



Avaliação de um bioissorvente proveniente do processo de extração do óleo essencial de *Pentacalia desiderabilis* para a remoção de contaminantes: uma alternativa ao carvão ativado.

Lorís El-Kek e Silva¹, Fernanda Siqueira Souza², Rubem Mário Figueiró Vargas³

¹ Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (loris.silva@acad.pucrs.br)

² Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (fernanda.siqsouza@gmail.com)

³ Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (rvargas@pucrs.br)

Resumo

A indústria de extração de óleos essenciais gera, como resíduo sólido, a planta aromática após o processo de extração por arraste a vapor. Esse resíduo pode ser avaliado como um subproduto para outra utilização como, por exemplo, no processo de adsorção para remoção de contaminantes. Neste contexto, o objetivo do presente trabalho foi avaliar o resíduo do processo de extração de *Pentacalia desiderabilis* como bioissorvente para remoção de três contaminantes: o corante azul de metileno, a cafeína e o cromo. Foram avaliados três resíduos gerados a partir de diferentes pressões de extração: 1 bar, 2 bar e 3 bar. Os experimentos de adsorção foram realizados em batelada com soluções de 20 mg L⁻¹ dos contaminantes e variando o pH nos valores de 3, 7 e 11 por 3 horas. A eficiência de remoção dos poluentes em relação aos diferentes bioissorventes avaliados foi quantificada pela diferença das concentrações iniciais e finais obtidas por espectrofotometria. Os dados obtidos neste estudo mostram que os bioissorventes avaliados apresentam potencial para adsorção dos poluentes, obtendo-se como resultado uma eficiência de remoção máxima de 68% para o azul de metileno e de 100% para a cafeína e o cromo. Concluiu-se que o pH e as diferentes pressões utilizadas nas extrações não influenciaram significativamente no processo de adsorção.

Palavras-chave: Resíduo sólido. Bioissorventes. Adsorção. Arraste a vapor.

Área Temática: Tecnologias ambientais.

Evaluation of a biosorbent from the extraction of the essential oil from *Pentacalia desiderabilis* to remove contaminants: an alternative to activated carbon

Abstract

*The extractive industry of essential oils generates as solid residue the aromatic plant after the process of extraction by steam distillation. This residue can be evaluated as a by-product for another use as, for example, in the adsorption process to remove contaminants. In this context, the objective of the present work was to evaluate the residue of the extraction process of *Pentacalia desiderabilis* as a biosorbent for the removal of three contaminants: methylene blue, caffeine and chromium. Three residues generated were obtained from different extraction pressures: 1 bar, 2 bar and 3 bar. The adsorption experiments were performed in batch with solutions of 20 mg L⁻¹ of the contaminants and varying the pH in the values of 3, 7 and 11 for 3 hours. The removal efficiency of the pollutants in relation to the different biosorbents evaluated was quantified by the difference of the initial and final concentrations*



obtained by spectrophotometry. The data obtained in this study show that the evaluated biosorbents present potential for adsorption of pollutants, resulting in a maximum removal efficiency of 68% for methylene blue and 100% for caffeine and chromium. It was concluded that the pH and the different pressures used in the extractions did not significantly influence the adsorption process.

Key words: Solid waste. Biosorbents. Adsorption. Steam distillation.

Theme Area: Environmental technologies.

1 Introdução

As essências naturais de plantas aromáticas aliam o perfume às reconhecidas propriedades antimicrobianas e antioxidantes (FIGUEIREDO; PEDRO; BARROSO, 2014). Serafini, Barros e Azevedo (2001) conceituam os óleos essenciais como sendo o material volátil presente em espécies vegetais e, geralmente, de odor e fragrância característicos. Estes óleos possuem uma vasta possibilidade de aplicações, as quais vão além da indústria de perfumaria e cosméticos, sendo também fonte de matéria-prima na indústria farmacêutica, na de produtos de higiene e limpeza, de alimentos, de tintas e também na agricultura para o controle biológico de doenças e pragas (BIASI & DESCHAMPS, 2009). Mundialmente, o valor econômico das plantas que contêm esta essência é muito expressivo (CUNHA; NOGUEIRA; ROQUE, 2012).

