



EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE DIFERENTES CINZAS EM HIDROGÉIS BIOCOMPÓSITOS SOBRE A CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE CORANTE AZUL DE METILENO A PARTIR DE SOLUÇÕES AQUOSAS

Maria Gisele Medeiros Chaves^{1,2}, Marcus Vinicius Lima de Souza^{1,3}, Linda Emelly
Barbosa Pereira^{1,4}, João Vitor Ximenes de Azevedo^{1,5}, Francisco Helder Almeida
Rodrigues^{1,6}

¹ Coordenação de Química, Universidade Estadual Vale do Acaraú, Avenida da Universidade, 850
Campus da Betânia, 62040-370 Sobral-CE, Brasil

²giselemedeiros150@gmail.com, ³mvhs201017@gmail.com, ⁴joao.v.x.a39@gmail.com,
⁵emelly.quimica@gmail.com, ⁶helder_almeida@uvanet.br

RESUMO

Hidrogéis compósitos baseados em goma de cajueiro (GC) enxertado com poli(ácido acrílico) e cinzas de rejeitos agroindustriais foram sintetizados por polimerização em solução com a finalidade de estudar esses sistemas como adsorventes alternativos do corante azul de metileno (AM) a partir de soluções aquosas. De acordo com os resultados obtidos, observou-se que as capacidades máximas de adsorção para os compósitos estudados foram semelhantes ($q_{\max} = 917,74 \pm 58,09$ e $898,26 \pm 19,08$ mg corante.g gel⁻¹), respectivamente, para os compósitos com cinzas da casca do coco (CCC) e cinzas da casca da castanha de caju (CCCC), porém, alcançados com diferentes percentuais (5 e 15 % m/m), e superiores quando comparados a matriz polimérica na ausência das cinzas ($q_e = 690,05 \pm 44,83$ mg corante.g gel⁻¹). Conclui-se, portanto, que a composição química e o percentual das cinzas utilizadas interferem o grau de porosidade dos hidrogéis compósitos e a capacidade de adsorção do corante.

Palavras-chave: biopolímero, compósitos, adsorção

ABSTRACT

Composite hydrogels based on cashew gum (GC) grafted poly(acrylic acid) and agro-industrial waste ash were synthesized by solution polymerization with the interest in the study of these systems as alternative adsorbents the dye methylene blue (MB) from aqueous solutions. According to the results obtained, it was observed that the maximum adsorption capacity for the composites studied were similar ($q_{\max} = 917,74 \pm 58,09$ e $898,26 \pm 19,08$ mg dye.g gel⁻¹), respectively, for composites with

coconut shell ash (CCC) and cashew nut shell ash (CCCC), however, achieved with different percentages (5 and 15% wt.), and superior when compared to the polymeric matrix in the absence of ash ($q_{\max} = 690.05 \pm 44.83 \text{ mg dye.g gel}^{-1}$). It is concluded, therefore, that the chemical composition and percentage of ash used affect the degree of porosity of the composite hydrogels and the dye adsorption capacity.

Keywords: biopolymer, composites, adsorption

INTRODUÇÃO

Os corantes são utilizados em diferentes tipos de indústrias, tais como têxteis, de plásticos, borrachas, couro, cosméticos e papel, resultando numa intensa produção de efluentes com componentes altamente tóxicos e de sério impacto ambiental [1]. O descarte de corantes em recursos hídricos, mesmo em baixas concentrações, pode afetar a vida aquática e a cadeia alimentar [2]. Além disso, a presença de efluentes coloridos em recursos hídricos diminui a penetração da luz, limitando assim a depuração por oxidação natural [1,2]. Consequentemente, a presença de corantes tóxicos em corpos hídricos constitui uma ameaça direta ao meio ambiente e a saúde humana. Diante desta problemática, a técnica de adsorção tem atraído grande interesse, sendo largamente utilizada devida a sua simplicidade, elevada eficiência, fácil recuperação e reutilização dos adsorventes [1,2].

