



CAPACIDADE ADSORTIVA DO BIOCARVÃO DE RESÍDUO DA ACEROLA (*Malpighia emarginata* D.C) PARA EMPREGO EM TRATAMENTO TERCIÁRIO DE EFLUENTES

DOI: <http://dx.doi.org/10.55449/congea.14.23.IX-003>

Gabriela Regina Rosa Galiassi (*), Elaine de A. Oliveira Coringa, Josias do Espírito Santo Coringa

* Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Mato Grosso, gabigaliassi@gmail.com

RESUMO

A poluição hídrica é uma preocupação global devido à descarga de materiais orgânicos e inorgânicos no meio ambiente, provenientes da industrialização, atividades agrícolas, águas residuais municipais e outras mudanças ambientais. Essa poluição afeta os ecossistemas e representa riscos à saúde humana. Diversas tecnologias são utilizadas para tratar efluentes, sendo a adsorção uma das mais eficazes devido ao baixo custo e alta eficiência. O processo de adsorção é utilizado como tratamento terciário para remover contaminantes orgânicos e inorgânicos de efluentes, podendo ser empregados diversos adsorventes como nanomateriais, argilas, materiais organometálicos, microplásticos, biomassa de resíduos e seus produtos, como o biocarvão. Esta pesquisa empregou o resíduo do processamento da acerola na forma de biomassa seca e biocarvão na remoção de corante azul de metileno em solução aquosa, a fim de avaliar a sua capacidade de adsorção com variação do pH e do tempo de equilíbrio. A partir da biomassa seca do resíduo do processamento do suco da acerola foi produzido o biocarvão, por pirólise lenta em forno mufla com restrição de oxigênio, a 350° C por 5 minutos. O biocarvão e a biomassa foram submetidos aos ensaios de adsorção com solução aquosa de azul de metileno a 6 mg/L, com variação do pH da solução e do tempo de agitação. Ambos os adsorventes mostraram uma eficiência de adsorção do corante de 74,2% e 99,5%, respectivamente, em pH acima de 10 e tempo de equilíbrio de 60 (biomassa) e 40 minutos (biocarvão). Este estudo mostrou que a biomassa e biocarvão produzidos a partir de resíduos do processamento da acerola apresentou resultados satisfatórios na adsorção de corante azul de metileno, indicando que os adsorventes podem ser capazes de remover metais potencialmente tóxicos e corantes catiônicos de efluentes e águas residuárias contaminadas.

PALAVRAS-CHAVE: resíduo agroindustrial, adsorção, corante catiônico.

INTRODUÇÃO

O crescimento da industrialização e urbanização tem levado à descarga não regulamentada de poluentes, impactando tanto as águas superficiais quanto subterrâneas e causando efeitos adversos à saúde humana (embriotoxicidade, mutagenicidade, teratogenicidade e carcinogenicidade) (CRUZ et al., 2015). Dessa forma, é fundamental encontrar tratamentos eficazes para os efluentes contaminados.

Dentre os métodos de tratamento de efluentes encontra-se a adsorção, uma tecnologia eficaz para remover poluentes de efluentes, com baixo custo e alta eficiência (SAHAY et al., 2023). O mecanismo de adsorção envolve interações variadas, como hidrofóbicas, de pontes de hidrogênio, troca iônica, eletrostática, preenchimento de poros e interação π - π . Essas interações são influenciadas pelo pH, tempo de contato, dosagem, área de superfície, tamanho do poro, temperatura, substâncias interferentes e propriedades do adsorvato (PENG et al., 2023).

Diversos adsorventes como nanomateriais, argilas, materiais organometálicos, microplásticos e biomassa de resíduos podem remover poluentes químicos. O uso de adsorventes naturais em remediação de ambientes contaminados por íons metálicos e corantes em solução, entre eles os subprodutos agroindustriais, têm sido investigados especialmente pelo baixo custo e disponibilidade (MO et al., 2018). Os adsorventes à base de resíduos vegetais têm vantagens como serem orgânicos, renováveis, abundantes, de baixo custo, seletivos na adsorção de efluentes e fáceis de regenerar (SAHAY et al., 2023).

