

## PRODUÇÃO DE HIDROCARVÕES UTILIZANDO RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS E APLICAÇÃO COMO ADSORVENTES

Mariele M. Brito<sup>1</sup>; Luiz Filipe N. Silva<sup>1</sup>; Bruno Vincenzo A. S. Prado<sup>1</sup>; Silmara A. Carvalho<sup>1</sup>; Alexilda O. Souza<sup>1</sup>.

*Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Grupo de Catálise e Química dos Materiais, Centro de Pesquisa em Química - CEPEQ, Campus de Itapetinga, Itapetinga-BA.*

**Palavras-Chave:** Azul de metileno, recursos hídricos, poluentes orgânicos.

### Introdução

A poluição dos recursos hídricos é um problema global associado ao crescimento populacional, a rápida urbanização, bem como à expansão das atividades industriais. Tais fatores geram uma variedade de compostos tóxicos que podem contaminar águas residuais e, quando lançadas em corpos d'água, sem o devido tratamento, promoverá a poluição das águas naturais atingindo rapidamente o lençol freático e até mesmo os rios e reservatórios que abastecem as cidades (HEMMATI et al., 2020).

No tocante ao setor industrial, apesar da existência de leis que exigem que todas as indústrias realizem o tratamento dos seus resíduos, muitas ainda não cumprem e com isso, a descarga de poluentes orgânicos e inorgânicos, tais como pesticidas, fármacos, corantes, metais tóxicos, dentre outros, provenientes de diversos processos, constitui uma das principais causas da poluição de águas residuais (DAI et al., 2019; NATARAJAN et al., 2017).

Dentre os contaminantes orgânicos, os corantes são preocupantes, tanto pela variedade, pelo menos 100.000 corantes diferentes estão disponíveis para uso, quanto pela quantidade, estima-se que 1,6 milhões de toneladas de corante são produzidas anualmente, pois estes são muito utilizados pelas indústrias têxteis, de tintas e pigmentos. Como cerca de 10 a 15% desse total é descartado nos efluentes, os corantes constituem-se numa classe de elevado potencial poluidor das fontes de água. A maioria dos corantes tem elevada toxicidade, causam irritação na pele, problemas respiratórios e alguns tipos são carcinogênicos. Além disso, prejudicam os ecossistemas aquáticos em que são descartados, pois contribuem para o aumento da demanda química de oxigênio desses ambientes (TAN et al., 2015).

Os principais métodos disponíveis para o tratamento de efluentes contendo corantes podem ser classificados em físico, biológico e químico. Entretanto, devido à estrutura não biodegradável de alguns compostos, especialmente os corantes do tipo azo, alguns métodos de tratamento convencionais não são eficientes na remoção desses poluentes em sistemas aquosos. As técnicas de coagulação e floculação promovem elevada produção de lodo ao final do processo, enquanto os processos de oxidação, troca iônica e separação por membranas têm várias desvantagens, como alto custo e elevado consumo de energia, bem como a possibilidade de formação de subprodutos tóxicos (HAMZEZADEH et al., 2020). Por outro lado, o processo de adsorção destaca-se pela elevada eficiência, por gerar baixa quantidade de resíduos e possibilitar a reutilização do adsorvente, sendo, portanto, uma tecnologia limpa (GENG et al. 2018; LEAL et al., 2018).

O mecanismo de adsorção é reconhecido por ser eficiente e econômico para descontaminação de águas. Dentre os sólidos com propriedades adequadas para aplicação como adsorventes, destacam-se os materiais carbonáceos, pois apresentam elevadas áreas superficiais, são porosos, além de apresentarem diversos grupos funcionais na superfície que favorecem as interações adsorvente-adsorvato (KATHERESAN et al., 2018). Esses materiais podem ser facilmente produzidos a partir de biomassas como por exemplo, madeira, hulha, resíduos da agricultura, dentre outras matérias primas. Os carvões ativados são os principais materiais carbonáceos utilizados como adsorventes. No entanto, as opções disponíveis comercialmente apresentam custo elevado o que inviabiliza a aplicação em grande escala o que justifica a busca por novas rotas de síntese, com vistas à obtenção de novos materiais carbonáceos de baixo custo, com propriedades texturais adequadas para aplicação como adsorventes. Nesse contexto, a utilização de resíduos da agroindústria para a produção de carvões ativados, biochars, hidrochars, biocarvões, etc., tem ganhado destaque, uma vez que tais resíduos são gerados em grandes quantidades, apresentam elevado teor de carbono e baixo percentual de compostos inorgânicos (LEWOYEHU et al., 2021).