Nos últimos anos, a aplicação de hidrogéis à base de polissacarídeos, tais como: quitosana, amido, amido modificado, quitosana, celulose, goma xantana, proteínas, fibras, extratos, óleos essenciais, óleos fixos, óleos resinas, agarose e goma do cajueiro, etc., e sintéticos, por exemplo, poli(ácido acrílico), poli(acrilamida e poli(2-hidroxietil metacrilato) [3]. O baixo custo de produção dos hidrogéis associado à variedade de grupos funcionais (hidroxila, amina, ácido carboxílico etc.) que os mesmos podem ser preparados são uns dos fatores que os tornam excelentes adsorventes. Os hidrogéis podem ser definidos como redes poliméricas tridimensionais, química ou fisicamente reticulados, capazes de absorver e reter grandes quantidades de água e/ou fluídos biológicos sem perder sua forma tridimensional (3D) [4].

Por outro lado, hidrogéis compósitos superabsorventes, obtidos pela adição de cargas têm atraído atenção devido às vantagens: baixo custo de fabricação, maior absorção de água, maior estabilidade térmica [5].

A incorporação de cargas tem focado em partículas inorgânicas, em especial os minerais [6]. Novos hidrogéis, a partir de fontes renováveis, contendo carga é justificado. Uma opção é a utilização de rejeitos industriais, principalmente os agroindustriais [5].

Neste sentido, hidrogéis biocompósitos baseado em goma do cajueiro enxertado com poli(ácido acrílico) e cinzas de rejeitos agroindustriais, tais como: as cinzas da casca do coco (CCC) e cinzas da casca da castanha de caju (CCCC), foram sintetizados por polimerização em solução com interesse nestes sistemas como adsorventes do corante catiônico AM a partir de soluções aquosas, buscando compreender como a composição química e o percentual de cinzas afetam as propriedades dos hidrogéis e sua aplicação em processos de remediação de efluentes.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

O Ácido acrílico (AA), o persulfato de potássio ($K_2S_2O_8$), o N,N'-metilenobisacrilamida (MBA), o corante azul de metileno foram fornecidos pela Sigma-Aldrich. A goma de cajueiro foi purificada de acordo com a metodologia proposta por Rodrigues *et al.*, 1993 [7].

Preparação das cinzas derivadas de rejeitos agroindustriais

As cinzas da casca do coco (CCC) foram obtidas a partir da calcinação a 600 °C durante 2 h em atmosfera de ar. Enquanto as cinzas da casca da castanha de caju (CCCC) foram fornecidas pela Resibras Industria de Castanhas Ltda. Em seguida, as cinzas foram moídas e peneiradas até granulometria de 325 mesh (44 µm) antes da utilização na preparação do compósito.

Síntese dos hidrogéis biocompósitos (GC-g-PAA/CCC e GC-g-PAA/CCCC)

Os hidrogéis biocompósitos foram sintetizados conforme o procedimento a seguir: 0,5 g de GC foi solubilizada em 30 ml de água destilada com diferentes percentuais de CCC e CCCC a 70 °C sob agitação magnética e fluxo de N_2 , em seguida, 1% m/m de $K_2S_2O_8$ foi introduzido. Após dez minutos, 3,5 g de AA e 1% m/m de N,N'-metilenobisacrilamida (MBA) foram adicionados. Os produtos foram resfriados

à temperatura ambiente e, após 24 horas, neutralizados em solução de NaOH (2 mol.L⁻¹), durante 2h a 90-95°C, em seguida, lavados com água destilada exaustivamente, secos em estufa a 70°C e macerados até granulometria de 9-24 mesh (2,00-0,71 mm).

Técnicas de caracterização por FTIR e DRX

Os espectros de absorção na região de infravermelho foram obtidos em equipamento Shimadzu FTIR-8300, operando na faixa de 400–4000 cm⁻¹, em pastilhas de KBr. Os difratogramas de DRX foram obtidos através de um difratômetro modelo Rigaku (DMAXB) com radiação Cu-K α , variando 2 θ de 5 a 50°

