

ADSORVENTES ORIUNDOS DA CASCA DA CASTANHA-DO-PARÁ (*BETHOLLETA EXCELSA*) PARA REMOÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS EM FASE AQUOSA

Hudson A. S. Damasceno¹; Brenda T. P. C. Souza¹; Francisco A. O. Carvalho¹.

1 Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Faculdade de Química, Marabá – PA.

Palavras-Chave: Carvão ativado, Compósito, Adsorção.

Introdução

A água desempenha um papel fundamental para a sobrevivência dos seres humanos na terra. No entanto, com o crescimento populacional e das grandes indústrias surgiram diversos problemas, dentre eles, o aumento das contaminações dos cursos d'água. Essa contaminação são consequências dos descartes inapropriados de lixo orgânico, gases, elementos químicos, poluentes, resíduos industriais no meio ambiente (GOMES, 2015). Um dos setores industriais que mais contribuem para essa problemática é a industrial têxtil, mesmo sendo uma das principais fontes econômicas de países emergentes (LUCENA, 2018). No entanto, a contaminação da água causada pela indústria, cujo processo não é controlado devidamente, pois depende do processo de tingimento e da fibra utilizada. Atualmente é motivo de preocupação por parte dos pesquisadores ambientais.

Estima-se que cerca de 20% dos corantes utilizados na fabricação têxtil sejam liberados nos corpos d'água sem tratamento adequado, o que impede a passagem da luz solar e interfere no processo de fotossíntese aquática, resultando em modificações ecológicas e aumento da toxicidade. Nesse contexto, é necessário procurar métodos que sejam eficazes para o tratamento das águas contaminadas. Entre eles a adsorção, que vem demonstrando ser um ótimo método para a remoção de corantes, destacando-se a possibilidade de regeneração dos materiais adsorventes.

Diante disso, o presente trabalho tem como objetivo a síntese de biocarvão a partir do endocarpo da castanha-do-pará (*Betholletia Excelsa*), e a produção de compósitos de quitosana, para remoção de corantes têxteis em fase aquosa.

Material e Métodos

Síntese de carvão ativado do endocarpo da castanha-do-pará

Os resíduos do endocarpo da castanha-do-pará foram coletados na feira Ver-o-Peso na Cidade de Belém-Pa. Após a coleta, as amostras foram sujeitas a seleção e lavagem em água corrente, em seguida, expostas ao sol por quatro dias consecutivos. Para garantir a secagem, levou-se à estufa a 110°C por 24 h. Após isso, com as amostras devidamente limpas, levou-se para o processo de trituração no moinho de facas modelo NL-226/02 (New Lab, Brasil).

Inicialmente, pesou-se 50g da amostra e transferiu-se para um cadinho com as seguintes dimensões: 15 cm de comprimento, 8 cm de diâmetro e paredes de 1cm de espessuras, nas quais foram a carbonizada um forno mufla da marca MAGNUS a 500 °C por 2 h com uma taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹. O mesmo processo foi realizado na temperatura de 800 °C. Em seguida, os materiais foram classificados em uma peneira de granulometria de 325 mesh do tipo Tyler (Bertel, Brasil).

O rendimento foi calculado a partir das equações (1) e (2) respectivamente, dado que (RCA) sendo o rendimento do carvão ativado e (RMV) rendimento de materiais voláteis do carvão.

$$RCA(\%) = \frac{MCA}{MSC} \times 100 \quad (1)$$

$$RMV(\%) = 100 - RCA \quad (2)$$

onde as siglas representam a massa do carvão ativado (MCA) e a massa da amostra antes da carbonização (MSC).

Preparação do compósito de quitosana

O preparo dos compósitos seguiu a metodologia de Quesada et. al. (2020). Foram preparados compósitos em duas composições diferentes, 1:5 e 2:5 g de quitosana/biocarvão. A quitosana apresenta baixa estabilidade em águas residuais ácidas, utilizou-se glutaraldeído como agente reticulante para estabilizar o biopolímero, formando ligações entre as cadeias de quitosana (JÓZWIAK et al., 2017), nas concentrações de 5% e 2,5% em etanol (pureza de 98,99%) para as respectivas massas de 1g e 2g de quitosana. Posteriormente as esferas foram filtradas, lavadas e secas em estufa a 100°C.