Diante do exposto, o presente estudo teve como principal objetivo produzir hidrocarvões utilizando resíduos agroindustriais, com vistas à aplicação como adsorventes para remoção do corante azul de metileno em meio aquoso, utilizado como sistema modelo de contaminante, no intuito de contribuir com a sustentabilidade ecológica a partir do desenvolvimento de um processo ambientalmente amigável.

## Material e Métodos

**Coleta e tratamento dos resíduos agroindustriais:** Os resíduos do processamento da goiaba e do cajá foram cedidos por uma agroindústria que produz polpa de frutas localizada na região Sudoeste da Bahia. Após a coleta, foram levados ainda úmidos ao laboratório para lavagem com água e separação manual de fragmentos contendo restos de cascas e polpa. Em seguida foram secos ao sol por 48 h e depois em estufa com circulação de ar a 80° C por 48 h. Após o processo de secagem, os caroços foram peneirados para retirada completa de resíduos da polpa e trituradas em moinho tipo facas com 2 mm de abertura. Os materiais obtidos foram utilizados como matéria prima para produção dos hidrocarvões.

**Produção dos hidrocarvões:** Os materiais foram sintetizados a partir do método de carbonização hidrotérmica (HTC). Nesse processo, 10 g da matéria prima e 100 mL de água deionizada foram misturados obtendo-se uma suspensão que permaneceu sob agitação por 180 min. Em seguida, a suspensão foi transferida para autoclave (Teflon de 100 mL) e mantida em estufa a uma temperatura de 180 °C por 6 horas. Após a HTC, o material foi lavado com alíquotas de 100 mL de água deionizada sucessivas vezes até pH constante, seco em estufa a 100 °C por 24 horas e peneirado. O procedimento descrito foi desenvolvido de forma similar para os dois resíduos selecionados.

**Caracterização dos hidrocarvões:** Os materiais foram caracterizados a partir da determinação do ponto de carga zero (PCZ). Tal parâmetro representa o valor de pH no qual a superfície do material adsorvente possui carga neutra, ou seja, apresenta quantidades iguais de cargas positivas e negativas em sua superfície. A determinação do PCZ para os hidrocarvões seguiu a metodologia denominada “experimento dos 11 pontos” (RZIG et al., 2023).

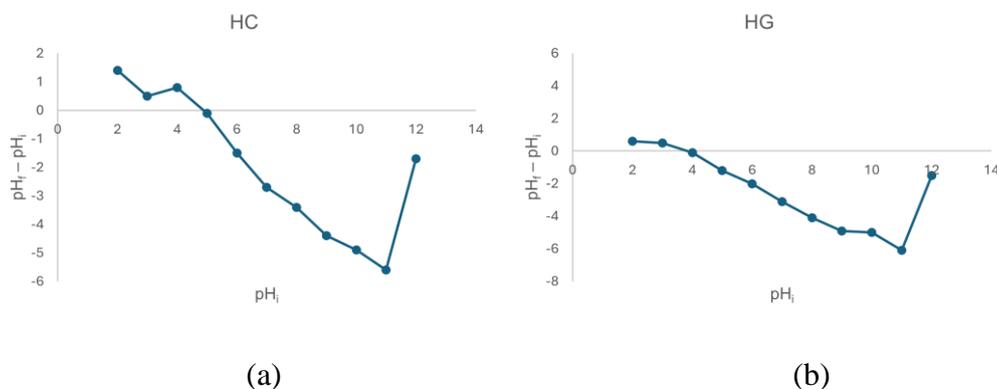
**Aplicação dos hidrocarvões como adsorventes:** Foram realizados estudos variando as massas entre 0,1 g, 0,2 g, 0,3 g, 0,4 g e 0,5 g dos adsorventes produzidos. Conhecendo a melhor massa, o estudo cinético foi realizado com o objetivo de determinar o tempo de equilíbrio, variando-se o tempo de contato entre 5 à 180 min para solução do corante violeta cristal com concentração de  $20 \text{ mg L}^{-1}$ . O estudo cinético foi desenvolvido para a determinação do tempo necessário a alcançar o equilíbrio de adsorção. Aproximadamente 0,3 g da amostra foi adicionada em tubos contendo 10 mL da solução do corante azul de metileno na concentração de  $20 \text{ mg L}^{-1}$ . Os tubos foram colocados sob agitação em triplicata, mantidos em agitação a 30 rpm, em temperatura ambiente, nos períodos de 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 90, 120, e 180 minutos. Em cada intervalo foi realizada a leitura da absorbância em espectrofotômetro (UV/Vis) no comprimento de onda de 665 nm. A equação 1 foi utilizada para quantificar a capacidade de remoção do corante, em que  $C_0$  (Concentração inicial do adsorbato,  $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $C_e$  (Concentração do adsorbato no equilíbrio,  $\text{mg L}^{-1}$ ).