Levando-se em conta, principalmente, o valor comercial do produto e o órgão da planta onde o óleo essencial se concentra, podem ser utilizados diferentes métodos para a extração do mesmo (BIASI & DESCHAMPS, 2009). A operação unitária baseada na diferença de solubilidade de determinados compostos presentes na matéria-prima vegetal em vapor é conhecida como extração por arraste a vapor d'água. Este é o processo mais utilizado na indústria essenciera pela sua simplicidade, seu baixo custo e capacidade de processar grandes quantidades de matéria prima (SERAFINI; BARROS; AZEVEDO, 2001).

Este processo gera como produto o óleo essencial, porém, é de extrema relevância observar que todo processo produtivo gera, além dos produtos, resíduos. Neste caso, a planta aromática, após o processo de extração, é considerada um resíduo sólido. Tradicionalmente, a indústria retorna seus rejeitos sólidos para o solo como nutrientes, entretanto são escassas as informações sobre o potencial impacto gerado por esta ação (BRANDÃO & LIMA, 2002). Neste cenário, a busca por novas alternativas/aplicações mais nobres e sustentáveis para este tipo de resíduo tem grande interesse científico e tecnológico, como por exemplo, utilizá-lo como biossorventes no processo de adsorção de poluentes/contaminantes de diversas matrizes ambientais.

O processo de adsorção se destaca pela eficiência na remoção de diversos compostos com um menor tempo de residência, menor custo operacional e facilidade de operação quando comparado com outras técnicas como, por exemplo, a precipitação química, troca iônica e filtração por membranas (OLIVEIRA, 2013). De acordo com Francischetti (2004), a adsorção pode ser descrita como uma operação unitária que envolve o contato entre uma fase fluida e outra sólida, promovendo a transferência de massa da fase fluida para a superfície do adsorvente, ocorrendo a acumulação de uma substância sobre a superfície da outra. O carvão ativado comercial é o sólido sorvente mais aplicado nestes processos. O uso deste material tem mostrado bons resultados, mas é considerado um tratamento caro (KIELING; MORAES; BREHM, 2009). Segundo Santiago *et al.* (2005) isto ocorre porque os processos de produção industrial de carvão ativado consistem em projetos de alto investimento.



Visto isso, é de extrema importância o estudo de alternativas ao carvão ativado, como o reaproveitamento de resíduos de diferentes processos. Sendo assim, diferentes possibilidades de materiais adsorventes vêm sendo estudados a fim de determinar a sua aplicação. Para serem utilizados, esses insumos, também conhecidos pelo seu baixo custo, devem ter características tais como disponibilidade regional, área superficial elevada, capacidade de sorção, seletividade, fácil regenerabilidade e compatibilidade com o processo. Entre os adsorventes alternativos estão os bioadsorventes, bentonitas e zeólitas (OLIVEIRA, 2013). Cunha (2014) explica que a bioadsorção propõe a utilização de biomassas de origem vegetal e resíduos agroindustriais, se apresentando como uma opção válida economicamente em substituição a adsorção convencional com carvão ativado.

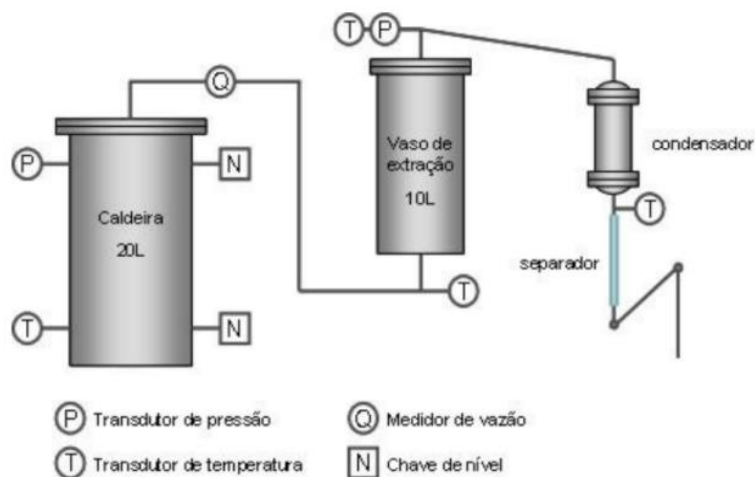
Com o intuito de analisar o potencial de utilização de alguns bioadsorventes, inúmeras pesquisas estão sendo desenvolvidas. Como exemplos, Hassan *et al.* (2017) que utilizou biomassa seca de hastes de planta de *Haloxylon recurvum* (HRS) estudando a remoção de azul de metileno. Já Saha e Orvig (2010) utilizaram bioadsorventes para eliminação de cromo hexavalente de efluentes industriais e municipais. Um estudo da remoção de metais pesados, utilizando como bioadsorventes resíduos agrícolas, foi apresentado por Goulart, Marinho e Souza (2002).

