

PROPOSTA METODOLÓGICA DE AVALIAÇÃO DA TÉCNICA DO AZUL DE METILENO NA AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DA ÁGUA

I. N. SILVA^{1*}, J. M. F. ALMEIDA¹, S. P. M. C. SOUZA¹, É. S. OLIVEIRA¹, N. S. FERNANDES¹

¹Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Isabel.ufrn@gmail.com*

Submetido 16/01/2017 - Aceito 15/11/2018

DOI: 10.15628/holos.2018.5558

RESUMO

A água é indispensável para a vida na terra. No entanto, o crescimento populacional e a alta demanda podem levar à sua escassez. As ETEs (Estações de Tratamento de Esgoto) desempenham um bom papel no tratamento de águas residuais. Utilizou-se a técnica de avaliação da qualidade da água pelo método do Azul de Metileno (AM) no estudo da espectrofotometria da região do UV-vis, aplicada para avaliar a qualidade da água da ETE. A adsorção é uma das técnicas de tratamento de efluentes que mais se destaca devido sua eficiência e baixo custo. A literatura tem mostrado a importância do carvão de coco de babaçu no tratamento de efluentes têxteis. Para os estudos de adsorção, utilizou-se como material adsorvente o carvão de coco de babaçu modificado com ácido cítrico (CCBMod). O carvão sem modificação foi tratado com ácido cítrico por

4h, no qual após o processo foi lavado e filtrado até pH 7 e seco por 4h a 60° C. Para os testes de qualidade da água, quatro amostras foram colocadas em contato com o AM 1%, três amostras faziam parte das etapas de tratamento da ETE e uma referente a um padrão de água destilada e AM. Para os ensaios de adsorção do efluente real foram utilizados 100 mg de CCBMod e 30 ml de solução de AM. O teste do efluente da ETE para AM mostrou que após 14 dias a amostra A4 teve uma redução da cor do AM de 7,20%, enquanto que as amostras A3 e A2 tiveram uma redução de apenas 2,20%. O ensaio de adsorção mostrou que a remoção da cor no efluente foi de 57,86%, sendo o CCBMod eficaz na remoção de cor e a metodologia do AM eficaz no estudo da qualidade da água dos efluentes da ETE.

PALAVRAS-CHAVE: Azul de metileno, ETE, Carvão de coco de babaçu.

METHODOLOGICAL PROPOSAL TO EVALUATE THE METHYLENE BLUE TECHNIQUE IN THE EVALUATION OF WATER QUALITY

ABSTRACT

Water is essential for life on earth. However, population growth and high demand can lead to its scarcity. The STPs (Sewage Treatment Plants) perform a good role in the treatment of wastewater. The technique of water quality evaluation by the Methylene Blue (MB) method was used in the spectrophotometry study of the UV-vis region, applied to evaluate the water quality of the STP. Adsorption is one of the most efficient effluent treatment techniques due to its efficiency and low cost. The literature has shown the importance of Babassu coconut charcoal in the treatment of textile effluents. For the adsorption studies, babassu coconut charcoal modified with citric acid (BCCMod) was used as adsorbent material. The unmodified charcoal was treated with citric acid for 4 h where after the process was washed and filtered to pH 7 and dried for 4 h at

60°C. For the water quality tests, four samples were placed in contact with the MB 1%, three samples were part of the treatment stages of STP and one referring to a pattern of distilled water and MB. For the adsorption tests of the real effluent, 100 mg of BCCMod and 30 ml of MB solution were used. The test with STP effluents showed that after 14 days the sample A4 had a reduction of MB color of 7.20%, while samples A3 and A2 had a reduction of only 2.20%. The adsorption assay showed that the color removal in the effluent was 57.86%, the BCCMod being effective in the removal of color and the MB methodology effective in the study of the water quality of the STP effluents.

KEYWORDS: Methylene blue; STP; Babassu coconut charcoal.

