



INFLUÊNCIA DO PH E TEMPO DE CONTATO NA CAPACIDADE ADSORTIVA DA *MORINGA OLEÍFERA* PARA REMOÇÃO DO CORANTE TARTRAZINA

*Isabela Maria Reck*¹, *Rebecca Manesco Paixão*², *Aline Takaoka Alves Baptista*³, *Angélica Marquetotti Salcedo Vieira*⁴

RESUMO: Os processos de adsorção vem sendo amplamente estudados devido ao seu potencial de remoção de substâncias poluentes de soluções aquosas. Dentre esses poluentes encontram-se os metais e os corantes sintéticos utilizados no processo de coloração de alimentos e bebidas industriais. Vários tipos de adsorventes não convencionais estão sendo estudados para remoção desses corantes, dentre as principais vantagens no uso destes estão seu baixo custo, biodegradabilidade, não agressividade ao meio- ambiente e menores produções de lodo após a coagulação. A utilização da *Moringa oleífera* como adsorvente natural, devido sua eficiência na remoção de poluentes, tais como íons metálicos e corantes em meio aquoso, vem sendo investigada e tem produzido resultados satisfatórios às pesquisas. Neste contexto o presente trabalho tem por objetivo avaliar a capacidade das sementes de moringa para a remoção do corante amarelo tartrazina em solução, quando submetidas à diferentes pH e tempo de contato. Para os experimentos, as sementes na forma de pó foram adicionadas à frascos contendo solução de corante na concentração de 15 mg/ L e submetidas ao processo de adsorção. O estudo foi desenvolvido em batelada, observando o tempo de contato e variando-se o pH. O tempo de 30 minutos apresentou maior remoção, em torno de 92%, e por este motivo, foi o escolhido para o estudo da influência do pH, o qual resultou em um ponto de carga zero do adsorvente entre 7-8 e um pH ótimo de adsorção neutro.

PALAVRAS-CHAVES: *Moringa oleífera*, adsorção, corante.

1 INTRODUÇÃO

As indústrias de alimentos utilizam uma variedade de corantes para tornar seu produto mais atrativo aos consumidores. Esses corantes são adicionados tanto em bebidas, sejam elas gaseificadas ou não, quanto em alimentos sólidos, como gelatinas, doces infantis, sucos em pó e entre outros produtos (Crini e Badot, 2008).

Os corantes são compostos orgânicos aromáticos de estrutura molecular complexa, a qual torna essas substâncias mais estáveis e mais difíceis de biodegradar. Geralmente, corantes sintéticos contêm grupos funcionais azo (N = N) e estruturas de anel aromático, por isso são prejudiciais à saúde humana (López-de-Alba, López-Martínez, Cerdá, & De-León-Rodríguez, 2001). Por conseguinte, o controle de corantes sintéticos alimentares em produtos de grande consumo, tais como bebidas torna-se uma tarefa essencial. Como resultados da grande variedade de aplicação destes compostos, boa parte desses corantes são descartados ao final do processamento juntamente com a água, dando origem a efluentes coloridos (Crini e Bardot, 2008).

A Agência Nacional de Vigilância em Saúde Pública (ANVISA) emitiu disposições legais que regula a utilização de corantes alimentares sintético e seus níveis permitidos em todos os produtos alimentares. O nível máximo de amarelo-sol, tartrazina e corantes azuis brilhantes não deve ser superior a 0,01g/100 ml (individualmente), em bebidas não alcoólicas, e 0,005g/100 mL a amaranto. A tarefa de monitorar corantes sintéticos em produtos alimentares é de responsabilidade dos laboratórios oficiais de controle de alimentos e das próprias indústrias de alimentos para garantir a segurança dos consumidores e garantir que os corantes adicionados a esses produtos são fabricados de acordo com as boas práticas de fabricação e, desta maneira, cumprem com a legislação pertinente.