Ensaio de adsorção

Os ensaios de adsorção foram realizados utilizando as seguintes condições: 25 mg do adsorvente imersos em 50 mL de solução de AM (500 mg.L⁻¹); com velocidade de agitação do sistema (200 rpm) por 60 min; pH original da solução e temperatura ambiente (25,0±1,0 °C). A concentração residual de AM foi determinada através do espectrofotômetro UV-Vis (modelo), utilizando o comprimento de onda máximo (670 nm) através de uma equação linear obtida a partir de uma curva analítica ($y = 0,0735x - 0.00299$, $R^2=0,9979$, sendo y a absorbância e x a concentração, respectivamente). A capacidade de adsorção no equilíbrio foi medida através da Equação (1):

$$q_e = \frac{(C_o - C_{eq})V}{m} \quad (1)$$

onde, q_e é a quantidade do corante adsorvido no equilíbrio (mg/g), C_o é a concentração inicial do corante (mg/L), C_{eq} é a concentração final do corante (mg/L), V é o volume da solução do corante (L) e m é a massa do hidrogel utilizado (g). Todos os ensaios foram realizados em triplicata ($N = 3$).

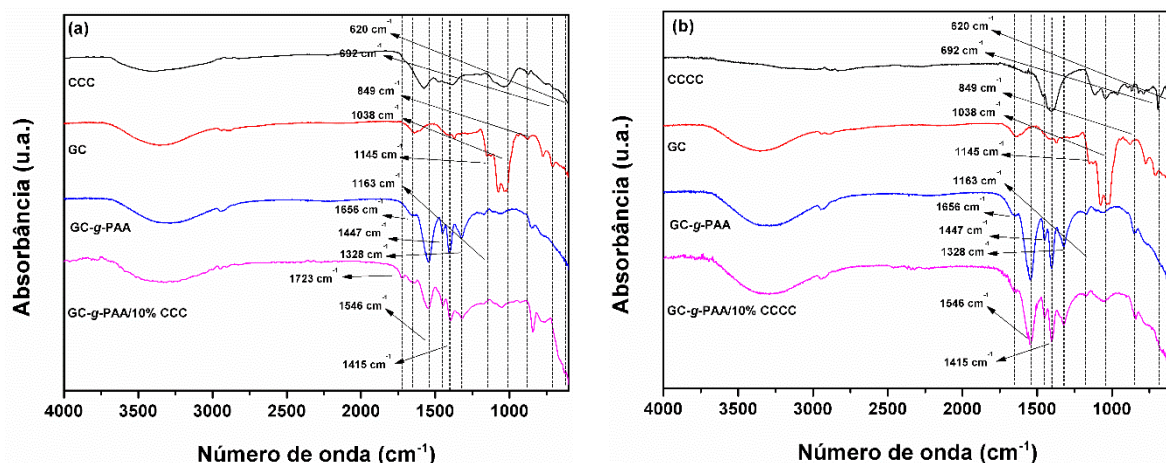
RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização por FTIR

A **Figura 1 (a-b)** mostra os espectros de infravermelho das cinzas (CCC e CCCC), da GC e dos hidrogéis sintetizados na ausência e presença das cinzas. No