Neste contexto, a crescente preocupação das indústrias em tratar seus efluentes, somada à busca por adsorventes de baixo custo, justifica a proposta deste estudo que visa avaliar a potencialidade de aplicação de um bioadsorvente proveniente da extração do óleo essencial de *Pentacalia desiderabilis* por arraste a vapor na adsorção de azul de metileno, cafeína e cromo.

2 Metodologia

A matéria-prima utilizada na extração do óleo essencial consiste das partes aéreas de *Pentacalia desiderabilis* (Vell.) Cuatrec. O material vegetal foi coletado no Centro de Pesquisa e Conservação da Natureza Pró-Mata (CPCN Pró-Mata), situado no município de São Francisco de Paula, Rio Grande do Sul. As folhas e flores da planta foram colhidas e encaminhadas para o Laboratório de Operações Unitárias (LOPE) localizado na Escola de Engenharia da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Realizou-se o processo extrativo com a unidade piloto de extração por arraste a vapor (Figura 1) em três diferentes pressões absolutas: 1 bar, 2 bar, e 3 bar.

Figura 1 - Apresentação de forma esquemática do processo de extração por arraste a vapor.



Fonte: Oliveira (2015).



De acordo com a Figura 1, o processo de extração por arraste a vapor em escala piloto é dividido em duas etapas. A finalidade da primeira etapa é a geração de vapor saturado na pressão previamente definida através de uma caldeira. Já a segunda etapa tem por objetivo a extração propriamente dita, fundamentada na passagem do vapor de água pelo vaso extrator, que abrange um leito fixo de plantas aromáticas. Devido a uma pressão de vapor mais elevada que a da água, os compostos voláteis são arrastados ao topo do vaso, seguindo em direção ao condensador. No separador, a água e o óleo essencial emulsionados, que constituem o condensado, são separados devido a uma diferença de densidade (STEFFANI, 2003).

O resíduo sólido (planta *P.desiderabilis* após o processo de extração) foi seco em estufa por 72 horas a 35°C (Figura 2) para posteriores testes experimentais visando a avaliação deste resíduo como bioissorvente no processo de adsorção.

Figura 2 – *Pentacalia desiderabilis* seca após o processo de extração por arraste a vapor.



Foram testadas três diferentes pressões no processo de extração por arraste a vapor: 1 bar, 2 bar e 3 bar. Os resíduos avaliados como bioissorventes nesta pesquisa foram denominados de B₁, B₂ e B₃ nas pressões 1, 2 e 3 bar, respectivamente. O estudo dos três resíduos provenientes das três diferentes pressões de operação tem como objetivo avaliar se a pressão do processo extrativo modifica o resíduo gerado e, conseqüentemente, a capacidade de adsorção.

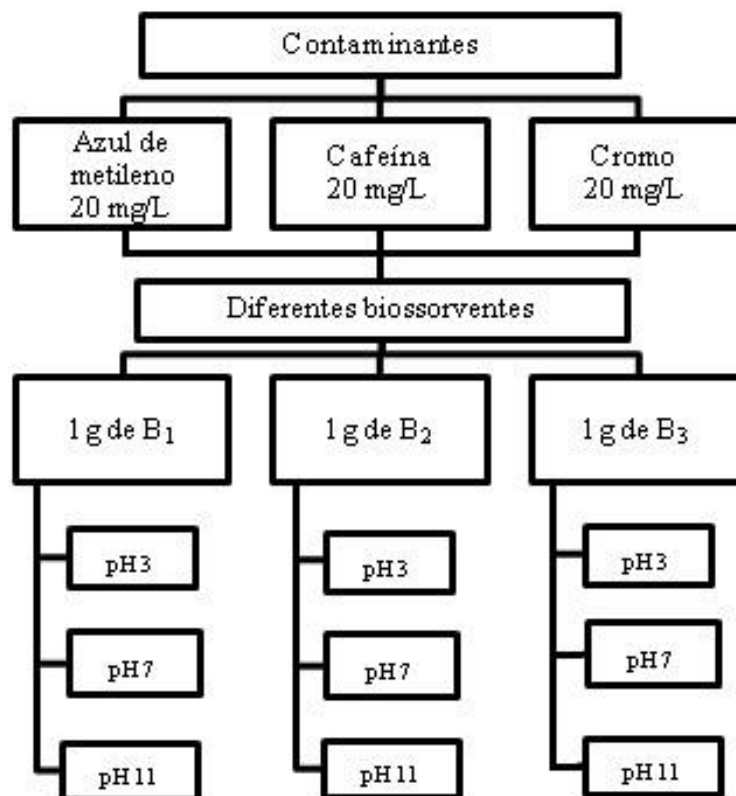
Testou-se a capacidade de adsorção de cada um destes resíduos em adsorver os contaminantes azul de metileno, cafeína e cromo. A escolha destes compostos baseou-se na alta detecção dos mesmos em diversas matrizes ambientais e no grande interesse na pesquisa de técnicas eficazes para eliminar estes compostos do meio ambiente, conforme os trabalhos de Fungaro e Bruno (2009), François *et al.* (2016) e Hayashi (2001).