A coloração de efluentes aquosos é inaceitável esteticamente além de poder ocasionar danos ao meio ambiente devido a limitações na capacidade de reoxigenar a água, reduzir a atividade fotossintética do sistema aquático e desencadear reações alérgicas e outros riscos à saúde por serem tóxicos e cancerígenos aos humanos e animais. Por esse motivo, as águas residuais que possuem esta composição devem passar por um tratamento que objetiva a remoção dos corantes de forma segura.

O método mais eficiente na remoção de corantes sintéticos de efluentes aquosos é a adsorção (Royer et al, 2010). Esse processo transfere espécies de corantes do efluente aquoso a uma fase sólida e,

¹ Mestranda em Ciência de Alimentos pela Universidade Estadual de Maringá – UEM, Maringá – PR, e-mail: isabelareck@hotmail.com

² Mestranda em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Maringá – UEM, Maringá – PR, e-mail: rebeccapaixao@gmail.com

³ Doutoranda em Ciência de Alimentos pela Universidade Estadual de Maringá – UEM, Maringá – PR, e-mail: alinetakaoaka_17@hotmail.com

⁴ Docente do Departamento de Engenharia de Alimentos na Universidade Estadual de Maringá – UEM, Maringá – PR, e-mail: angelicamsalcedo@hotmail.com



subseqüentemente, o adsorvente pode ser regenerado por dessorção e armazenado em local apropriado, sem contato direto com o meio ambiente.

Nos últimos anos, um número significativo de trabalhos focaram em materiais alternativos que podem ser usados como adsorventes não convencionais devido ao seu baixo custo, disponibilidade e acessibilidade. Dentre esses materiais, destacam-se produtos provenientes das indústrias madeireiras, da agricultura e materiais naturais, como no caso da *Moringa oleífera*.

A *Moringa oleífera* (Moringaceae) é uma planta originária da Índia, conhecida por seu alto valor nutricional e medicinal, por sua importância na indústria devido ao seu potencial de coagulação, clarificação e adsorção de soluções aquosas. Além disso, o volume de lodo gerado com a utilização de moringa como coagulante é menor quando comparado ao lodo gerado por coagulantes químicos (Bazrafshan, 2013).

Portanto, o objetivo desse trabalho foi avaliar a utilização das sementes de *Moringa oleífera* como adsorvente natural na remoção de corante amarelo tartrazina da água e analisar a influência do pH e do tempo de contato neste processo.

2 METODOLOGIA

1.1. SOLUÇÃO DE CORANTE

O corante utilizado para o estudo de adsorção foi o amarelo tartrazina, conhecido como o corante mais comum utilizado na produção industrial de sucos e refrigerantes. Ele foi obtido na empresa Duas Rodas Industrial em Jaraguá do Sul – SC.

Para o corante analisado, foi obtida uma curva de calibração com base em resultados de absorvância determinados por espectrofotometria no Espectro DR 5000 HACH. A partir dessa curva torna-se possível determinar a concentração de equilíbrio do corante remanescente na fase fluída após o processo de adsorção. Utilizou-se um comprimento de onda de 426nm e soluções com concentrações de 2, 5, 7, 10, e 15mg.L⁻¹.

1.2. PREPARAÇÃO DO ADSORVENTE

As sementes de moringa foram obtidas na cidade de Aracaju – SE, Brasil. Estas foram limpas em água corrente, descascadas manualmente e em seguida foram secas em estufa à 105°C por 2 horas. Após a secagem, foram trituradas em liquidificador por aproximadamente 2 minutos para então serem padronizadas em uma granulometria de 28 mesh. O pó obtido foi utilizado para os ensaios de adsorção.