Efeitos da dosagem e do pH no carvão não modificado

Foram preparadas soluções estoque padrão dos corantes Laranja Reativo 16 (RL-16) e azul de toluidina (Tb), cuja concentrações são de 1170 mg·L⁻¹ e 1000 mg·L⁻¹, respectivamente. Em seguida, foram preparadas soluções na concentração de 234 mg·L⁻¹ e volume de 100 mL e transferidas para Erlenmeyer de 125 mL, nas quais foram adicionados 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, e 1,0g de biocarvão em cada frasco. Posteriormente, as amostras foram agitadas a 200 rpm por 200 min a 25°C, seguida de centrifugação a 3000 rpm para separar o sobrenadante. A quantificação dos corantes foi feita por espectroscopia no UV-VIS a partir da leitura no máximo de absorção de cada corante.

Os ensaios do efeito do pH na adsorção dos materiais seguiu a mesma metodologia anterior. Outrossim, o grau de remoção dos compósitos, para as soluções de corante foram comparados com o carvão comercial em pó, da marca êxodo científica, CAS: [7440-440] nas mesmas condições do estudo de pH.

Resultados e Discussão

Resultado dos ensaios da carbonização do endocarpo da castanha-do-pará

A Tabela 1 mostra os rendimentos dos biocarvões das carbonizações a 500°C (CA-500) e 800°C (CA-800).

Tabela 1 – Efeitos da temperatura no processo de calcinação por 2h dos carvões CA-500 e CA-800 obtidos a partir de 50g do endocarpo da castanha-do-pará.

Amostras	M _f (g)	RCA %	RMV %
CA-500	22,53	45,06	54,94
CA-800	11,95	23,99	76,01

Observa-se que o CA-500 apresentou um rendimento superior ao CA-800, uma vez que o aumento da temperatura promove a perda de massa por meio da formação de voláteis (vapor de água e CO₂). Entretanto, temperaturas mais elevadas tendem a promover melhoras as

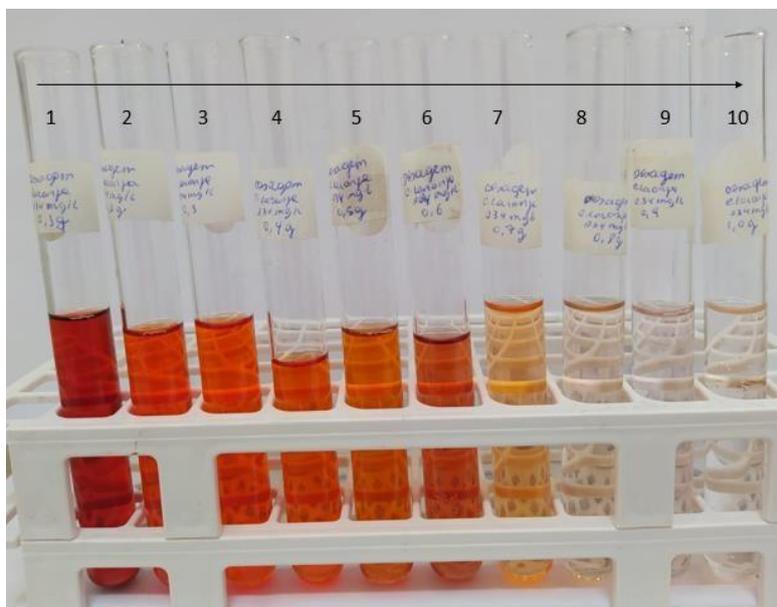
propriedades estruturais do carvão ativado, como a área superficial e o tamanho dos poros, além de reduzir o tamanho do sólido, o que favorece uma maior porcentagem de carbono fixo.