Uma alternativa para utilização destes resíduos é o emprego da pirólise para obtenção do biocarvão, com a finalidade de adsorção de corantes e contaminantes (MACHADO, et al., 2018). A pirólise é uma técnica de conversão de energia termoquímica muito utilizada para a produção de produtos sólidos carbonáceos, através da decomposição térmica da biomassa na ausência de oxigênio (SUN, et al., 2009). Nesse processo, a matéria orgânica é aquecida entre 400 a 1000°C, com baixa ou nenhuma presença de oxigênio, e o produto sólido da pirólise (biocarvão) é caracterizado pela grande quantidade de poros que possibilita seu emprego em processos de adsorção de contaminantes, com grande potencial no tratamento de água e de efluentes (SILVA, 2019).

No tratamento de efluentes, o método de adsorção é geralmente um tratamento terciário, utilizado no final de uma sequência de tratamento para remoção de moléculas orgânicas ou inorgânicas, como fenóis, pesticidas, complexos orgânicos sintéticos, metais e corantes (PEREIRA, 2023).

O resíduo de acerola (*Malpighia emarginata* D.C.) é estudado como adsorvente natural para corantes têxteis, metais pesados, óleos e solventes orgânicos (SOUZA et al., 2018). Essa biomassa de resíduos representa até 40% do volume total, e são frequentemente descartados ou subutilizados, tornando crucial uma destinação adequada para evitar problemas ambientais e desperdício de energia, valorizando esses subprodutos (NOGUEIRA, 2020).

Os estudos de adsorção utilizando resíduos agroindustriais promovem uma alternativa sustentável de gerenciamento de resíduos e redução da contaminação da água. Além disso, o conhecimento científico sobre a produção e aplicação desses materiais pode ser ampliado, impulsionando avanços na área de adsorção e possibilitando o desenvolvimento de novos processos de tratamento de efluentes.

OBJETIVO

Este estudo teve por objetivo avaliar a capacidade de adsorção do resíduo do processamento da acerola na forma de biomassa seca e biocarvão na remoção de corante azul de metileno em solução aquosa, em função do pH e do tempo de equilíbrio.

METODOLOGIA

Os frutos de acerola (*Malpighia emarginata* D.C) foram coletados de produtores locais, processados em liquidificador para retirar o suco e polpa, e os resíduos de cascas e sementes obtidos foram lavados com água destilada, secos a 65°C em estufa de circulação de ar até peso constante, posteriormente moído em moinho de bolas e peneirado para obtenção da biomassa seca. O biocarvão foi obtido a partir da biomassa seca, por pirólise lenta em forno mufla com restrição de oxigênio, a 350° C. O rendimento dos resíduos foi calculado pela razão entre a massa inicial antes da secagem (biomassa) e pirólise (biocarvão) e a massa final após o tratamento térmico.

Foi determinado o Ponto de Carga Zero (PCZ) pela adição do adsorvente em solução salina aquosa de NaCl 0,1 mol/L, sob 12 diferentes condições de pH inicial (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12), ajustados com NaOH 0,1 M ou HCl 0,1 M, sob agitação por 24 h a 100 rpm e 25 °C, com leitura do pH final da solução por potenciometria (DEOLIN, 2013).

A capacidade máxima de adsorção (Q_e) foi determinada em ambos os adsorventes (biocarvão e a biomassa) utilizando solução aquosa de azul de metileno 6 mg/L com agitação a 100 rpm e tempo de equilíbrio de 24 horas, sem alteração do pH da solução de corante. A concentração final do corante nas soluções foi determinada por espectrofotometria de absorção no visível a 665 nm, em espectrofotômetro HACH DR/4000 UV-VIS após calibração. A curva analítica padrão foi construída a partir da solução estoque de azul de metileno a 6 mg/L, nas concentrações de 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; e 10 mg/L, com pH igual a 8,00 (NOGUEIRA, 2020).

A capacidade máxima de adsorção foi determinada pela equação 1:

$$Q_e = [(C_i / (C_i - C_f) \times V)] / m \quad \text{equação (1)}$$

Foi também determinada a eficiência da adsorção por meio do cálculo da porcentagem de remoção do corante na solução a partir desses dados:

$$\% \text{ remoção} = [(C_i - C_f) / C_i] \times 100 \quad \text{equação (2)}$$

Q_e = capacidade máxima de adsorção (mg/g).

C_i = concentração inicial de azul de metileno (mg/L);

C_f = concentração final de azul de metileno (mg/L);

m = massa de adsorvente (g);

V = volume da solução (L);

Para avaliar os parâmetros experimentais que influenciam na adsorção, variou-se o pH da solução de azul de metileno e o tempo de equilíbrio, sobre duas respostas: a quantidade de corante adsorvido (Q_e) e a remoção de corante (% remoção), a fim de se obter as condições ótimas de adsorção.