1.3. AVALIAÇÃO DO TEMPO DE CONTATO

Os estudos foram realizados em batelada no Laboratório de Gestão, Controle e Preservação Ambiental (LGCPA) da Universidade Estadual de Maringá. Para determinar o melhor tempo de adsorção do corante amarelo tartrazina pela Moringa, variados tempos de contato foram testados. Desta forma, a fim de avaliar a eficiência da semente de moringa como adsorvente, foi adicionado 0,2g desta em 50mL de solução do corante tartrazina à uma concentração de 15mg L⁻¹. Os tempos de contato investigados foram 10, 20, 30, 60, 120, 240 e 360 minutos e o pH utilizado foi o da própria solução inicial, em torno de 5,6. Os frascos foram colocados em uma agitação de 100rpm a uma temperatura de 25°C. Para cada um dos tempos de contato, retirou-se alíquotas das soluções que foram filtradas em membranas de celulose de 0,45 µm. Na sequência realizou-se a leitura das amostras em espectroscopia de UV/vis (Espectro DR 5000 HACH) e com o auxílio de uma curva de calibração obteve-se as concentrações finais de corante presentes na amostra. Desta forma, o percentual de remoção do corante tartrazina foi calculado utilizando-se a equação 1.

$$\text{Remoção\%} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \cdot 100 \quad \text{Equação (1)}$$

Onde, C₀ é a concentração inicial do corante em mg L⁻¹ e C_e é a concentração final após o período de adsorção em mg L⁻¹.

1.4. AVALIAÇÃO DO PH

Inicialmente o PCZ (Ponto de Carga Zero) foi determinado com o intuito de se verificar a partir de qual pH a superfície do adsorvente muda, sendo a metodologia utilizada para sua determinação, proposta por Wang et al. (2008). A semente de moringa foi adicionada de 50 mL água destilada em diferentes condições de pH inicial, variando de 1-12 com o auxílio de solução ácida de HCl 0,1 Mol. L⁻¹ e básica de NaOH 0,1 Mol. L⁻¹. Os frascos



foram agitados por 30 minutos à temperatura 25 °C e rotação de 200 rpm. Ao final desse período as amostras tiveram seus valores de pH final medidos e confrontados graficamente com os valores de pH inicial.

Para o estudo da influência do pH na remoção do corante amarelo tartrazina com a Moringa, foram adicionados 0,2g do adsorvente em 50mL de solução de amarelo tartrazina a uma concentração de 15mg L⁻¹ e avaliadas diferentes faixas de pH (2, 4, 6, 7, 8, 10, 12). As soluções ácidas foram corrigidas a partir de HCl 0,1 Mol. L⁻¹ e as básicas com NaOH 0,1 Mol. L⁻¹. As amostras foram agitadas a 100 rpm por 30 minutos a uma temperatura de 25°C. Em seguida, a suspensão foi retirada da agitação e filtrada em membrana de celulose de 0,45 µm. Da mesma forma que o descrito para avaliação do tempo de contato, a concentração do corante em solução foi analisada por meio de espectroscopia de UV/vis. A percentagem de remoção foi calculada utilizando-se a Equação (1) juntamente com a capacidade máxima de adsorção do adsorvente (q) por meio da Equação 2.

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad \text{Equação (2)}$$

Onde, C₀ é a concentração inicial de corante, C_e é a concentração final, V é o volume da solução e m é a massa de adsorvente.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tabela 1 correlaciona os diferentes tempos de contato utilizados com a concentração residual de tartrazina obtida ao final do ensaio, bem como com o percentual de remoção.

Tabela 1- Efeito do tempo de contato na remoção de Tartrazina em solução

Tempo de contato (min)	Tartrazina residual na solução (mg.L ⁻¹)	Remoção (%)
10	5,025	66,50
20	1,418	90,54
30	1,125	92,50
60	2,093	86,04
120	2,552	82,98
240	2,961	80,26
360	3,001	80,00

De acordo com a tabela acima, foi possível constatar que o tempo de contato entre a solução e o adsorvente com maior remoção do corante foi de 30 minutos, a qual ficou em torno de 92% de remoção. Por este motivo, para o estudo da influência do pH na capacidade de adsorção da moringa foi utilizado este mesmo tempo de 30 minutos.

Um estudo realizado sobre a difusividade efetiva na adsorção do corante reativo azul turquesa QG em carvão ativo comercial (Shimmel et al., 2008) mostra que a adsorção é mais rápida nos estágios iniciais do processo, ao passo que é mais lenta próxima ao equilíbrio. Este comportamento ocorre pois, no início, há uma grande quantidade de sítios vazios para a adsorção e com o decorrer do tempo, o número de sítios vazios diminui tornando o processo mais lento.

