

## ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO EM CARVÃO ATIVADO COM KOH DERIVADO DO CAROÇO DA PUPUNHA

Thaina S. Sousa<sup>1</sup>; Edina R. M. L. Mafra<sup>2</sup>; Jefferson B. Bezerra<sup>3</sup>; Tiago M. Souza<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Universidade do Estado do Amapá – Av. Pres. Vargas, 650 - Central, Macapá - AP, 68900-070. Email: [thainasilva.sousa17@gmail.com](mailto:thainasilva.sousa17@gmail.com).

<sup>2</sup> Universidade do Estado do Amapá – Av. Pres. Vargas, 650 - Central, Macapá - AP, 68900-070. Email: [edina.mafra@ueap.edu.br](mailto:edina.mafra@ueap.edu.br).

<sup>3</sup> Universidade do Estado do Amapá – Av. Pres. Vargas, 650 - Central, Macapá - AP, 68900-070. Email: [jefferson.bezerra@ueap.edu.br](mailto:jefferson.bezerra@ueap.edu.br).

<sup>4</sup> Universidade do Estado do Amapá – Av. Pres. Vargas, 650 - Central, Macapá - AP, 68900-070. Email: [tiago.souza@ueap.edu.br](mailto:tiago.souza@ueap.edu.br).

**Palavras-Chave:** biomassa residual amazônica, adsorvente carbonoso, isoterma.

### Introdução

A poluição ambiental é, atualmente, um problema que se agrava com o crescimento industrial, cujas as consequências recaem sobre as questões hídricas (Dos Santos *et al.*, 2019). Indústrias como, a têxtil, alimentar, cosmética e farmacêutica estão liberando anualmente um grande número de poluentes, particularmente corantes, onde, mesmo em pequenas quantidades, pode ter efeitos negativos nos ambientes aquáticos, pois possuem traços de metal pesado em seu componente, como Cd, Cu, Pb, Zn e Co (Ngulube *et al.*, 2017; Zhou *et al.*, 2019; Kadhom *et al.*, 2020; Costa; De Faria; De Sousa, 2021; Sornaly *et al.*, 2024).

Os corantes podem impedir que a luz penetre nos sistemas aquáticos, perturbando a atividade biológica dos organismos fotossintéticos, além de ocasionar sérios problemas de saúde, como alergias, toxicidade aguda, alterações mutagênicas, teratogênicas e cancerígenas (Ahmad *et al.*, 2015; Rehman; Farooq; Mahmud, 2019; Alencar *et al.*, 2020; Ahmad *et al.*, 2021). Há três tipos de corantes classificados com base em suas estruturas nucleares: aniônico, não iônico, e catiônico. O azul de metileno é um exemplo de corantes catiônicos, pertencente a classe dos corantes polimetina, que apresenta amina autocromática em sua composição, e quando oxidado, apresenta um tom azul escuro em decorrência dos grupos auxocromos e cromóforos, no entanto, assim que é reduzido aparenta ser incolor (Ngulube *et al.*, 2017; Barber, 2021; Singha *et al.*, 2021; Alegbe; Uthman, 2024).

Carvões ativados são ótimos adsorventes, devido a sua elevada área superficial e alta microporosidade, o que o leva a oferecer desempenho multifuncional no campo do tratamento de águas residuais. É frequentemente preparado a partir de matérias-primas não renováveis, como por exemplo, coque de petróleo que é um precursor insustentável. Sendo assim, o principal desafio da produção de carvão ativado é encontrar precursores renováveis e de baixo custo (Shahadat *et al.*, 2018; Owda *et al.*, 2021). A este respeito, os resíduos de frutas e vegetais, tais como como cacho vazio de dendê (Somsiripan; Sangwichien, 2023), pele de pitaya (Jawad *et al.*, 2021), casca de amendoim (Mani *et al.*, 2023), têm sido utilizados como precursores para desenvolver carvões ativados de alta qualidade. Muitos processos de ativação físicos e/ou químicos têm tido sucesso para conversão de resíduos de biomassa lignocelulósica em carvão ativado.