Nos ensaios variando o fator pH, foi utilizada a proporção de 0,1g de adsorvente para 50mL de corante a 100ppm, com tempo fixo de agitação de 60 minutos. Os valores de pH inicial foram previamente ajustados utilizando HCl ou NaOH a 0,1mol/L, para os valores: 2, 4, 6, 7, 8, 10 e 12.

Após o tempo de equilíbrio, as soluções foram filtradas e determinada a quantidade do corante em espectrofotômetro a 665 nm. Para os ensaios com variação do tempo, foi utilizada a proporção de 0,1g de adsorvente para 50mL de corante a 100ppm, com valores de pH inicial da solução de azul de metileno igual a 8, em diferentes tempos de agitação: 5, 20, 40, 60 e 120 minutos, a 150 rpm (NOGUEIRA, 2020).

RESULTADOS

Os resultados das análises das propriedades adsorptivas do biocarvão e a biomassa de resíduos de acerola estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Propriedades adsorptivas da biomassa e biocarvão de resíduos de acerola.

MATERIAL ADSORVENTE	RENDIMENTO (%)	PCZ	Qe (mg/g)	% REMOÇÃO
Biomassa seca	12,14	6,15	0,89	74,20
Biocarvão	40,74	5,86	1,19	99,50

A biomassa teve rendimento de 12,14%, resultado da perda de umidade dos resíduos durante o processo de secagem em estufa. O biocarvão apresentou maior rendimento que a biomassa, devido ao processo de pirólise lenta, na qual são removidos os compostos voláteis (H, N e O) e os gases leves (CO₂, H₂, CO e CH₄) em detrimento do aquecimento e decomposição das moléculas, formando assim, uma massa de carbono fixa de estrutura porosa primária (PEREIRA, 2023).

O ponto de carga zero (PCZ) é definido como o pH da solução em equilíbrio com o material adsorvente no qual a carga elétrica líquida da superfície é nula, e constitui o parâmetro mais importante para a descrição das propriedades adsorptivas dos materiais (RIBEIRO, 2012).

Em faixas de pH da solução (por exemplo, um efluente) abaixo do PCZ a adsorção na superfície do material adsorvente ocorre com espécies de cargas negativas, e em pH acima do PCZ a adsorção é predominantemente de espécies de cargas positivas, como metais pesados e corantes catiônicos. Desta forma, ambos os adsorventes liberam carga negativa na sua superfície para adsorção catiônica acima do pH 6,15 (biomassa) e 5,86 (biocarvão). O PCZ é dado pelo ponto de inflexão do gráfico delta pH (pH final – pH inicial) e o pH inicial das soluções salinas, conforme ilustrado na Figura 1.

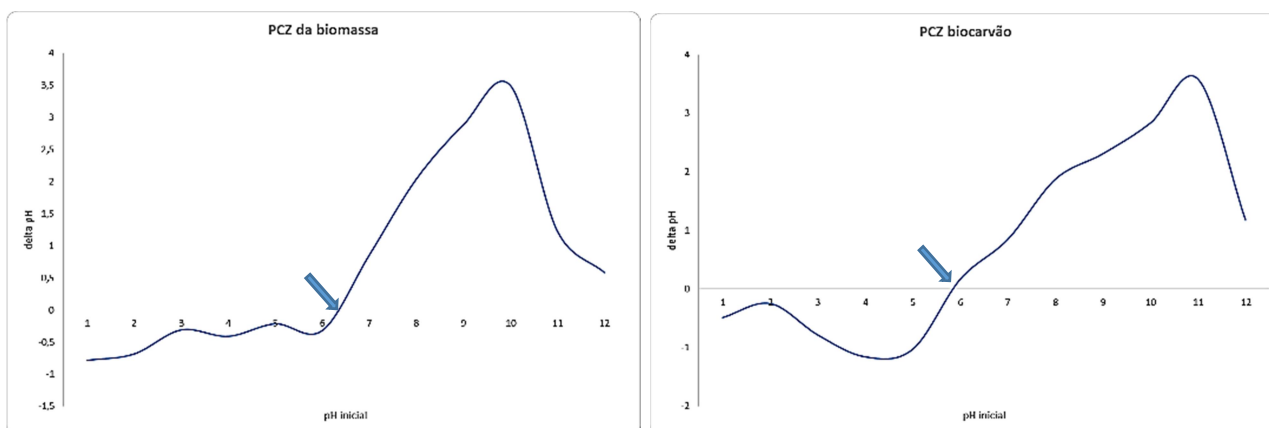


Figura 1: Ponto de carga zero da biomassa e do biocarvão de resíduos de acerola. Fonte: Autores do Trabalho.