Os ensaios de adsorção em batelada foram realizados no Laboratório de Separação e Operações Unitárias (LASOP), situado no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. O experimento foi desenvolvido a uma temperatura de 25 ± 2 °C, utilizou-se um Agitador de Wagner (Marconi modelo MA 160BP) com rotação de 8 ± 2 rpm por um período de 3 horas e frascos de vidro borossilicato (Schott) com tampa rosqueada e capacidade de 250 mL.

Inicialmente foram preparadas soluções de 20 mg L⁻¹ de azul de metileno, cafeína e cromo. Avaliou-se a influência do pH na adsorção, variando o mesmo nos valores de 3, 7 e 11 (ajustado com ácido sulfúrico 0,1N ou hidróxido de sódio 0,1N) através de um medidor de pH. A massa de adsorvente em cada frasco foi mantida em 1g. A Figura 3 ilustra os experimentos realizados.



Figura 3 - Esquematização da metodologia aplicada nesta pesquisa.



A eficiência de remoção dos compostos foi avaliada pela diferença das concentrações iniciais e finais de cada composto determinadas em um espectrofotômetro (GENESYS 10S UV/VIS da marca Thermo Scientific). Para a leitura da absorbância final, a solução foi filtrada com o objetivo de retirar os sólidos em suspensão. As absorbâncias foram lidas em comprimento de onda de 665 nm, 273 nm e 540 nm para o azul de metileno, cafeína e cromo, respectivamente. Para o cromo, antes da leitura final, adotou-se a metodologia de análise de calorimetria por uma reação em solução ácida com difenilcarbazida (NBR 13738).