Estudos conduzidos por Banerjee (2013) com adsorção em serragem de madeira utilizando o mesmo corante, atingiu a melhor remoção em 70 minutos de reação e a máxima remoção encontrada foi de 97% para uma concentração inicial de corante de 1 mg.L⁻¹. Tendo em vista os resultados citados anteriormente, pode-se verificar que a Moringa apresenta uma remoção muito satisfatória de 92% partindo de uma solução de 15 mg.L⁻¹ de corante tartrazina.

Os adsorventes, em geral, desenvolvem cargas na interface sólido-líquido devido à dissociação ou adsorção de íons da solução. A caracterização dessas cargas é importante para as aplicações dos materiais como adsorventes. A faixa de pH em que as cargas superficiais líquidas do adsorvente são nulas é referida como Ponto de Carga Zero (PCZ) do adsorvente.

Assim, a figura 1 apresenta o gráfico da variação do pH inicial versus pH final, obtido a partir dos experimentos de determinação do ponto de carga zero das sementes de *Moringa oleifera*.

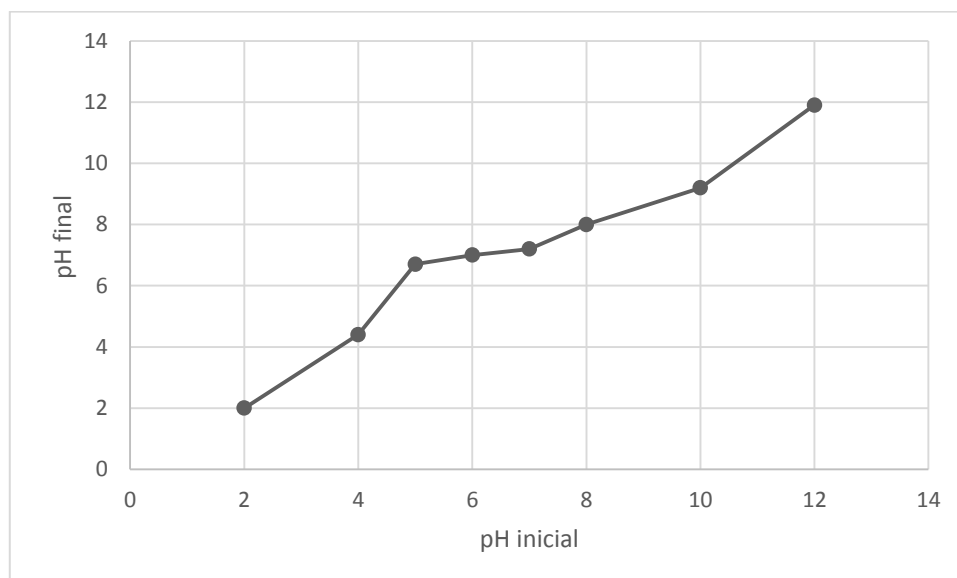


Figura 1 - Ponto de carga zero (PCZ) da Moringa oleífera

Com base na Figura 1 é possível observar que a *Moringa oleífera* apresenta um ponto de carga zero (PCZ) entre 7 e 8, valor no qual a moringa atua como uma solução tampão. O pH da solução para o corante foi próximo de 5,6, isto é, menor do que o pH PCZ do adsorvente estudado. Fazendo-se uma comparação entre os dados obtidos do PCZ com o pH da solução dos corantes, acredita-se que a adsorção ocorra exatamente pela atração de grupos aniônicos do corante em relação à carga superficial positiva do material sólido. Nestes casos, a porcentagem de remoção de corantes aniônicos costuma ser alta (Senthilkumaar et al., 2006).

Colocando de maneira mais simplificada, a adsorção de cátions é favorecida em pHs acima do PCZ, enquanto que a adsorção de ânions é favorecida em pHs abaixo do PCZ.