espectro de CCC, observam-se as bandas correspondentes aos modos vibracionais característicos das ligações Si-OH e Si-O-Si, situadas nas regiões de 3380 cm^{-1} e 1350 cm^{-1} e 760 cm^{-1} , respectivamente. Foi observada também uma banda localizada em 1570 cm^{-1} correspondendo ao alongamento C=O, que pode ser atribuído aos grupos aromáticos hemicelulose e lignina [37], e uma banda localizada em 1390 cm^{-1} , referente aos grupos C-H identificada da celulose da CCC [7]. Da mesma forma, o espectro de CCCC, apresentam as bandas correspondentes aos modos vibracionais característicos das ligações Si-O-Si, na região de 1110 cm^{-1} , referente ao estiramento assimétrico da ligação Si-O-Si, e em 790 cm^{-1} , observa-se uma banda de menor intensidade, relacionada ao estiramento simétrico desta mesma ligação. Observa-se também, uma banda de menor intensidade em 950 cm^{-1} , atribuídas para as ligações Si-OH. Os polímeros lineares de Si-O apresentam vibrações como uma banda larga e intensa próximo a 1030 cm^{-1} devido à deformação de Si-OH. Foi observada também uma absorção fraca em 620 cm^{-1} que é característica de cristobalita cristalina [8,9]. A presença de quartzo também pode ser observada pela deformação angular Si-O simétrica e 690 cm^{-1} [10]. A inserção do enxerto de PAA na estrutura do GC foi confirmada pela comparação dos espectros de FTIR do hidrogel (GC-g-PAA) com o do GC puro. O espectro de FTIR do GC apresenta banda larga em 3364 e um ombro em 2933 cm^{-1} atribuídas às vibrações de estiramento O-H e C-H (carbono sp^3), respectivamente. A absorção em 1641 cm^{-1} é devida a vibração de O-H de moléculas de água ligadas. As bandas em 1145 , 1076 e 1019 cm^{-1} são referentes ao estiramento de C-O-C e deformação dos grupos O-H das unidades glicosídicas [11] (SILVA VASCONCELOS et al., 2019). Enquanto isso, o espectro FTIR do hidrogel GC-g-PAA pode ser observado um ombro característico em 1723 cm^{-1} atribuído ao estiramento -COOH e as bandas em 1550 , 1447 e 1415 cm^{-1} atribuída ao estiramento simétrico e assimétrico das ligações C=O, referentes ao PAA, o que confirma a reação de frações de ácido acrílico na estrutura de GC. A formação dos hidrogéis compósitos pode ser confirmada através dos espectros de GC-g-PAA/10%CCC e GC-g-PAA/10%CCCC. Estes espectros mostram o aparecimento das bandas em 1110 , 797 , 690 e 620 cm^{-1} , atribuída a SiO_2 e ligações Si-O-Si [7-9].

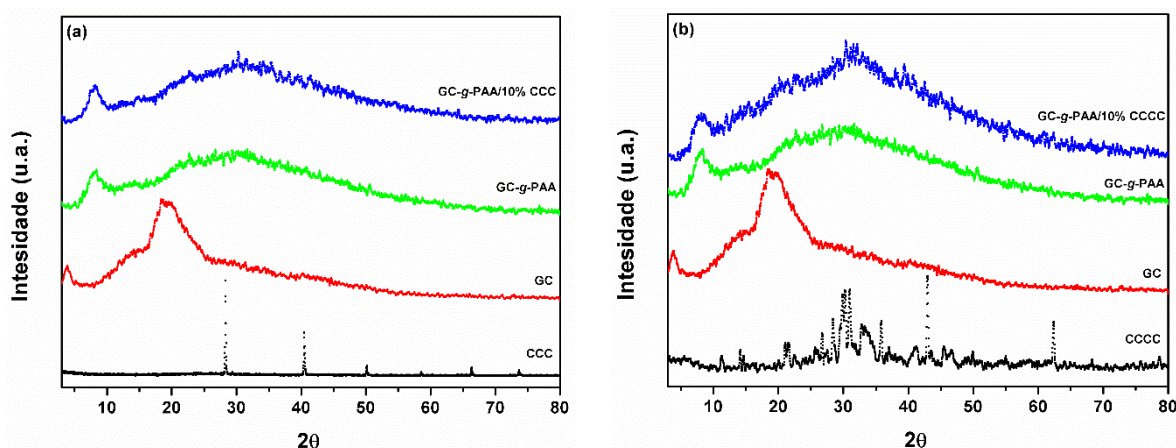
Figura 1. espectros de infravermelho das cinzas (CCC e CCCC), da GC e dos hidrogéis sintetizados na ausência e presença das cinzas.