A pupunha (*Bactris gasipaes* KUNTH) é uma espécie de clima tropical, pode ser encontrada na América Central, Venezuela, Colômbia, Peru, Bolívia, Equador, Guianas e em toda região amazônica do Brasil (Belniaki, 2020). Ela oferta dois produtos econômicos: a extração do palmito e a comercialização dos seus frutos, sendo estes, muito importantes para a economia local e nacional (Spacki *et al.*, 2021). Seu palmito é mundialmente comercializado e sua exploração no Brasil se deu por ser uma opção de cultivo mais econômico e sustentável, tanto pra agricultura familiar, como para grandes monoculturas. Devido a exploração do seu palmito ser vantajosa economicamente, a pupunha pode ser encontrada nas regiões Sul e Sudeste do país, sendo substituto da palmeira juçara, que após a colheita do palmito, morria (Spacki *et al.*, 2021).

Este estudo teve como objetivo avaliar o potencial do carvão ativado derivado do caroço da pupunha por meio da ativação química com KOH (hidróxido de potássio). A capacidade de adsorção do carvão ativado foi avaliada para o corante Azul de metileno (AM), usando isotermas de adsorção de Langmuir.

### Material e Métodos

A matéria-prima deste estudo foram os caroços da pupunha proveniente de comércios e residências da cidade de Macapá - Amapá. O corante Azul de metileno (AM; PM: 319,86 g/mol, 99% de pureza) fornecido pelo Núcleo de Engenharia de Materiais Sustentáveis (NEMaS) – UEAP e o KOH fornecido pelo Centro de Investigação em Engenharia dos Processos Químicos e dos Produtos da Floresta (CIEPQPF) do Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra.

Os caroços foram selecionados e lavados apenas em água corrente para a retirada de impurezas que estavam presentes na superfície, posteriormente, foram expostas ao sol para a secagem e armazenadas em sacos plásticos. Em seguida, foram secas em estufas por 48h a 60°C, moídas até passar em uma malha de 3 mm, e peneiradas em duas peneiras, de 2mm e 1 mm, respectivamente (Mafra, 2022).

O material precursor passou pelo processo de ativação química com hidróxido de potássio (KOH 1,0 mol/L). Durante o processo, 100 g de massa da biomassa precursora foi mergulhada em 150 ml da solução do agente ativante (proporção 1:3) (massa do precursor/volume de ativante) em frascos Erlenmeyer de 500 ml. Em seguida os frascos foram agitados por 4 h à 150 rpm em uma mesa magnética térmica sob a temperatura de 30 °C. Em seguida, o material passou por processo de filtração e secagem a 60 °C em estufa durante 48 horas (Costa *et al.*, 2021).

A biomassa impregnada quimicamente foi submetida à pirólise em um processo que durou aproximadamente 5 horas. As temperaturas de pirólise adotadas neste trabalho foram de 200 °C a 500 °C e um tempo de residência de 1 hora a cada 100°C, sendo que em 500°C, o tempo de residência foi de 2h, com o objetivo de promover a carbonização mais homogênea possível. O processo de pirolise foi baseado na metodologia de Costa *et al.* (2021).

Para o cálculo do rendimento gravimétrico, foi usada a seguinte Equação (Santos *et al.*, 2023):

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{\text{massa}_{CA}}{\text{massa}_{biomassa}} \times 100$$

Para o processo de neutralização, o carvão ativado com KOH foi mergulhado em água destilada, no qual foi realizada a titulação com uma solução de HCl 1,0 mol/L em frasco Erlenmeyer de 1000 ml. O processo de titulação ocorreu até que o pH alcançasse 6,0. Após este processo de neutralização, o conteúdo do Erlenmeyer foi filtrado e os carvões foram submetidos a um processo de lavagens sucessivas com água destilada até o pH da água na saída ser igual a 7,0 (Mafra, 2022). Em sequência, o carvão ativado lavado foi seco em estufa a 60 °C por 24 horas.