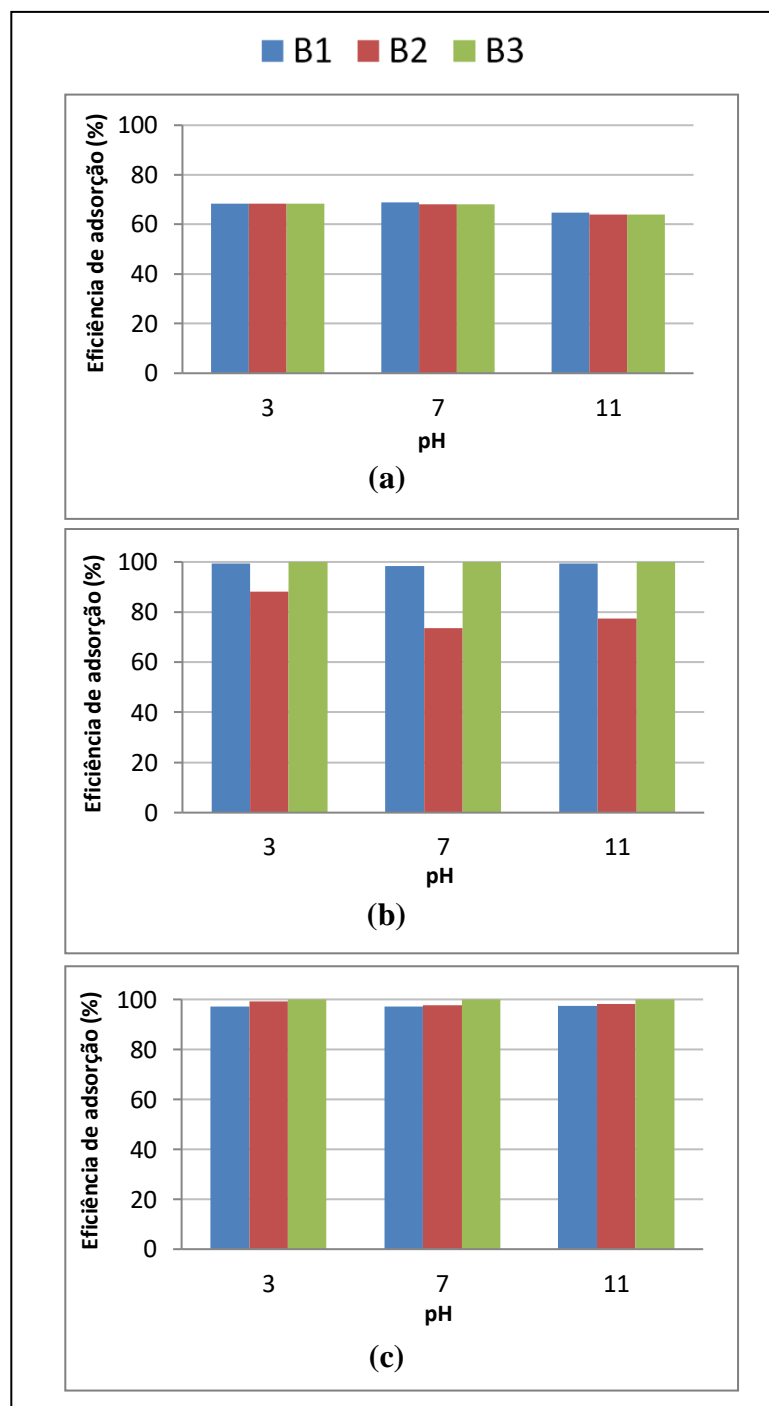
3 Resultados e discussão

Os resultados dos ensaios de pH utilizando, como adsorvente, o resíduo sólido seco proveniente da extração do óleo essencial de *Pentacalia desiderabilis* por arraste a vapor, mostram as condições do processo em que se obtiveram os maiores índices de remoção dos poluentes.

A Figura 4 apresenta o efeito do pH e dos biossorventes B₁, B₂ e B₃ na adsorção do azul de metileno, da cafeína e do cromo.



Figura 4 - Eficiência de adsorção em diferentes pHs e diferentes biossorventes B1, B2 e B3 para: (a) azul de metileno, (b) cafeína e (c) cromo. Parâmetros: 100mL de solução, 20mg L⁻¹, 1g de biossorvente, tempo de adsorção de 30 minutos.



Observa-se pela Figura 4 que os biossorventes avaliados atingiram eficiências de remoção maiores que 60% para os três compostos analisados. Para o corante azul de metileno (Figura 4a) não houve diferença significativa entre os biossorventes e entre os pHs, sendo que a eficiência de remoção atingiu 68%.

Em relação à cafeína (Figura 4b), observa-se uma diferença entre os biossorventes na eficiência de remoção. Os adsorventes B₁ e B₃ atingiram as maiores eficiências, enquanto B₂



mostrou um menor resultado. O pH não apresentou diferença relevante e a eficiência de remoção atingiu o máximo de 100%. São necessários maiores estudos para a identificação do motivo destas diferenças no resultado da cafeína e se estas são significativas.

De acordo com a Figura 4c, o cromo também atingiu a máxima remoção, sendo que a variação do pH e dos bio sorventes não tiveram diferença significativa.

Com base nos resultados apresentados, é possível concluir que o resíduo utilizado como adsorvente no presente estudo foi capaz de adsorver os compostos analisados. Comparando as eficiências atingidas com as encontradas na literatura, pode-se demonstrar que a planta aromática *Pentacalia desiderabilis* possui uma alta capacidade de remoção de contaminantes, sendo um potencial adsorvente alternativo ao carvão ativado comercial para o processo de adsorção. Maiores estudos são necessários para a otimização dos parâmetros do processo como: tempo de residência, massa do adsorvente, concentração inicial do composto e isothermas de adsorção. É perceptível, ao analisar todos os gráficos, que em nenhum dos casos o pH influenciou significativamente na porcentagem de remoção do azul de metileno, da cafeína e do cromo. O pH final de todos os experimentos se diferencia dos seus valores de pH inicial, chegando a um valor médio de 4,7 (ácido).