A quantidade de corante adsorvida nas condições experimentais foi maior na superfície do biocarvão, conforme os resultados de Qe e % remoção (Tabela 1). Isso comprova o potencial de adsorção de contaminantes por esses subprodutos de resíduos da acerola, podendo serem empregados em tratamento terciário de efluentes em batelada ou fluxo contínuo, especialmente para remoção de corantes e metais potencialmente tóxicos.

Os resultados dos ensaios de adsorção com variação de pH e tempo de equilíbrio estão apresentados na Tabela 2 e 3, respectivamente.

Tabela 2. Ensaios de adsorção da biomassa e biocarvão de resíduos de acerola sob diferentes pH da solução adsorvente.

pH	2	4	6	7	8	10	12
BIOMASSA SECA							
Qe (mg/g)	29,68	45,84	45,66	46,89	45,41	47,49	47,27
% remoção	59,36	91,69	91,31	93,78	90,81	94,97	94,53
BIOCARVÃO							
Qe (mg/g)	23,06	36,40	43,62	41,26	44,31	46,81	48,97
% remoção	46,13	72,80	87,25	82,53	88,62	93,63	97,94

O pH da solução afeta a carga na superfície dos adsorventes assim como influência na ionização de diversos solutos. Mudanças no pH afetam o processo de adsorção através da dissociação dos grupos funcionais presentes na superfície dos sítios ativos do material. Observou-se que o pH ótimo para adsorção de ambos os resíduos é acima de 10, onde obteve maiores valores de Qe e % de remoção, atestando a eficiência do adsorvente nesse pH de solução.

O biocarvão apresentou maior eficiência de adsorção que a biomassa, tendo em vista uma remoção máxima do corante em solução de aproximadamente 98% em pH 12, enquanto que a biomassa mostrou melhor eficiência de adsorção em pH 10, com aproximadamente 95% de remoção do corante em solução.

Em pH próximo e acima do PCZ de ambos adsorventes ($\text{pH} \geq 6,0$), o valor Qe se mantém praticamente estável, com % de remoção acima de 90% (biomassa) e 80% (biocarvão), demonstrando que em pH do efluente acima do PCZ do material, a liberação de cargas negativas de superfície é maior, e a adsorção de compostos catiônicos como o corante azul de metileno é favorecida.

Os ensaios de cinética da adsorção medidos pela variação da concentração do corante em determinados tempos de equilíbrio expressam a taxa de remoção do soluto em função do tempo de residência do adsorvato (corante) na interface do sólido (biomassa ou biocarvão) em solução (Tabela 3). Segundo Schneider (2008), a cinética de adsorção descreve a velocidade com a qual as moléculas do adsorvato são adsorvidas pelo adsorvente, e são necessárias para selecionar as condições necessárias para processos de grande escala de remoção de contaminantes em efluentes.

Tabela 3. Ensaios de adsorção da biomassa e biocarvão de resíduos de acerola sob diferentes tempos de equilíbrio.

Tempo de agitação (minutos)	5	20	40	60	120
BIOMASSA SECA					
Qe (mg/g)	33,70	37,60	39,11	46,08	41,23
% remoção	67,39	75,21	78,21	92,16	82,46
BIOCARVÃO					
Qe (mg/g)	22,06	38,76	40,48	32,30	38,20
% remoção	44,13	77,52	80,96	64,61	76,40

De acordo com os dados acima, observou-se a melhor eficiência de adsorção em 60 minutos para a biomassa e 40 minutos para o biocarvão, indicando que este é o tempo de contato ótimo, que corresponde ao período suficiente para atingir o equilíbrio entre as moléculas do corante azul de metileno e os sítios ativos do adsorvente.

Após esse tempo, a maioria dos sítios ativos no material adsorvente já está ocupada com as moléculas do corante, resultando em uma diminuição da taxa de adsorção adicional. A partir desse ponto, o aumento no tempo de contato não causou um aumento significativo na capacidade de adsorção, conforme a Figura 2.