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

## Resultados e Discussão

Os resultados obtidos para o pH no ponto de carga zero (PCZ) estão destacados na Figura 1.

Figura 1. PCZ dos materiais: (a) HC e (b) HG

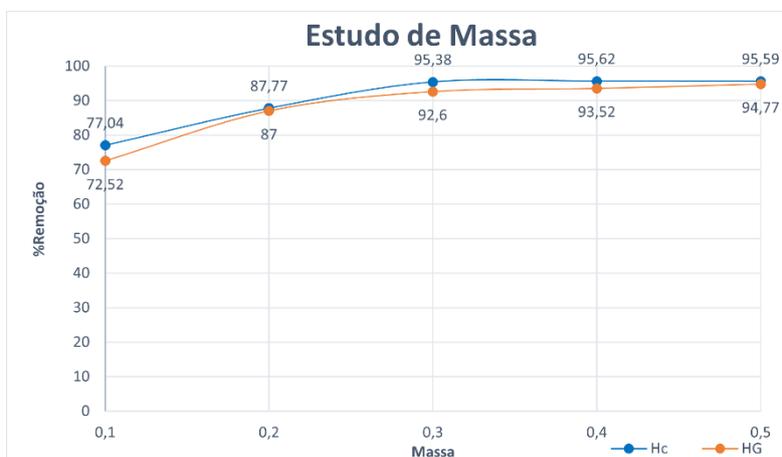


Em soluções com pH inferior ao PCZ, a superfície do material adsorvente apresenta uma maior quantidade de cargas positivas, favorecendo a adsorção de espécies aniônicas. Em soluções com pH superior ao PCZ, a superfície do material adsorvente apresenta uma maior quantidade de cargas negativas, favorecendo a adsorção de espécies catiônicas. Considerando que o azul de metileno é um corante catiônico, o melhor desempenho na remoção desse corante deverá ocorrer em pH superior a 5 para o HC e em pH acima de 4 para o HG. Considerando que a solução do corante, utilizada como sistema modelo de contaminante, apresentou pH natural em torno 6, as superfícies dos hidrocarvões estarão carregadas negativamente favorecendo a remoção do corante catiônico sem necessitar ajustar o pH da solução.

De acordo com os resultados para o estudo de massa apresentados na Figura 2, notou-se comportamento similar para as duas amostras, sendo que o material HC evidenciou taxas de remoção um pouco mais elevadas que a amostra HG em todas as massas estudadas. A partir da massa de 0,3 g observou-se que os sistemas não exibiram grandes variações. Diante disso,

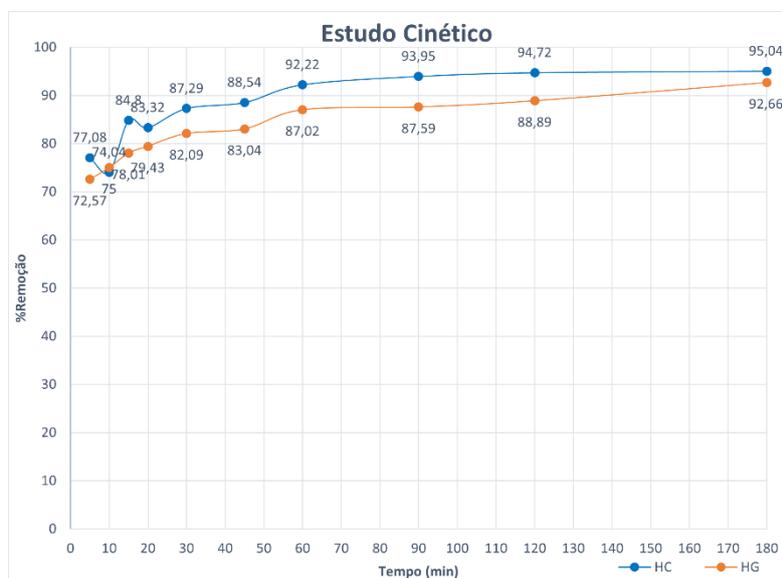
selecionou-se a massa de 0,3 g, com vistas a maior economicidade, bem como para evitar aglomeração dos adsorventes e consequente diminuição das taxas de remoção.