Para o estudo do pH Ponto de Carga Zero (PCZ) do carvão ativado do caroço da pupunha, foi utilizado o método dos 11 pontos, em que consiste 11 pontos de pH utilizados para fazer a análise. Foram então preparadas soluções com pH de 2 a 12, e para isso, utilizada uma solução de NaCl 0,1 mol/L como solução eletrolítica. O pH é ajustado com adição de solução de NaOH 0,5 mol/L e HCl 0,5 mol/L, a depender do pH desejado. Para a medição do pH, foi utilizado um phmetro de bancada do modelo PHS3BW, com precisão de 0,01. Foram utilizados 50 ml de solução para cada ponto de pH, e em cada solução adicionadas 0,5g de amostra, onde manteve-se cada solução sob agitação constante por 24h. Após esse tempo, o pH de cada solução foi medido novamente, com o auxílio do phmetro. Todos os pH's finais foram analisados, e foi feita a média e plotado o gráfico usando o software OriginLab, sendo o PCZ o ponto que passasse pela linha de pH=7 (Mafra, 2022).

As isotermas de adsorção foram obtidas pela imersão de uma amostra de 0,5 g do carvão ativado em 50 mL de soluções de azul de metileno de concentrações entre 10, 25, 50, 100, 200 e 400 mg/L. As misturas foram mantidas em agitação constante na mesa agitadora TermoShaker por 3h, 120 RPM, à temperatura de 30 ± 1°C. A solução foi filtrada e a concentração foi determinada a partir de análises de espectrofotometria de absorção UV-Vis (BEL Photonics, LGS 53), no comprimento de onda de 664 nm (Somsiripam; Sangwichien, 2023).

Para a capacidade de adsorção  $q$  (mg/g), que significa a quantidade de corante que é adsorvido por unidade de massa do adsorvente, vai ser calculada utilizando a Equação 8 (Stoppe *et al.*, 2019).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}$$

$C_0$  (mg/L) concentração inicial do AM,  $C_e$  (mg/L) concentração no equilíbrio de AM,  $V$  (L) volume de adsorbato e  $m$  (g) massa do material adsorvente.

A eficiência de remoção do AM será calculada usando a Equação 9.

$$\text{Eficiência de remoção (\%)} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100$$

## Resultados e Discussão

No total foram feitos 4 lotes de produção de carvão, devido ao tamanho da mufla utilizada, bem como a quantidade muito pequena de biomassa ao final do processo de ativação

química (Tabela 1). No primeiro e segundo lote foi utilizado 50g de biomassa para verificar se haveria um processo de pirolise homogêneo, além de calcular se haveria um bom rendimento para poder ir pra etapa de adsorção. Nos dois primeiros lotes se teve um rendimento médio de 30%, considerando que o processo de produção do CAP total se utilizou 365g de biomassa, rendendo 90,375 g de carvão.

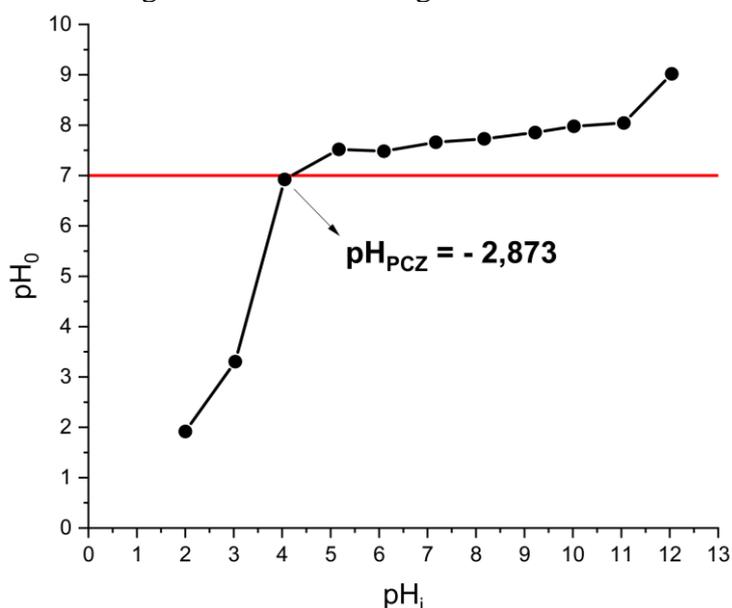
Tabela 1 - Relação de rendimento e perda de massa no processo de produção do CAP.