O rendimento de 23,99% obtido para o CA-800 corrobora aos resultados de com estudos anteriores, como o de Bonelli et al. (2001) e Mello et al. (2015), obteve um rendimento de 28,18% utilizando resíduos da castanha-do-pará, com ativação térmica a 800°C por 2 horas. Assim, os ensaios de adsorção foram realizados com o carvão ativado a 800°C, classificado a 325 mesh, denominado CA-800³²⁵, por ter uma maior eficiência adsortiva.

Efeito da dosagem de massa do CA-800³²⁵ na adsorção do RL-16

A Figura 1 mostra a interação do CA-800³²⁵ como o corante RL-16 na faixa de 1 a 10g·L⁻¹ de adsorvente.

Figura 1 – Ensaio de dosagem do CA-800³²⁵ na faixa de 0,1 a 1,0g na presença do adsorvato RL-16 na concentração de 234 mg·L⁻¹, pH 6,5 a 200 rpm a 25°C e tempo de contato de 200 min.

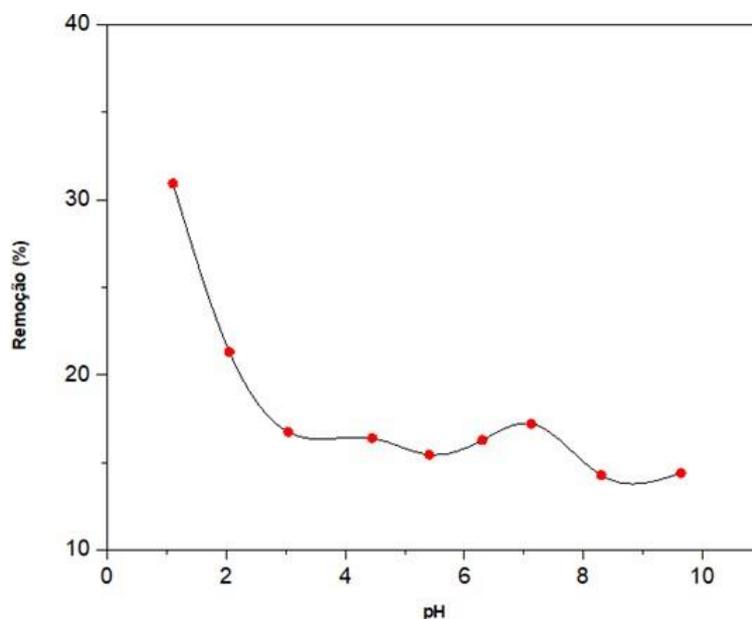


A Figura 1 mostra que a remoção do corante torna-se significativa a partir de 7 g·L⁻¹. De acordo com Camara (2014), para que o processo de adsorção seja eficaz, é essencial que haja uma boa interação entre o adsorvente e o adsorvato. Lopes (2020) investigou a remoção de corantes utilizando carvão ativado oriundo do endocarpo da castanha-do-pará, obtendo bons resultados utilizando apenas 0,5 g de adsorvente em 100 mL de solução de corante amarelo ácido 17. Carvalho (2010) também estudou a remoção do RL-16, utilizando 0,3 g de cinzas leves de carvão ativado, conseguindo uma remoção de 80 % em uma solução de 17 mg·L⁻¹ de RL-16. Já Silveira (2013) reporta que pequenas quantidades de adsorvente resultam em uma baixa adsorção, enquanto o excesso pode ser um desperdício.

Estudo da capacidade de adsorção do CA-800³²⁵ em função do pH na solução de corante RL-16

Na Figura 2 mostra a interação do RL-16 com o CA-800³²⁵, em função do pH na faixa de 1,0 a 9,0, com a concentração de 234mg·L⁻¹, a 200 rpm por 200 min a 25°C.

Figura 2 - Efeito do pH na remoção do corante RL-16 na concentração de $234 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ otimizado nas condições de 200 rpm por 200 min. a 25°C .