1 INTRODUÇÃO

A água é considerada um bem imprescindível para a vida terrestre. Em diversos setores da sociedade, esse bem é utilizado como parte de processos industriais, nas atividades domésticas, para as necessidades biológicas, sociais e econômicas de modo geral. No entanto, nos últimos anos, devido o crescimento populacional acelerado e a uma elevada demanda industrial e comercial, a contaminação dos sistemas hídricos tem se mostrado um dos problemas mais agravantes de cunho ambiental (Projeto Brasil das águas, 2015; Kunz e Zamora (2002)).

Nesse contexto, não se pode negar a importância das estações de tratamento de esgotos. Tratar adequadamente um esgoto é um dos princípios essenciais para garantir a saúde pública. O descarte inadequado de rejeitos sanitários pode colaborar para a proliferação de diversos tipos de doenças infecciosas, uma vez que esses rejeitos podem facilmente contaminar alimentos, água, o solo, os animais e trazer como consequências vários danos à saúde humana (Biblioteca Didática de Tecnologias Ambientais, (2015)).

Devido uma grande demanda populacional que circulava o campus da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN) no final da década de 70 e a preocupação ambiental de possíveis danos que o rejeito sanitário poderia ocasionar, houve a necessidade da criação de um projeto hidráulico sanitário que acabou por originar a Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) do campus universitário. O objetivo principal da estação é dar uma destinação adequada aos efluentes gerados no campus e consequentemente eliminar as fossas sépticas que causam a contaminação do lençol freático (Estação de Tratamento de Esgoto, (2015)). O sistema adotado pela ETE-UFRN é através da oxidação biológica, na qual os efluentes passam por um tratamento preliminar de remoção de sólidos e seguem para um tratamento secundário composto pelo valo de oxidação, decantação secundária e leito de secagem, sendo finalizado por um tratamento de desinfecção através da cloração da água, onde finalmente a água pode ser levada para o reuso na irrigação das áreas externas do campus (Estação de Tratamento de Esgoto, (2015)).

Os institutos e departamentos de Química da UFRN apresentam dentre seus programas de estudo as disciplinas da área da Química Analítica. Disciplinas como a Química Analítica Aplicada têm como proposta em sua ementa a apresentação e manuseio das técnicas instrumentais, dentre as técnicas se encontra a espectrofotometria da região do UV-vis. Nesse contexto, o experimento da avaliação da água pela técnica do Azul de Metileno (AM) pode ser facilmente empregado nesse programa de ensino uma vez que a oxidação do AM pode ser acompanhada pelo espectrofotômetro na região do visível, assim como a própria investigação visual pode ser utilizada na avaliação da água por alunos do ensino básico de educação na interdisciplinaridade e na inserção desses estudantes na Educação Ambiental como proposto na literatura (Monteiro e Viadana, (2009)).

O AM, corante largamente utilizado no setor têxtil, é classificado como corante catiônico, básico, da classe das fenotiazina que além de ser bastante conhecido por sua atividade como corante citológico, também tem destaque por ser utilizado em diversos sistemas como indicador orgânico redox (Scotti et al., (2006); Leal et al., (2012)). Essa característica de indicador redox vem sendo apresentado na literatura como uma alternativa para a análise dos sistemas hídricos.

Através da oxidação do AM, pode-se avaliar qualitativamente a poluição da água devido à presença de teor orgânico em excesso (Monteiro e Viadana, (2010)). A estrutura química do AM é apresentada na Figura 1.

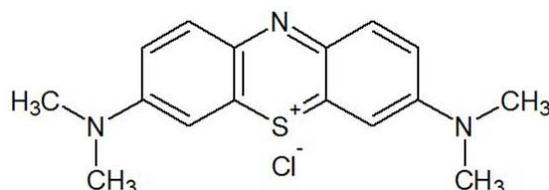


Figura 1: Estrutura química do corante azul de metileno.