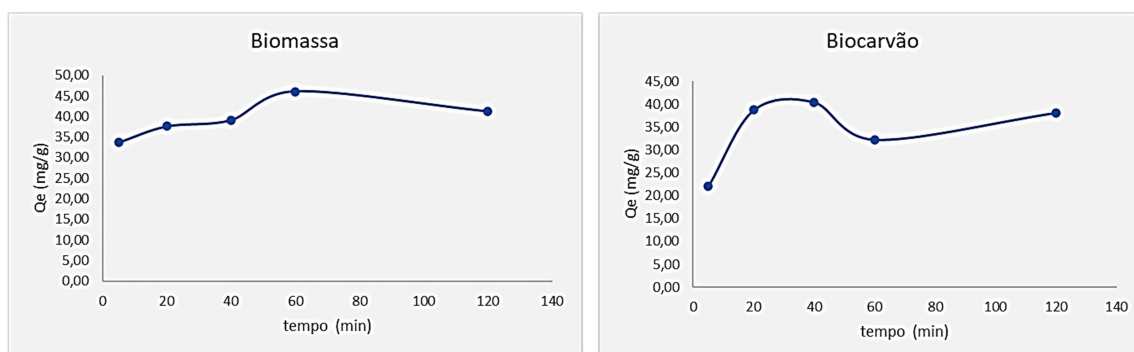


Figura 2: Variação da capacidade máxima de adsorção (Q_e) em função do tempo de equilíbrio, para a biomassa e biocarvão de resíduos de acerola. Fonte: Autores do Trabalho.

CONCLUSÕES

Através deste estudo foi possível explorar o potencial do resíduo de processamento de acerola na produção de adsorventes eficientes para remoção de corantes catiônicos em solução aquosa, proporcionando uma abordagem sustentável no tratamento de contaminantes em efluentes.

O rendimento do biocarvão produzido por pirólise lenta foi maior que o da biomassa, e ambos mostraram uma eficiência de adsorção do corante acima de 70%. Nos ensaios de adsorção com variação de pH, observou-se que a melhor capacidade de adsorção foi no pH acima de 10, com eficiência de adsorção do corante de 74,2% e 99,5% para a biomassa e biocarvão, respectivamente, e tempo de equilíbrio de 60 (biomassa) e 40 minutos (biocarvão).

Desta forma, este estudo mostra que a biomassa e biocarvão produzidos a partir de resíduos do processamento da acerola apresentaram resultados satisfatórios de adsorção de corante catiônico, indicando que os adsorventes podem ser capazes de remover metais potencialmente tóxicos e corantes catiônicos de efluentes e águas residuárias contaminadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Cruz, G. J. F. et al. **A Comparative Study on Activated Carbons Derived from a Broad Range of Agro-industrial Wastes in Removal of Large-Molecular-Size Organic Pollutants in Aqueous Phase.** Water, Air, & Soil Pollution, v. 226, n. 7, 19 jun. 2015.
2. Deolin, M. H. S. et al. **Obtenção do ponto de carga zero de materiais adsorventes.** Anais VIII EPCC - Encontro Internacional de Produção Científica Cesumar. Maringá: CESUMAR, 2013. Disponível em: http://www.cesumar.br/prppge/pesquisa/epcc2013/oit_mostra/Mara_Helen_da%20Silva_De_olin.pdf. Acesso em 16 jun. 2023.
3. Nogueira, G. D. R. **Carbonização hidrotérmica de resíduos de acerola (*Malpighia emarginata* D.C.): estudo de otimização, caracterização do hidrocarvão e aplicação.** Tese de Doutorado - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Engenharia Química. 2020.
4. Peng, L. et al. **A critical review on adsorptive removal of antimony from waters: Adsorbent species, interface behavior and interaction mechanism.** v. 327, p. 138529–138529, 1 mar. 2023.
5. Pereira, P. H. M. S. **Estudos avançados em tratamento térmico da biomassa residual para seu aproveitamento efetivo.** 2023. 85p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Energia) – Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2023.
6. Ribeiro, R. F. L.; Soares, V. C.; Costa, L. M.; Nascentes, C. C. **Efficient removal of Cd²⁺ from aqueous solutions using by-product of biodiesel production.** Journal of Hazardous Materials, v.237, n.238, p.170-179, 2012.
7. Souza, W. D. M. et al. **Heavy metals uptake on *Malpighia emarginata* D.C. seed fiber microparticles: Physicochemical characterization, modeling and application in landfill leachate.** Waste Management, v. 78, p. 356–365, 1 ago. 2018.
8. Sahay, P. et al. **Removal of the emergent pollutants (hormones and antibiotics) from wastewater using different kinds of biosorbent—a review.** Emergent Materials, 18 fev. 2023.
9. Schneider, E. L. **Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado.** 2008. 93p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2008.