A **Figura 2 (a-b)** mostra os difratogramas de DRX das cinzas (CCC e CCCC), da GC e dos hidrogéis sintetizados na ausência e presença das cinzas. Verifica-se, no difratograma de CCC, **Figura 2 (a)**, que a estrutura das cinzas é predominantemente cristalina, e que o composto químico mais abundante foi o cloreto de potássio (KCl), $2\theta = 28,4^\circ$, e com outros picos de menor intensidade. Também se observou o quartzo (SiO_2), o silicato de cálcio ($\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)$) e a magnetita (Fe_3O_4). Em alguns picos, verifica-se a presença de mais de um composto. No pico de maior intensidade, foi verificada a presença de cloreto de potássio (KCl), e de silicato de cálcio ($\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)$) [12]. Por outro lado, pelo difratograma da CCCC, observa-se um halo característico da presença de material amorfo, entre os ângulos 25° e 35° 2θ , conforme **Figura 2 (b)**. Por outro lado, pelo difratograma da CCCC, observa-se um halo característico da presença de material amorfo, entre os ângulos 25° e 35° 2θ , conforme **Figura 2 (b)**. Pela identificação das fases cristalinas presentes no difratograma da amostra de CCCC, pode-se observar os elementos predominantes na cinza, com destaque para o mineral arcanita (K_2SO_4 – sulfato de potássio), pico identificado em $2\theta = 30,2^\circ$. Os demais compostos encontrados são formados, predominantemente, pelas espécies químicas potássio (K), fósforo (P) e cálcio (Ca), principais constituintes da CCCC [12]. A GC apresentou características com baixa cristalinidade, pois sua estrutura segue uma certa ordem microcristalina ou semicristalina [13]. Enquanto o difratograma do GC-g-PAA não apresenta picos de difração, indicando que o hidrogel apresenta uma estrutura predominante amorfa. Por outro lado, o difratograma dos hidrogéis compósitos (GC-g-PAA/10%CCC e GC-g-PAA/10%CCCC), a característica cristalina das cinzas, foram mantidas, mas em muito menor intensidade, muito em virtude de sua baixa concentração. Os resultados

observados por DRX e corroborados pelo FTIR para a formação do hidrogel compósito sugerem a presença e a incorporação das cinzas na matriz polimérica.

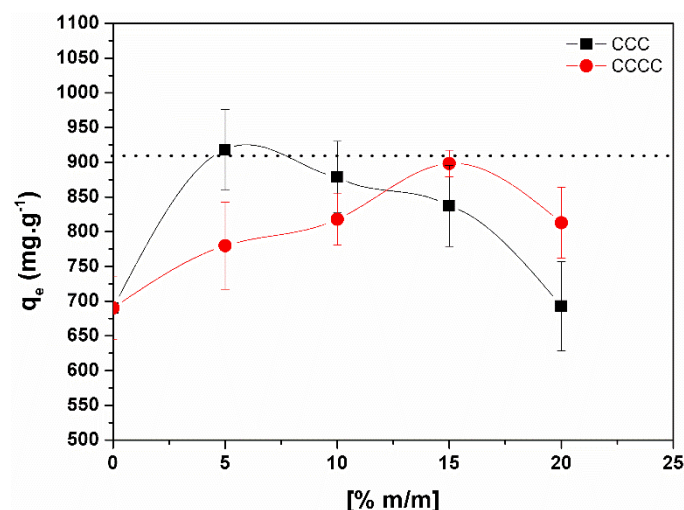
Figura 2. Difratomogramas de DRX das cinzas (CCC e CCCC), da GC e dos hidrogéis sintetizados na ausência e presença das cinzas.



Efeito da concentração das cinzas sobre capacidade de adsorção de AM

A influência da concentração das cinzas sobre a capacidade de adsorção de do corante AM a partir de hidrogéis compósitos é mostrado na **Figura 3**. É evidente que a concentração das cinzas na matriz polimérica é um fator muito importante que afeta a capacidade de adsorção dos hidrogéis. As cinzas provavelmente funcionam como um agente de reforço entre as camadas das cadeias poliméricas, aumentando a densidade de cargas no material e, conseqüentemente suas propriedades absorptivas e adsorptivas. Como é observado a partir **Figura 3**, a capacidade de adsorção do hidrogel compósito (GC-g-PAA) aumentou consideravelmente de $690 \pm 44,83$ mg/g para $917 \pm 58,09$ mg/g e $898 \pm 19,08$ mg/g, quando 5% e 15% m/m de CCC e CCCC, respectivamente, foram introduzidos na matriz polimérica. Este comportamento pode explicado pela melhoria na rede polimérica proporcionada pela introdução dessas cinzas na matriz polimérica. A introdução das cinzas, provavelmente, torna a superfície da matriz polimérica mais porosa, o que facilita a penetração das moléculas de AM pela estrutura do hidrogel, aumentando assim, a capacidade de adsorção até certo ponto.