Assim, aproveitando o ensejo sobre os efluentes da ETE e a demanda que alguns departamentos de Química têm na elaboração de experimentos para relacionar o conceito teoria-prática, propõe-se utilizar os efluentes de diversas etapas de tratamento da ETE para determinar através da metodologia qualitativa de avaliação da qualidade hídrica através da técnica do AM e avaliar esses resíduos oriundos da ETE. Essa metodologia além de proporcionar o aprendizado próprio requerido pelo componente curricular possibilitará aos estudantes um maior envolvimento com questões ambientais, conscientizando esses jovens para uma problemática tão presente no nosso dia a dia e que por muitas vezes por falta de conhecimento é ignorado por muitas pessoas. Segundo dados da literatura é de suma importância os estudantes dos cursos de Química além de terem uma formação Química se apropriarem de uma formação ambiental fixada em valores e atitudes voltadas para o meio ambiente (Cortes Junior et al., (2009)).

Dessa maneira, a avaliação qualitativa do efluente da ETE produzirá resíduos composto pelo corante AM. A classe dos corantes, por serem materiais sintéticos e de difícil biodegradação pode trazer alguns riscos para a flora e fauna aquática (Djilani et al., (2015)). Por esse motivo, deve-se evitar o descarte indevido desse tipo de material e utilizar metodologias eficientes no tratamento desses rejeitos. Assim, diversas técnicas de tratamento de efluentes contendo corantes são aplicadas e reportadas na literatura. Dentre eles, ganham-se destaque os tratamentos biológicos (Almeida e Corso, (2014)), os processos eletroquímicos (Torres e Gutiérrez, (2010)) e a fotocatalise (Kant et al., (2014)). Contudo, a adsorção mostrou-se uma tecnologia bastante eficaz e economicamente viável para o tratamento de efluentes com corantes, podendo ser utilizado rejeitos agrícolas como material precursor para a produção de carvão e conseqüentemente serem utilizados como material adsorvente (Shi et al., (2010)). Nos últimos anos, a literatura vem apresentado diversos trabalhos que utilizaram materiais oriundos da agricultura no tratamento de efluentes em meio aquoso, dentre eles, cascas de arroz (Luna et al., (2013)), caroço de buriti (Pinto et al., (2012)), endocarpo de noz de macadâmia e semente de goiaba (Rocha et al., (2006)) e do coco de babaçu (Santana et al., (2010); Cruz et al., (2012)).

O babaçu, palmeira presente em vários países da América Latina, apresenta vasta produção no Brasil principalmente nas regiões Amazônica, Mata Atlântica, Cerrado e Caatinga. Essa palmeira possui vasta potencialidade graças à produção do fruto, coco de babaçu. Em meio as diversas finalidades do coco de babaçu, ele é amplamente utilizado para o artesanato, a

produção de farináceas alimentícias, óleos, biodiesel, cosméticos, produtos de limpeza e os rejeitos finais do manufaturamento do babaçu são usados para a queima em fornos e a produção de carvão (Carrazza et al., (2012)).

Baseado nestas concepções, este estudo visa aplicar uma metodologia para avaliar os efluentes da ETE pelo método do AM e tratar o efluente real gerado após o ensaio pela técnica da adsorção utilizando o carvão de coco de babaçu modificado com ácido cítrico.

2 PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiais e métodos

Para os estudos de adsorção, utilizou-se como material adsorvente o carvão de coco de babaçu modificado com ácido cítrico (CCBMod). O carvão de coco de babaçu sem tratamento (CCB) foi adquirido da área comercial do estado do Maranhão, Brasil. A modificação do carvão foi realizada fazendo-se uma preparação preliminar do carvão, onde o mesmo foi triturado, pulverizado e peneirado com uma granulometria da ordem de 100 mesh. Após a etapa preliminar, 6g de carvão foram adicionado a 100 mL de ácido cítrico 1 mol L⁻¹, onde permaneceu sob agitação magnética por 4 horas. Em seguida, o material foi filtrado e lavado com água destilada até a obtenção de um pH próximo a 7 e seco em estufa com circulação e renovação de ar a 60 °C por 4 horas até massa constante. Após o tratamento, o material foi armazenado em embalagens de polipropileno devidamente fechadas.