LOTE	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Rendimento pirolise (%)
1	50	13,909	30,079
2	50	13,399	27,802
3	130	29,888	23,273
4	135	33,159	25,345
<b>Média</b>	91,25	22,58875	26,625

Fonte: Autores (2024).

Com o objetivo de explicar melhor as interações eletrostáticas que ocorrem entre a superfície do carvão ativado do caroço da pupunha e o AM, foi realizada a análise do PCZ, que apresentou um valor igual a -2,873 (Figura 1).

Figura 1 – Ponto de carga zero do CAP.



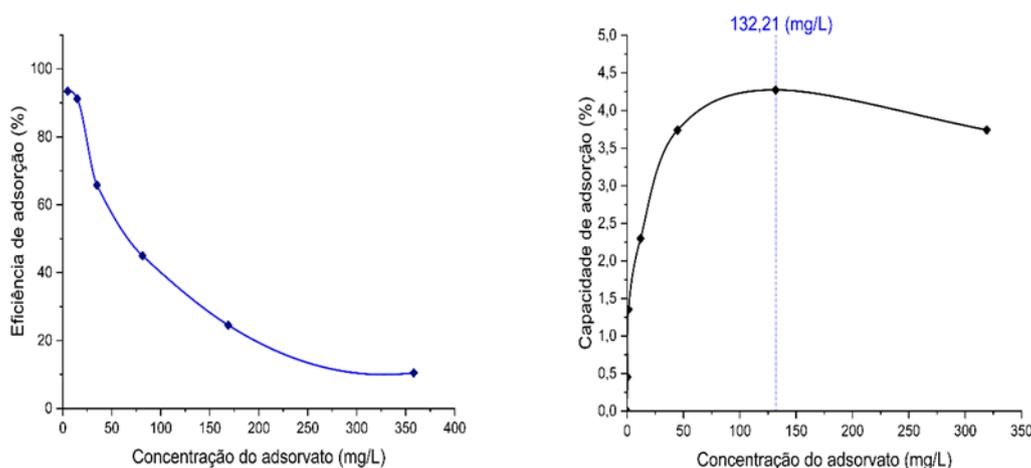
Fonte: Autores (2024).

Desta forma, quando os valores de pH da solução forem maiores que o PCZ, o carvão ativado estará carregado negativamente, o que proporcionará uma adsorção mais efetiva para compostos químicos catiônicos (Nascimento *et al*, 2020; Dalmaz; Özak; 2024).

A curva padrão do azul de metileno foi obtida através da análise em triplicata de cinco pontos nas concentrações 2, 4, 6, 8 e 10 mg/L. A curva gerou a equação  $y = 0,11023x + 0,17202$ , com  $R^2 = 0,97518$ .

As isotermas de adsorção representaram o resultado da interação entre o adsorvente e o adsorbato até o ponto de equilíbrio, com base nisso, a isoterma de adsorção foi construída, como mostra a Figura 2. A isoterma experimental (Figura 2a e 2b) apresentou um comportamento extremamente favorável, indicando que o adsorvente escolhido obteve um ótimo desempenho, e que quanto maior a concentração inicial, maior foi o valor de adsorção máxima obtido. Além disso, observou-se que a remoção do corante foi maior em concentrações mais baixas, atingindo 93,46% para a concentração de 50 mg/L. Esse comportamento era esperado, já que a relação entre os sítios ativos do adsorvente e o adsorbato é maior, enquanto que para concentrações mais altas os sítios ativos são saturados mais rapidamente (Da Silva *et al.*, 2022).