Figura 3. Efeito da concentração das cinzas nos hidrogéis compósitos sobre a capacidade de adsorção do corante AM. Experimentos de adsorção: $C_0 = 500$ mg/L; $pH_i = 5,0$; $T = 25 \pm 1,0^\circ\text{C}$; Razão molar GC/PAA = 7; velocidade de agitação = 200 rpm.



CONCLUSÃO

Formou-se hidrogéis compósitos de goma de cajueiro enxertado com poli (ácido acrílico) e diferentes cinzas, tais como, a CCC e a CCCC, como observados por FTIR e DRX.

Os resultados demonstraram que a concentração de CCC e CCCC influencia na capacidade de adsorção e que a introdução de uma pequena quantidade de CCC e CCCC na matriz polimérica pode aumentar a capacidade de adsorção até um determinado limite. A capacidade máxima de adsorção encontrada foi de 690, 917 e 898 mg/g para os hidrogéis GC-g-PAA, GC-g-PAA /5% CC e GC-g-PAA /15% CCCC, respectivamente.

Estes resultados indicam que os hidrogéis compósitos apresentam um elevado potencial de utilização como adsorventes alternativos de corantes industriais catiônicos.

REFERÊNCIAS

[1] PEREIRA, A.G.B.; RODRIGUES, F.H.A.; PAULINO, A.T.; MARTINS, A.F.; FAJARDO, A.R. Recent advances on composite hydrogels designed for the

remediation of dye-contaminated water and wastewater: A review. **Journal of Cleaner Production**, v.284, p.124703, 2021. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.124703. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124703>. Acesso em: 28 ago. 2024

[2] MELO, B. C.; PAULINO, F. A. A.; CARDOSO, V. A.; PEREIRA, A. G. B.; FAJARDO, A. R.; RODRIGUES, F. H. A. Cellulose nanowhiskers improve the methylene blue adsorption capacity of chitosan-g-poly(acrylic acid) hydrogel. **Carbohydrate Polymers**, v.181, p.358, 2018. DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.10.079. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/29253984/>. Acesso em: 28 ago. 2024

[3] PEPPAS, N. A.; SLAUGHTER, B. V.; KANZELBERGER, M. A. Hydrogels. **Polymer Science: A Comprehensive Reference**, 385–395. DOI: 10.1016/b978-0-444-53349-4.00226-0. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-53349-4.00226-0>. Acesso em: 28 ago. 2024

[4] SPAGNOL, C.; RODRIGUES, F.H.A.; PEREIRA, A.G.B.; FAJARDO, A.R.; RUBIRA, A.F.; MUNIZ, E. C. Superabsorbent hydrogel composite made of cellulose nanofibrils and chitosan-g-poly(acrylic acid). **Carbohydrate Polymers**, v. 87, p.2038, 2012. DOI: 10.1016/j.carbpol.2011.10.017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.10.017>. Acesso em: 28 ago. 2024

[5] CÂNDIDO, J.S., PEREIRA, A.G.B., FAJARDO, A.R., RICARDO, N.M.P.S., FEITOSA, J.P.A., MUNIZ, E.C., RODRIGUES, F.H.A. Poly(acrylamide-co-acrylate)/rice husk ash hydrogel composites. II. Temperature effect on rice husk ash obtention. **Composites: Part B**, v.51, p.246–253, 2013. DOI: 10.1016/j.compositesb.2013.03.027. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.03.027>. Acesso em: 28 ago. 2024

[6] LEITÃO, R.C.F.; MOURA, C.P.; SILVA, L.R.D.; RICARDO, N.M.P.S.; FEITOSA, J.P.A.; MUNIZ, E.C.; FAJARDO, A.R.; RODRIGUES, F.H.A. Novel superabsorbent hydrogel composite based on poly(acrylamide-co-acrylate)/nontronite: characterization and swelling performance. **Química Nova**, v.38 (3), p.370, 2015. DOI: 10.5935/0100-4042.20150008. Disponível em: <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20150008>. Acesso em: 12 set. 2024

[7] RODRIGUES, J. F.; PAULA, R. C. M. de; COSTA, S. M. O. Métodos de Isolamento de Gomas Naturais: Comparação Através da Goma do Cajueiro

(Anacardium occidentale L). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol.3, n1, p.31-36, 1993.