O adsorbato usado no estudo foi o AM, cujo comprimento de onda analisado foi de 664 nm. Todos os reagentes utilizados nesse estudo foram de grau analítico.

2.2 Método qualitativo para determinar a qualidade dos sistemas hídricos

Para avaliar os efluentes oriundos da Estação de Tratamento de Esgoto ETE-UFRN utilizaram-se quatro beakers com amostras de efluentes. A amostra 1 (A1) corresponde a um padrão de comparação composto por água destilada e AM, a amostra 2 (A2) corresponde ao efluente da água de reuso, ou seja, água após o tratamento da ETE, a amostra 3 (A3) corresponde ao efluente do tanque de decantação e a amostra 4 (A4) corresponde ao efluente do valo de oxidação. O ensaio foi realizado usando 200 mL de cada amostra com 0,32 mL de AM a 1%, cuja nessas condições a concentração das amostras é aproximadamente 16 mg L⁻¹. As amostras foram armazenadas ao abrigo da luz em recipiente fechado, onde foram acompanhadas durante 14 dias via leitura espectrofotométrica (espectrofotômetro modelo UV-1800) para observar a redução da coloração do AM pela ação dos micro-organismos. Após as leituras, as amostras foram armazenadas em um recipiente para o tratamento posterior.

2.3 Tratamento do efluente gerado na determinação da qualidade hídrica da água através da técnica da adsorção

O efluente real armazenado após a avaliação qualitativa do teor orgânico da ETE foi levado para o tratamento de adsorção. A concentração de corante no efluente real foi medido próximo a $10,5 \text{ mg L}^{-1}$ e o pH natural do efluente foi registrado em aproximadamente 7. Desta maneira, o pH desse efluente foi ajustado com NaOH 1 mol L^{-1} para 10. Após o ajuste de pH, o efluente foi tratado suspendendo-se 100 mg de CCBMod em 30 mL , na qual permaneceu em suspensão em uma mesa agitadora a $150 \text{ rpm} \pm 1$ na temperatura ambiente ($25,0 \pm 1,0^\circ \text{ C}$) no intervalo de 0 a 100 minutos. A coleta das amostras foi realizada a cada 10 minutos, onde o material foi levado para separação em uma centrífuga a $3500 \text{ rpm} \pm 1$ por 10 minutos. Após a separação, a solução sobrenadante foi recolhida e levada para análise espectrofotométrica, onde o percentual de remoção do corante foi calculado pela equação 1. Todos os ensaios foram realizados em duplicatas.

$$\%R = \frac{A_i - A_f}{A_i} * 100 \quad (1)$$

Onde %R é o percentual de remoção do AM, A_i e A_f são os valores da absorbância inicial e final respectivamente.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Método qualitativo para determinar a qualidade dos sistemas hídricos

Os dados obtidos para este experimento, apresentados na Figura 2, mostram que o AM começou seu processo de oxidação a partir de 24 h, sendo que a amostra A4 nos quatorze dias de análise apresentou um percentual de diminuição da cor do AM de 7,20 %, enquanto que as amostras A3 e A2 tiveram uma redução na cor de apenas 2,20 %. Com base nos relatos da literatura, essa observação já era esperada uma vez que a amostra A4 possui o maior teor de matéria orgânica, sendo identificada como a amostra mais poluída, enquanto que as demais amostras que já tinham passado por outras etapas do tratamento, mostraram ter um teor de poluição menor (Monteiro e Viadana, (2009)). Esse mecanismo de identificação de amostras poluídas é baseado nas reações de redução promovidas por micro-organismos presentes no efluente. Esses micro-organismos agem removendo o oxigênio da água na decomposição da matéria orgânica e desta maneira o AM é oxidado ao doar elétrons para estas reações. Consequentemente, ocorre uma diminuição na cor do corante, sendo este um indicativo de que a amostra está com um nível de poluição elevado.