Com relação ao efeito da variação do pH na adsorção do corante tartrazina os resultados encontram-se expressos na Tabela 2.

Tabela 2 - Efeito do pH na remoção de Tartrazina em solução

pH	Tartrazina residual na solução (mg.L ⁻¹)	Remoção (%)
2	5,971	60,19
4	1,576	89,49
6	1,269	91,54
7	0,735	95,10
8	1,443	90,38
10	1,552	89,65
12	7,450	50,33

Pode-se observar nos dados apresentados na Tabela 2, a qual relaciona o pH da solução e a concentração residual de Tartrazina após a adsorção, que a faixa de pH em que ocorre a maior porcentagem de remoção é em torno do pH neutro. Com o aumento do pH a capacidade de adsorção da moringa aumenta até chegar em um valor ótimo e, a partir deste ponto, sua capacidade reduz significativamente.

Esse resultado pode ser explicado pelo fato da tartrazina ser uma molécula de caráter aniônico, desse modo em pH maior que 8 poderá ocorrer uma competição entre os íons OH⁻ em solução e essas moléculas, diminuindo assim a eficiência de adsorção nesse pH. Desse modo o pH = 7 foi considerado como ótimo por esse ser o próprio pH da solução.

A determinação do pH ideal é bastante relevante no processo de adsorção, uma vez que diferentes espécies quando adsorvidas apresentam regiões específicas de pH adequados para a adsorção.

Um estudo realizado por Gonçalves et al., (2014), sobre o efeito do pH na adsorção do corante amarelo tartrazina por quitosana e quitosana modificada com cianoguanidina, obtiveram máximas capacidades de adsorção com um percentual de remoção de 70% em pH 2. No estudo citado anteriormente, os autores ressaltam que esse aumento na remoção sob condições ácidas pode ter ocorrido devido ao aumento de íons H⁺ presentes na solução, que facilitam a protonação dos grupos amino da quitosana, os quais são convertidos em NH₃⁺. Estes grupamentos por sua vez promovem um aumento na interação eletrostática entre a quitosana e os grupamentos sulfonados do corante e, conseqüentemente, a capacidade de adsorção é aumentada (Crini e Badot, 2008).

Os valores da capacidade de adsorção do adsorvente (q) que correlaciona a remoção do corante com o volume de solução utilizado e com a massa de adsorvente foram obtidos e encontram-se na Tabela 3.

**Tabela 3** - Valor da capacidade de adsorção do adsorvente (q) para diferentes pH

pH	q (mg/g)
2	2,257
4	3,356
6	3,432
7	3,566
8	3,389
10	3,362
12	1,887

A Tabela 3 mostra que a capacidade de adsorção da moringa aumenta até alcançar o pH 7, onde apresenta sua máxima capacidade e, a partir do pH neutro, diminui significativamente quando chega ao pH 12.

Chakraborty (2011) analisou o efeito do pH para a adsorção do Violeta Cristal, corante catiônico, em casca de arroz. O pH que melhor apresentou remoção do corante foi um pH alcalino, 8, de praticamente 100%, este corante estudado era carregado positivamente onde a afinidade de adsorção em meios básicos é acrescida. Estudos como este mostram que é possível melhorar o processo com o tratamento da superfície do adsorvente.

De acordo com Crini e Badot (2008) a escolha do melhor adsorvente depende de diversos fatores, incluindo a estrutura química do corante e o pH. Nesta pesquisa, os resultados mostraram que, para o corante investigado, a Moringa se destaca como um adsorvente não convencional muito eficiente, preferencialmente em pH neutro, apresentando percentuais máximos de remoção de 92%.

Neste contexto, a adsorção tem se apresentado como um processo de tratamento de efluentes aquosos promissor para a remoção de corantes sintéticos. Apesar da existência de inúmeros trabalhos utilizando diferentes biomassas como removedores de metais, há ainda ausência de informações que possibilitem a completa compreensão dos processos cinéticos que ocorrem na biossorção, especialmente com materiais naturais como a semente de *Moringa oleífera* Lam. (moringa) e, por este motivo, os estudos cinéticos do presente trabalho ainda estão sendo desenvolvidos.

