domínios amorfos da celulose preservando a parte cristalina dela, como descrito por Cruz (2017). A amostra após a hidrólise passou por inúmeras centrifugações, sendo que, ao final de cada centrifugação observou-se uma suspensão turva que segundo Taipina (2012), deveriam acontecer pois apresentam os nanocristais suspensos.

Em seguida a hidrólise a amostra foi dialisada e liofilizada. Após o processo de dialise pode-se observar uma mudança de coloração nas amostras hidrolisadas a 50°C e 75°C. Essa mudança de coloração pode ser devido a mudança de temperatura relacionado ao processo de degradação da celulose. As amostras dialisadas foram liofilizadas e podem ser observadas na Figura 3.

Figura 3: Amostras liofilizadas após hidrólises em (1) 25°C; (2) 50°C e (3) 75°C



Fonte: Autoria própria (2020).

CONCLUSÕES

O processo de obtenção dos cristais de nanocelulose, atualmente, possui um custo elevado, levando-se em consideração a obtenção em grande escala, a metodologia empregada torna-se inviável, considerando-se que o bagaço de cana-de-açúcar sem um tratamento pré-tratamento químico, atua como um excelente bioadsorvente de baixo custo. Com um futuro aprimoramento da metodologia empregada, espera-se um refinamento dos dados, tanto de obtenção do cristal quando na taxa de adsorção de efluentes que possam vir a serem estudados.

PERSPECTIVAS FUTURAS

Devido a Pandemia de Covid-19, que acometeu toda a população mundial durante a elaboração da pesquisa, não foi possível a conclusão da pesquisa e análise dos cristais de nanocelulose. Espera-se que em uma oportunidade próxima seja possível realizar a caracterização dos cristais através das análises termogravimétricas (TGA), Difração de raios – X (DRX) e microscopia óptica, assim como abordado na metodologia utilizada.

Além disso após a caracterização dos cristais, planeja-se a utilização do mesmo como um agente adsorvente, e o estudo da viabilidade da pesquisa tratando efluentes contendo metais pesados.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr. Claudio Roberto Novello da Universidade Tecnológica Federal do Paraná Campus Francisco Beltrão pela disponibilização de equipamentos para a realização do experimento; à Engenheira Química Julia Faust Haoach por auxiliar no andamento da pesquisa; e à Me. Evellin Balbinot-Alfaro, pela metodologia utilizada na diálise.

REFERÊNCIAS

BORBA, Carlos Eduardo – **Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção em leito fixo** / Carlos Eduardo Borba. — Campinas, SP: [s.n], 2006 p.5 Disponível em: <http://repositorio.unicamp.br/handle/REPOSIP/267400>. Acesso em: 03 set. 2020

BRASIL, **Lei N° 13.576, de 26 de dezembro de 2017**, Capítulo I, Artigo 1°, Inciso I. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2015-2018/2017/lei/L13576.htm . Acesso em: 03 set. 2020

CONAB – Acompanhamento da safra brasileira V. 6 - SAFRA 2019/20 N.1 - Primeiro levantamento | maio 2019 Disponível em: <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/cana/boletim-da-safra-de-cana-de-acucar>. Acesso em: 03 set. 2020

CONAB – Acompanhamento da safra brasileira V. 7 - SAFRA 2020/21 N.2 - Segundo levantamento | agosto 2020 Disponível em: <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/cana/boletim-da-safra-de-cana-de-acucar>. Acesso em: 03 set. 2020

CRUZ, Luciani Paola Rocha. **Obtenção de nanocelulose por hidrólise ácida e enzimática de fibras de algodão de resíduo de tecido tingido com corante índigo**. 2017. 126f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017. p.43 Disponível em: <https://repositorio.ufrn.br/jspui/handle/123456789/24141>. Acesso em: 03 set. 2020

FAO - Food and agriculture organization of the united nations – **FAOSTAT**; Disponível em: <http://www.fao.org/faostat/en/#data> Acesso em: 03 set. 2020

GOMES, Michelle Garcia. **Produção de biogás a partir de bagaço de cana-de-açúcar após pré-tratamento com ácido cítrico diluído**. 2019. 215 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2019. Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis. P. viii Disponível em: <http://repositorio.ufu.br/handle/123456789/27087>. Acesso em: 03 set. 2020

HAOACH, J.F **Obtenção e caracterização de nanocristais de celulose por hidrólise ácida a partir do bagaço de cana-de-açúcar**. p.18-21. Trabalho de conclusão de curso em Engenharia Química- Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, 2019. Disponível em:

<http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/12726>. Acesso em: 03 set. 2020

LEÃO, R. M. **Análise Ambiental e Técnica para a Obtenção de Nanocristais de Celulose de Bagaço da Cana-de-Açúcar Aplicados em Nanocompósitos**. Tese de Doutorado em Ciências Mecânicas, Publicação ENM. DM - 38/2016. Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Brasília - DF, 194p, 2016. p.16 Disponível em: <https://repositorio.unb.br/handle/10482/22149>. Acesso em: 03 set. 2020

LUZ, Adão Benvindo da - **Zeólitas: propriedades e usos industriais/Adão Benvindo da Luz** – Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1995. p.12 Disponível em: <http://mineralis.cetem.gov.br/bitstream/cetem/132/1/stm-68.pdf>. Acesso em: 03 set. 2020

NASCIMENTO, P. H. A. et al. **Branqueamento de casca de arroz utilizando peróxido de hidrogênio em meio alcalino**. Biochemistry and Biotechnology Reports, v.2, n.3, p.166-169, 2013. p.167 Disponível em: <http://www.uel.br/revistas/uel/index.php/bbr/article/view/15731>. Acesso em: 03 set. 2020

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. p.14 Disponível em: <http://repositorio.ufc.br/handle/riufc/10267>. Acesso em: 03 set. 2020

SANTOS, Elba Gomes dos; ALSINA, Odelsia Leonor Sanchez de; SILVA, Flávio Luiz Honorato da. **Desempenho de biomassas na adsorção de hidrocarbonetos leves em efluentes aquosos**. Quím. Nova, São Paulo, v. 30, n. 2, p. 327-331, Apr. 2007. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422007000200017&script=sci_arttext&tlng=pt. Acesso em: 03 set. 2020

SILVA, V. L. M. M. et al - **Utilização do bagaço de cana de açúcar como biomassa adsorvente na adsorção de poluentes orgânicos** / Revista Eletrônica de Materiais e Processos / ISSN 1809-8797 / v.2, 1 (2007) p.28 Disponível em: <http://www2.ufcg.edu.br/revista-remap/index.php/REMAP/article/viewArticle/28>. Acesso em: 03 set. 2020

TAIPINA, M.D.O. **Nanocristais de celulose: obtenção, caracterização e modificação de superfície**. 115f. 2012. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Unicamp, São Paulo, 2012. p.33 Disponível em: <http://repositorio.unicamp.br/handle/REPOSIP/248724>. Acesso em: 03 set. 2020

VESTENA, M. et al. **Isolation of whiskers from natural sources and their dispersed in a non-aqueous medium**. Polímeros, v. 26, n. 4, p. 327-335, 2016. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282016000400327&lng=en&tlng=en Acesso em: 07 out. 2020