Esse experimento mostra-se como uma boa metodologia qualitativa para avaliar a qualidade de águas residuais, rios, lagos, lagoas e estações de tratamento que tenham elevado conteúdo de matéria orgânica, pois além de permitir a análise espectrofotométrica na região do UV-vis como requerido pelas ementas das disciplinas da Química Analítica, promove uma contextualização e um envolvimento dos estudantes com a Educação Ambiental.

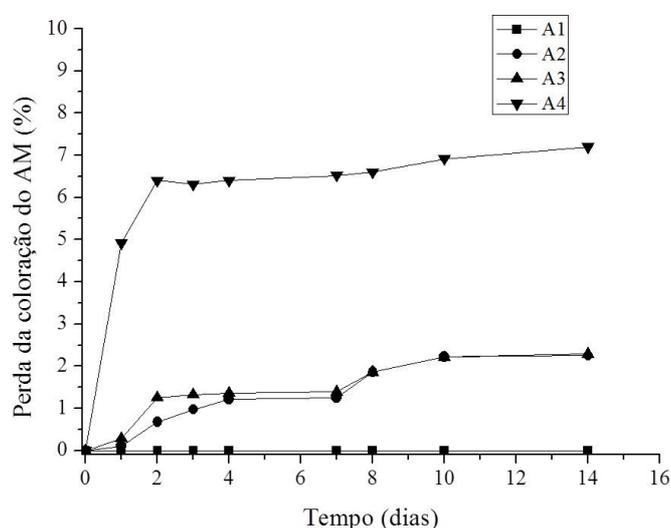


Figura 2: Curvas da perda de coloração do AM em amostras da ETE amostras A1, A2, A3 e A4.

3.2 Tratamento do efluente real

Os ensaios de investigação da qualidade hídrica com AM foi adaptado do roteiro original proposto por Monteiro et al Viadana (2010). No ensaio original, o AM foi utilizado em uma concentração de 1% de corante, no entanto, nos testes de otimização do processo de adsorção percebeu-se que a quantidade adsorvida do AM aumenta com a diminuição da concentração do adsorbato. Portanto, como a concentração inicial do AM não influencia na determinação da qualidade da água (testes realizados previamente), optou-se por utilizar uma concentração inicial de AM na ordem de 16 mg L^{-1} . Após a análise da qualidade da água, a concentração do efluente levado para o tratamento de adsorção foi de $10,5 \text{ mg L}^{-1}$.

Os dados obtidos para o tratamento desse efluente, apresentou um valor médio de percentagem de remoção do AM após a adsorção com o CCBMod de 57,86 %. Esse valor, apesar de ser inferior aos resultados descritos na literatura para materiais da mesma natureza com amostras sintéticas, mostrou-se bastante satisfatório uma vez que se trata de uma amostra real (Brum et al., (2008)). Além disso, o efluente apresentava várias partículas suspensas de lodo oriundas do efluente do valo de oxidação o que lhe dava um aspecto viscoso, podendo assim, essas impurezas competir com as moléculas de AM pelos sítios ativos disponíveis do CCBMod dificultando o processo de adsorção. Na Figura 3 pode-se observar o gráfico que representa o percentual de remoção do AM em CCBMod ao longo do tempo. E na figura 4 pode-se observar as fotografias dos ensaios de adsorção realizados para o efluente real e o AM durante o tempo de análise.