4 CONCLUSÃO

Como conclusão do presente trabalho, pode-se afirmar que as sementes de *Moringa oleífera* apresentam um potencial muito significativo na remoção de poluentes em soluções aquosas, e por isso, a adsorção é um processo que pode ser considerado como um tratamento preliminar nas águas das indústrias alimentícias para que estes corantes sejam eliminados antes de serem descartados juntamente com os efluentes aquosos das indústrias. De acordo com os resultados obtidos, o tempo de 30 minutos já é suficiente para eliminar 92% do corante tartrazina da solução contendo 15 mg.L⁻¹, deixando uma concentração residual de 1,125mg/L de solução. Isso porque o número de sítios vazios diminui ao decorrer do tempo, tornando o processo mais lento. Quanto ao do pH, este é considerado um parâmetro de grande importância do processo de biossorção, pois influencia diretamente no potencial de remoção do adsorvente. O estudo mostrou que o pH neutro se destacou como melhor ajuste na adsorção, com 95% de remoção, deixando uma concentração residual de 0,735mg/L de solução. E a maior capacidade de adsorção da Moringa nessa solução de corante foi de 3,566mg/g de adsorvente.

REFERÊNCIAS

BAZRAFESHAN, E. Removal of Arsenic from Aqueous Environments Using Moringa peregrina Seed Extract as a Natural Coagulant, Asian Journal of Chemistry; v.25, p.3557-3561. 2013.

BORBA, C. E, MÓDENEZ, A. N, OLIVEIRA, S. P. D, PASSAIA, N, FIGUEIREDO, L. S. Avaliação do efeito da temperatura, pH e granulometria do adsorvente na adsorção do corante azul reativo 5g. Engevista, V. 17, n. 1, p. 59-68, 2015.

CRINI, G.; BADOT, P. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. Prog. Polym. Sci., v. 33, p. 399-447, 2008.

GONÇALVES, J. O., ALVEZ, C. F., GIORDANI, T., GROTH, C. N., SCALCO, M. T., DOTTO, G. L., PINTO, L. A. A. Efeito do pH na adsorção do corante amarelo tartrazina por quitosana e quitosana modificada com cianoguanidina. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2014.



GUPTA, V. K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal: A review. *J. Environ. Manage.*, v. 90, p. 2313-2342, 2009.

LÓPEZ-DE-ALBA, P., LÓPEZ-MARTINEZ, L., CERDÁ, V., & DE-LEÓN-RODRÍGUEZ, L. Simultaneous determination of tartrazine, sunset yellow and allura red in commercial soft drinks by multivariate spectral analysis. *Química Analítica*, 20, 63–72, 2001.

MENEGHEL, A. P. et al., Biosorption of Cadmium from Water Using Moringa (*Moringa oleifera* Lam.) Seeds, *Water Air Soil Pollut v.224* p.1383-1396. 2013.

ROYER, B, LIMA, E.C, CARDOSO, N.F, CALVETE, T, BRUNS, R.E. Statistical design of experiments for optimization of batch adsorption conditions for removal of reactive red 194 textile dye from aqueous effluents, *Chemical Engineering Communications* 197 (2010) 775–790.

SENTHILKUMAAR, S., KALAAMANI, P., PORKODI, K. et al. “Adsorption of dissolved Reactive red dye from aqueous phase onto activated carbon prepared from agricultural waste”. *Bioresource Technology* 97, pp. 1618-1625. 2006.

SCHIMMEL, D.; ZANELLA, K.; SANTOS, W. J.; COLDEBELLA, C.; SILVA, E. A. Estudo da difusividade efetiva do corante azul turquesa QG em carvão ativado comercial. In: *V Enditec - Encontro Nacional de Difusão Tecnológica*, 2008, Medianeira. *Anais do V Enditec - Encontro Nacional de Difusão Tecnológica*, 2008.