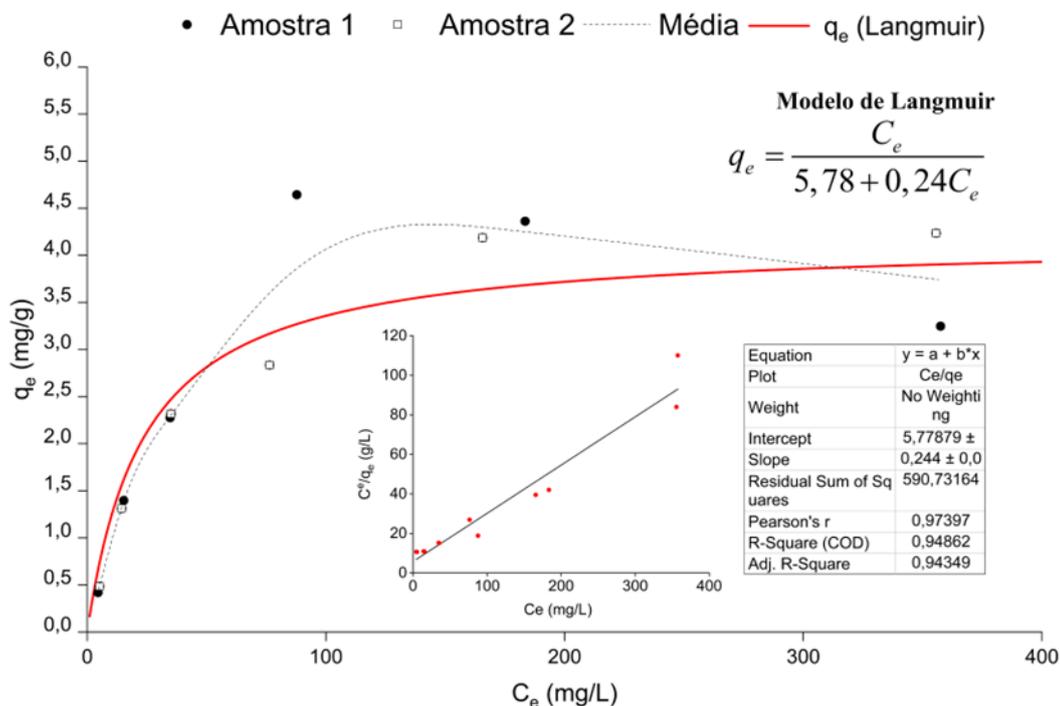
Figura 2 – a) Eficiência de adsorção e b) isoterma de adsorção.



Fonte: Autores (2024).

Aplicando o modelo de isoterma de Langmuir (Figura 3), o carvão ativado se apresentou como um adsorvente eficaz para remoção de AM de soluções aquosas. Para os testes realizados, os valores calculados de  $R_L$  (0,54) apresentaram-se entre  $0 < R_L < 1$ , indicando que a isoterma de adsorção é extremamente favorecida e constata que o modelo de Langmuir se ajusta satisfatoriamente a adsorção do azul de metileno por CAP nas condições usadas.

Figura 3 – Isoterma de adsorção de Langmuir.



Fonte: Autores (2024).

O modelo descreve uma superfície homogênea e adsorção em monocamada do corante. O  $R^2$  foi de 0,94, sendo um valor satisfatório para o carvão ativado da pupunha. A capacidade máxima de adsorção ( $q_m$ ) foi de 4,16 mg/g a 30°C. Jawad *et al.* (2021) produziram carvão ativado de KOH (1:2, m/m) derivado da pele de pitaya e obteve  $q_m$  muito acima em relação ao CAP ( $q_m = 195.2$  mg/g). Somsiripam *et al.* (2023) usando cachos vazios de dendê como precursor, produziu dois tipos de carvão ativado, um com uma ativação de apenas uma vez (KOH1) e outro com ativação de duas vezes (KOH2), e obteve, respectivamente, a capacidade máxima de adsorção de 944.81 e 1123.57 mg/g.