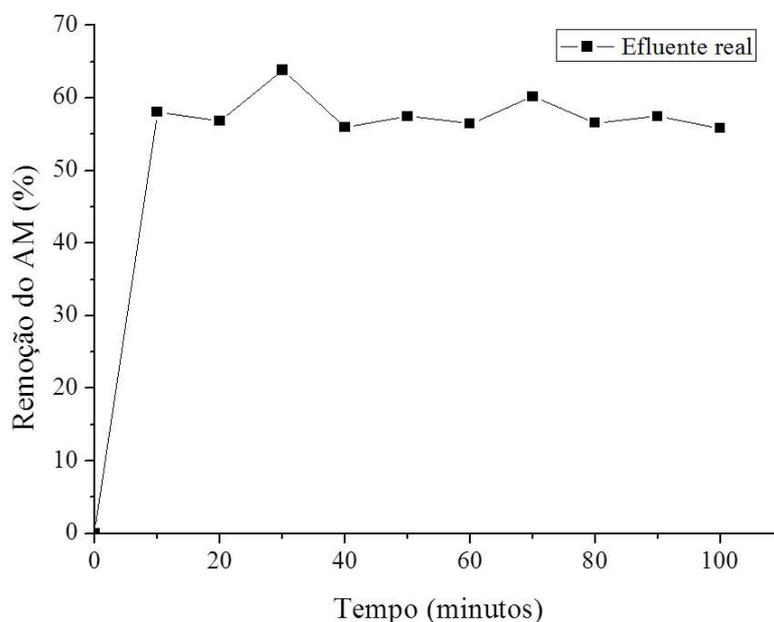


Figura 3: Curva da percentagem de remoção do efluente real pelo CCBMod.

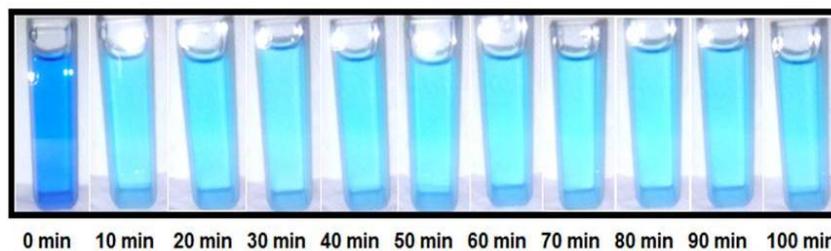


Figura 4: Ensaio de adsorção para o efluente real.

4 CONCLUSÃO

A partir dos dados apresentados neste trabalho pode-se concluir que a técnica do AM para determinar qualitativamente a qualidade de sistemas hídricos mostrou-se bastante eficaz, principalmente do ponto de vista de utilizar a técnica para satisfazer as necessidades das disciplinas que envolvem o uso da técnica espectrofotométrica na região do visível. No teste de qualidade da água pelo método do AM mostrou que a partir de 24 h o AM começa a se oxidar apresentando uma diminuição na coloração. Ao final da análise, após 14 dias, o AM apresentou um decréscimo de coloração de 7,20 % para a amostra A4 e 2,20 % para as amostras A2 e A3. O tratamento do efluente real por adsorção apresentou um percentual de remoção de 57,86 %, mostrando que o CCBMod foi eficiente no tratamento de um efluente real.

5 REFERÊNCIAS

- Almeida, E.J.R. Corso, C.R. (2014). Comparative study of toxicity of azo dye Procion Red MX-5B following biosorption and biodegradation treatments with the fungi *Aspergillus niger* and *Aspergillus terreus*. *Chemosphere*, 112, 317-322.
- BIBLIOTECA DIDÁTICA DE TECNOLOGIAS AMBIENTAIS. Consultado em 10 Setembro, 2015, em URL <http://www.fec.unicamp.br/~bdta/esgoto/importancia.html>.
- Brum, S.S. Bianchi, M.L. Silva, V.L. Gonçalves, M. Guerreiro, M.C. Oliveira, L.C.A. (2008). Preparação e caracterização de carvão ativado produzido a partir de resíduos do beneficiamento do café. *Química Nova*, 31, 1048-1052.
- Carrazza, L.R. Silva, M.L. Ávila, J.C.C.. Manual Tecnológico de Aproveitamento Integral do Fruto do Babaçu. Brasília – DF. Instituto Sociedade, População e Natureza (ISPN). Brasil, 2012. Consultado em 10 Novembro, 2014, em URL http://www.ispn.org.br/arquivos/Mont_babacu006.pdf.
- Cortes Junior, L. P. Corio, P.; Fernandez, C. (2009). As representações sociais de Química ambiental dos alunos iniciantes na graduação em Química. *Química Nova na Escola*, 31(1), 46-54.
- Cruz, E.T.L. Da Silva, G.M. Freitas, R. M. Silva Filho, E.C. Nunes, L.C.C. (2012). Uso do carvão ativo de babaçu na adsorção de Corante para o tratamento de resíduos industriais. *Periódico Tchê Química*, 9(18), 33-40.