[8] ANUAR, M.F.; FEN, Y.W.; ZAID, M.H.M.; MATORI, K.A.; KHAIDIR, R.E.M. The Physical and Optical Studies of Crystalline Silica Derived from the Green Synthesis of Coconut Husk Ash. **Appl. Sci.** 2020, 10, 2128. DOI: 10.3390/app10062128.

Disponível em: <https://doi.org/10.3390/app10062128>. Acesso em: 10 set. 2024

[9] VAZ, M.G.; PEREIRA, A.G.B.; FAJARDO, A.R.; AZEVEDO, A.C.N.; RODRIGUES, F.H.A. Methylene Blue Adsorption on Chitosan-g-Poly(Acrylic Acid)/Rice Husk Ash Superabsorbent Composite: Kinetics, Equilibrium, and Thermodynamics. **Water Air Soil Pollution**, v. 228, p. 14, 2017. DOI: 10.1007/s11270-016-3185-4. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11270-016-3185-4>. Acesso em: 12 set. 2024

[10] WANYIKA, H.; MAINA, E.; GACHANJA, A.; MARIKA, D. Instrumental Characterization of Montmorillonite Clays by X-Ray Fluorescence Spectroscopy, Fourier Transform Infrared Spectroscopy, X-Ray Diffraction and UV/Visible Spectrophotometry, Jomo Kenyatta University of Agriculture and Technology, 1, 17, 224-239, 2016. Disponível em:

<https://www.ajol.info/index.php/jagst/article/view/219175>. Acesso em: 28 ago. 2024

[11] VASCONCELOS SILVA EL, OLIVEIRA ACJ, PATRIOTA YBG, RIBEIRO AJ, VEIGA F, HALLWASS F, SILVA-FILHO EC, DA SILVA DA, SOARES MFR, WANDERLEY AG, SOARES-SOBRINHO JL. Solvent-free synthesis of acetylated cashew gum for oral delivery system of insulin. **Carbohydrate polymers**, v. 207, p. 601-608, 2019. DOI: 10.1016/j.carbpol.2018.11.071. Disponível em:

<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/30600045/>. Acesso em: 25 ago. 2024

[12] SILVA, MARCOS VINÍCIUS DO PRADO; MARQUES, SHEYLA KAROLINA JUSTINO; RAPÔSO, ÁUREA LUIZA QUIXABEIRA ROSA E SILVA. Estudo da aplicação das cinzas provenientes da queima da casca do coco em concretos. **Revista Principia - Divulgação Científica e Tecnológica do IFPB**, João Pessoa, v. 60, n. 4, p. 1120-1141, out. 2023. DOI: <http://dx.doi.org/10.18265/1517-0306a2021id6543>. Acesso em: 12 set. 2024

[13] MENDU, J. K.; PANNEM, R. M. R. Assessment of mechanical properties of cashew nut shell ash blended concrete, Innovative Infrastructure Solutions (2021) 6:227. DOI:10.1007/s41062-021-00586-x. Disponível em:

<https://www.semanticscholar.org/paper/Assessment-of-mechanical-properties-of->

cashew-nut-Mendu-Pannem/dd5ce196f5235b6a556572b1d1ddae153b279eef.

Acesso em: 28 ago. 2024

[14] SILVA, E. DE L. V., OLIVEIRA, A. C. DE J., SILVA-FILHO, E. C., RIBEIRO, A. J., VEIGA, F., SOARES, M. F. DE L. R., WANDERLEY, A. G., SOARES-SOBRINHO, J. L. Nanostructured polymeric system based of cashew gum for oral administration of insulin. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 24, n. 3, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S1517-707620190003.0712>. Acesso em: 12 set. 2024