## Conclusões

Os testes de adsorção e produção das isotermas mostrou a capacidade máxima de adsorção ( $q_m$ ) do carvão ativado de caroço de pupunha de 4,16 mg/g, sendo extremamente baixa ao comparar com outros carvões ativados pelo mesmo ativador químico. No entanto, a eficiência de adsorção foi alta, sendo de 97%. E ao plotar o modelo de Langmuir para representar as curvas de equilíbrio de adsorção, a curva se mostrou extremamente favorável a adsorção do azul de metileno pelo carvão ativado da pupunha.

Esses resultados mostraram que o CA obtido a partir do caroço da pupunha, tem um potencial adsorvente para remoção de azul de metileno, contribuindo tanto para o gerenciamento de resíduos contaminados com o corante quanto para o tratamento de soluções aquosas contaminados com AM.

Este estudo também permitiu verificar o potencial do caroço da pupunha em processos de produção de carvão ativado quimicamente, e assim criar uma base de conhecimento para o futuro uso das espécies amazônicas nativas.

## Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer a Universidade do Estado do Amapá, Universidade de Coimbra e Núcleo de Engenharia de Materiais Sustentáveis (NEMaS) – UEAP pelo seu apoio no presente trabalho. Os autores estendem seus agradecimentos a Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação da UEAP pelo financiamento deste trabalho de pesquisa através do Edital de número 014/2024-PROPEPUEAP.

## Referências

- AHMAD, A. et al. Recent advances in new generation dye removal technologies: novel search for approaches to reprocess wastewater. *RSC advances*, v. 5, n. 39, p. 30801–30818, 2015.
- AHMAD, Munir et al. Phytogenic fabrication of ZnO and gold decorated ZnO nanoparticles for photocatalytic degradation of Rhodamine B. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 9, n. 1, p. 104725, 2021.
- ALEGBE, Emmanuel Ohifueme; UTHMAN, Taofik Olatunde. A review of history, properties, classification, applications and challenges of natural and synthetic dyes. *Heliyon*, 2024.
- ALENCAR, L. V. Efficiency method for methylene blue recovery using aqueous two-phase systems based on cholinium-ionic liquids. *Current trends in fashion technology & textile engineering*, v. 6, n. 1, p. 13–20, 2020.
- BARBER, Elizabeth Jane Wayland. *Prehistoric textiles: the development of cloth in the Neolithic and Bronze Ages with special reference to the Aegean*. Princeton University Press, 2021.
- BELNIAKI, A. C. Viabilidade e armazenamento de sementes de pupunha. 2020.
- COSTA, W. J. P.; FARIA, L. J. G. DE; SOUSA, E. M. P. DE. Preparação e caracterização do carvão ativado produzido a partir do endocarpo de Tucumã (*Astrocaryum aculeatum*). *Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais*, v. 12, n. 6, p. 405–410, 2021.
- COSTA, Walber José Pereira; DE FARIA, Lênio José Guerreiro; DE SOUSA, Erika Milene Pinto. Preparação e caracterização do carvão ativado produzido a partir do endocarpo de Tucumã (*Astrocaryum aculeatum*). *Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais*, v. 12, n. 6, p. 405-410, 2021.
- DA SILVA, M. C. F. et al. KOH activated carbons from Brazil nut shell: Preparation, characterization, and their application in phenol adsorption. *Chemical engineering research & design: transactions of the Institution of Chemical Engineers*, v. 187, p. 387–396, 2022.
- DALMAZ, Ashhan; ÖZAK, Sezen SİVRİKAYA. Methylene blue dye efficient removal using activated carbon developed from waste cigarette butts: Adsorption, thermodynamic and kinetics. *Fuel*, v. 372, p. 132151, 2024.
- DOS SANTOS SILVA, Jailson et al. Produção de carvão ativado da casca do babaçu e sua eficiência no tratamento de água para o consumo humano. *Engenharia Florestal: Desafios, Limites e Potencialidade*. Cap.52,p. 656-685. 2019.
- JAWAD, A. H. et al. High surface area and mesoporous activated carbon from KOH-activated dragon fruit peels for methylene blue dye adsorption: Optimization and mechanism study. *Chinese journal of chemical engineering*, v. 32, p. 281–290, 2021.
- KADHOM, M. et al. Removal of dyes by agricultural waste. *Sustainable chemistry and pharmacy*, v. 16, n. 100259, p. 100259, 2020.
- MAFRA, Edina Ruth Mendes Leal. Avaliação de biomassas residuais de frutos amazônicos para obtenção de carvão ativado. 2022. Tese (Doutorado em Biodiversidade e Biotecnologia) – Programa de Pós-Graduação em Biodiversidade e Biotecnologia (Rede BIONORTE), universidade federal do Pará, Belém, 2022.
- MANI, D. et al. Groundnut shell chemically treated with KOH to prepare inexpensive activated carbon: Methylene blue adsorption and equilibrium isotherm studies. *Environmental research*, v. 231, n. 116026, p. 116026, 2023.
- NASCIMENTO, R. F., et al. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. 2020.
- NGULUBE, Tholiso et al. An update on synthetic dyes adsorption onto clay based minerals: A state-of-art review. *Journal of environmental management*, v. 191, p. 35-57, 2017.