- Djilani, C. Zaghoudi, R. Djazi, F. Bouchekima, B. Lallam, A. Modarressi, A. Rogalski, M. (2015). Adsorption of dyes on activated carbon prepared from apricot stones and commercial activated carbon. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 53, 112-121.
- ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTO - ETE. Consultado em 10 Setembro, 2015, em URL <http://www.meioambiente.ufrn.br/ete/?p=33>.
- Kant, S. Pathania, D. Singh, P. Dhiman, P. Kumar, A. (2014). Removal of malachite green and methylene blue by $Fe_{0.01}Ni_{0.01}Zn_{0.98}O$ /polyacrylamide nanocomposite using coupled adsorption and photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 147, 340-352.
- Kunz, A. Zamora, P. P. Moraes, S. G. Durán, N. (2002). Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Química Nova*, 25 (1), 78-82.
- Leal, P. V. B. Gregório, A. M. Otoni, E. Silva, P. R. Krauser, M. O. Holzbach, J. C. (2012). Estudo da adsorção do corante azul de metileno em resíduos de babaçu. *Journal of Biotechnology and Biodiversity*, 3 (4), 166-171.
- Luna, M.D.G. Flores, E.D. Genuino, D.A.D. Futralan, C.M. Wan, M.W. (2013). Adsorption of Eriochrome Black T (EBT) dye using activated carbon prepared from waste rice hulls – Optimization, isotherm and kinetic studies. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44, 646-653.
- Monteiro, A. B. Viadana, A.G. (2009). Análise de poluição da água: a técnica do azul de metileno. In: Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos (SBRH). Anais do XVIII Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos, Campo Grande, Brasil.
- Monteiro, A. B. Viadana, A.G. (2010). A eficácia da E.T.E. de corumbataí avaliada pela técnica do Azul de metileno. *ACTA Geográfica*, 4(8), 101-110.
- Pinto, M.V.S. Silva, D.L. Saraiva, A.C.F. (2012). Obtenção e caracterização de carvão ativado de caroço de buriti (*Mauritia flexuosa* L. f.) para a avaliação do processo de adsorção de cobre (II). *Acta Amazonica*, 42(4), 541-548.
- PROJETO BRASIL DAS ÁGUAS, Consultado em 15 Agosto, 2015, em URL <http://brasildasaguas.com.br/educacional/a-importancia-da-agua>.
- Rocha, W.D. Luz, J.A.M. Lena, J.C. Romero, O.B. (2006). Adsorção de cobre por carvões ativados de endocarpo de noz macadâmia e de semente de goiaba. *Mineração*, 59(4), 409-414.
- Santana, S.A.A. Vieira, A.P. Silva Filho, E.C. Melo, J.C.P.; Airoidi, C. (2010). Immobilization of ethylenesulfide on babassu coconut epicarp and mesocarp for divalent cation sorption. *Journal of Hazardous Materials*, 174, 714-719.
- Scotti, R. Lima, E. C. Benvenuto, E. V. Piatnicki, C. M. S. Dias, S. L. P. Gushikem, Y. Kubota, L. T. (2006). Azul de metileno imobilizado na celulose/ TiO_2 e SiO_2 /TiO_2 : Propriedades eletroquímicas e planejamento fatorial. *Química Nova*, 29 (2), 208-212.
- Torres, M.R. Gutiérrez, M.C. (2010). Colour removal of three reactive dyes by UV light exposure after electrochemical treatment. *Chemical Engineering Journal*, 156, 114-120.

Shi, Q. Zhang, J. Zhang, C. Nie, W. Zhang, B. Zhang, H. (2010). Adsorption of Basic Violet 14 in aqueous solutions using KMnO₄-modified activated carbon. *Journal of Colloid and Interface Science*, 343, 188-193.