4 Conclusão

O objetivo deste trabalho foi avaliar um bio sorvente proveniente da extração do óleo essencial de *Pentacalia desiderabilis* por arraste a vapor na adsorção de azul de metileno, cafeína e cromo.

Com base nos resultados de espectrofotometria, foi possível observar a remoção de azul de metileno, cafeína e cromo na adsorção realizada com o bio sorvente. Conclui-se que os adsorventes B₁, B₂ e B₃ não mostraram diferença significativa para o azul de metileno e para o cromo e, sendo assim, pode-se afirmar que o resíduo sólido não se modifica com a mudança de pressão no processo de extração por arraste a vapor. Observou-se também que a variação do pH (ácido, neutro e básico) influenciou significativamente na eficiência de remoção em análise.

Portanto, o resíduo de *Pentacalia desiderabilis* proveniente do processo de extração do óleo essencial por arraste a vapor foi eficiente como bio sorvente no processo de adsorção para o corante azul de metileno, cafeína e cromo. Por ser um resíduo, a sua utilização no processo de adsorção é uma alternativa atrativa, viável e sustentável. Maiores estudos são necessários para se avaliar outros parâmetros que influenciam no processo de adsorção, visto que o presente trabalho apresentou este bio sorvente como um potencial adsorvente alternativo ao carvão ativado comercial.

Referências

BIASI, L.A.; DESCHAMPS, C. **Plantas aromáticas: do cultivo à produção de óleo essencial**. Curitiba: Layer Studio Gráfico e Editora, 160p. 2009.

BRANDÃO, S. L.; LIMA, S. C. pH e condutividade elétrica em solução do solo, em áreas de pinus e cerrado na chapada, em Uberlândia (MG). **Caminhos de geografia (On-line)**, v. 3, n. 6, p. 46-56, 2002.

CUNHA, A.P.; NOGUEIRA, M.T.; ROQUE, O.R. **Plantas aromáticas e óleos essenciais: composição e aplicações**. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 2012.



CUNHA, B.S.dos. **Utilização de biossorventes alternativos na remoção de corantes têxteis**. Trabalho de Conclusão do Curso de Engenharia Ambiental. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, PR, 2014.

FIGUEIREDO, A.C.; PEDRO, L.G.; BARROSO, J.G. Plantas aromáticas e medicinais - óleos essenciais e voláteis. **Revista da APH N.º**, v. 114, p. 30, 2014.

FRANCISCETTI, J. **Remoção de metais pesados em efluentes líquidos através da filtração adsortiva**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2004. 81 p.

FRANÇOIS, L.L. *et al.* Remoção de Cafeína por Adsorção em Carvão Ativado. **Scientia cum Industria**, v. 4, n. 2, p. 64-68, 2016.

FUNGARO, D.A.; BRUNO, M. Utilização de zeólitas sintetizadas a partir de cinza de carvão para remoção de azul de metileno em água. **Orbital the Electronic Journal of Chemistry [Internet]**, v. 1, n. 1, p. 49-63, 2009.

GOULART, C.M.; MARINHO, I.M.L.; SOUZA, M.M.de. **Estudo da remoção de metais pesados utilizando como biossorventes resíduos agrícolas**. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sudeste de Minas Gerais – Campus Barbacena. Barbacena, MG, 2002.

HASSAN, W. *et al.* Potential biosorbent, Haloxylon recurvum plant stems, for the removal of methylene blue dye. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. S1512-S1522, 2017.

OLIVEIRA, F.C.M. **Caracterização dos resíduos industriais gerados no processo de extração de óleos essenciais por arraste a vapor**. Dissertação de Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais – Escola de Engenharia, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2015.

OLIVEIRA, R.F. **Estudo da adsorção de cromo hexavalente em altas concentrações**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2013.

SAHA, B.; ORVIG, C. Biosorbents for hexavalent chromium elimination from industrial and municipal effluents. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 254, n. 23, p. 2959-2972, 2010.

SERAFINI, L.A.; BARROS, N.M.; AZEVEDO, J.L. **Biotechnologia na agricultura e na agroindústria**. Guaíba: Agropecuária, 2001.

STEFFANI, E. **Modelagem matemática do processo de extração supercrítica do óleo essencial de Ho-Sho (*Cinnamomum camphora* Nees & Eberm var. *linaloolifera* Fujita) utilizando CO₂**. Tese de Doutorado em Engenharia Química – Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2003.