OWDA, Medhat E. et al. Enhancement of photocatalytic and biological activities of chitosan/activated carbon incorporated with TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Environmental Science and Pollution Research*, p. 1-13, 2021.

REHMAN, Rabia; FAROOQ, Siddra; MAHMUD, Tariq. Use of agro-waste *Musa acuminata* and *Solanum tuberosum* peels for economical sorptive removal of emerald green dye in ecofriendly way. *Journal of Cleaner Production*, v. 206, p. 819-826, 2019.

SANTOS, Cássio Renato da Glória Pereira et al. Adsorção de tetraciclina em carvão ativado obtido do caroço do açaí (*Euterpe oleracea* M.). 2023.

SHAHADAT, Mohammad et al. Regeneration performance of clay-based adsorbents for the removal of industrial dyes: a review. *RSC advances*, v. 8, n. 43, p. 24571-24587, 2018.

SINGHA, Kunal et al. Harmful environmental effects for textile chemical dyeing practice. In: *Green chemistry for sustainable textiles*. Woodhead Publishing, 2021. p. 153-164.

SOMSIRIPAN, Thotsaporn; SANGWICHEN, Chayanoot. Enhancement of adsorption capacity of Methylene blue, Malachite green, and Rhodamine B onto KOH activated carbon derived from oil palm empty fruit bunches. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 16, n. 12, p. 105270, 2023.

SORNALY, Hafsa Hena et al. The utility of bioremediation approach over physicochemical methods to detoxify dyes discharges from textile effluents: A comprehensive review study. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, v. 39, p. 101538, 2024.

SPACKI, K. D. C., Vieira, T. F., Helm, C. V., de Lima, E. A., Bracht, A., & Peralta, R. M. (2021). *Pupunha (Bactris gasipaes kunth): uma revisão*.

STOPPE, A. C. R. et al. Remoção do Corante Azul de Metileno no Tratamento de Efluentes por Adsorção em Carvão de Coco Verde e Carvão Ativado. In: *CONGRESSO BRASILEIRO DE SISTEMAS PARTICULADOS, ENEMP*. 2019.

ZHOU, Yanbo et al. Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: a review. *Environmental pollution*, v. 252, p. 352-365, 2019.