Figura 2. Estudo de massa para as amostras HC e HG



Os resultados obtidos para o estudo cinético, destacados na Figura 3, evidenciaram que a capacidade de adsorção dos hidrocarvões foi tornando-se mais eficiente com o aumento do tempo de contato entre adsorvente e o adsorvato até atingir um equilíbrio entre ambos. Nos primeiros minutos, a quantidade adsorvida foi em torno de 77% e 72% para os materiais HC e HG respectivamente, indicando que existia um número maior de sítios de adsorção disponíveis e que foram rapidamente ocupados pelas moléculas do corante. O sistema começou a entrar em equilíbrio após 90 minutos e, em 180 minutos atingiram em torno de 95% e 93% de remoção.

Figura 3. Estudo cinético para as amostras HC e HG





## Conclusões

Foi possível obter hidrocarvões, com capacidade de remover acima de 90% do corante azul de metileno presente em meio aquoso, utilizando resíduos agroindustriais como matéria prima. Além da eficiência como adsorvente, a produção dos materiais alternativos propostos neste trabalho, favoreceu o reaproveitamento de resíduos, a princípio, sem valor comercial agregado, evitando o acúmulo destes no meio ambiente.

## Agradecimentos

Os autores agradecem à Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia e ao CNPq, CAPES e FAPESB pelo suporte financeiro e bolsas concedidas aos discentes de mestrado e iniciação científica.

## Referências

- DAI, Y. ZHANG, N. XING, C. CUI, Q. SUN, Q. The adsorption, regeneration and engineering applications of biochar for removal organic pollutants: A review. *Chemosphere*, 223, 12-27, 2019.
- GENG, Y. ZHANG, J. ZHOU, J. LE, J. Study on adsorption of methylene blue by a novel composite material of TiO<sub>2</sub> and alum sludge. *The Royal Society of Chemistry*, DOI: 10.1039/c8ra05946b, 2018.
- HAMZEZADEH, A. RASHTBARI, Y. AFSHIN, S. MOROVATI, M. AND VOSOUGHI, M. Application of low-cost material for adsorption of dye from aqueous solution. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, DOI: [10.1080/03067319.2020.1720011](https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1720011), 2020.
- KATHERESAN, V.; KANSEDO, J.; LAU, S. Y. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. *Journal Of Environmental Chemical Engineering*, 6 (4), 4676-4697, 2018.
- LEAL, T.W. LOURENÇO, L.A., SCHEIBE, A.S, SOUZA, S.M.A.G.U, SOUZA, A.A.U., Textile wastewater treatment using low-cost adsorbent aiming the water reuse in dyeing process, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6 (2), 2705-2712, 2018.
- LEWOYEHU, M. Comprehensive Review on Synthesis and Application of Activated Carbon from Agricultural Residues for the Remediation of Venomous Pollutants in Wastewater, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105279, 2021.
- NATARAJAN, S.; BAJAJ, H. C.; TAYADE, R J. Recent advances based on the synergetic effect of adsorption for removal of dyes from waste water using photocatalytic process. *Journal Of Environmental Sciences*, 65, 201-222, 2017.
- RZIG, B.; KOJOK, R.; KHALIFA, E. B.; MAGNACCA, G.; LAHSSINI, T.; HAMROUNI, B.; BELLAKHAL, N.; *Biomass Conv. Bioref.*, [Doi.org/10.1007/s13399-023-03982-8](https://doi.org/10.1007/s13399-023-03982-8)
- TAN, K. B.; VAKILI, M.; HORRI, B. A.; POH, P. E.; ABDULLAH, A. Z.; SALAMATINIA, B. Adsorption of dyes by nanomaterials: Recent developments and adsorption mechanisms. *Separation And Purification Technology*, 150, 229-242, 2015.