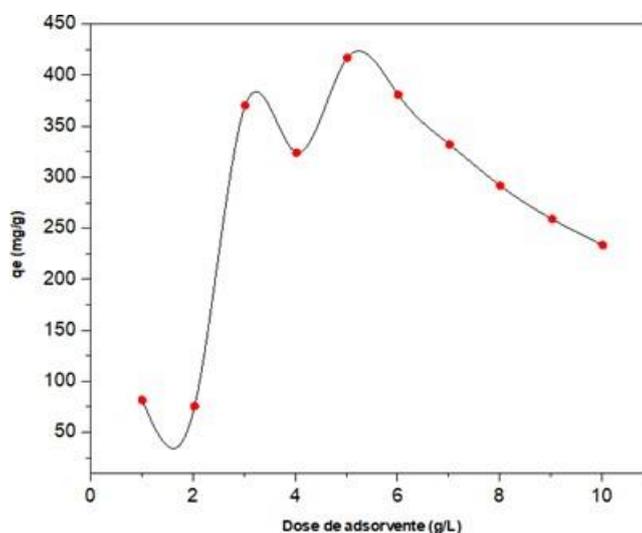


Os dados mostram uma baixa eficiência na remoção desta molécula de efluentes aquosos no meio neutro e alcalino, enquanto a acidificação do meio promove o aumento da remoção (Figura 2). O percentual máximo de remoção do RL-16 é observado para o pH 1,0, que é de 35%. Estudos na literatura como (CALVETE, 2010; PANDISELVI; THAMBIDURAY, 2013; SILVA, 2017) alcançaram índices superiores quando comparado ao presente estudo. De acordo com Maurya et al. (2006), a interação adsorvente e a molécula do corante, resulta em uma combinação de cargas entre a molécula e o adsorvente, no qual o meio ácido torna a superfície do adsorvente protonando, favorecendo a interação com o RL-16 que é um corante aniônico.

Efeito da dosagem de massa do CA-800³²⁵ na adsorção do corante Tb

O efeito da dosagem do CA-800³²⁵, na adsorção do corante Tb é mostrado na Figura 3.

Figura 3 - Efeito da dosagem de massa na adsorção do corante RL-16 no CA-800³²⁵ concentração de $234 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 200 rpm em pH 4 a 25°C por 200 min.

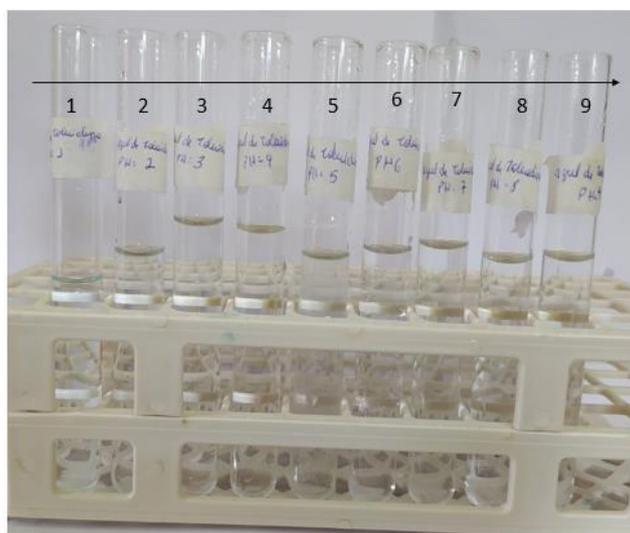


Os resultados mostram que o aumento da dosagem de adsorvente promovem um aumento da capacidade adsorptiva até $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, e massas superiores refletem num declínio de q_e de 420 para $220 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Na literatura, Bretanha et al. (2016), obteve uma remoção inferior usando a concentração de $4 \text{ g}\cdot 500\text{mL}^{-1}$ do adsorvente, para biocarvão obtido da casca do caqui. Assim, os ensaios subsequentes foram realizados na dosagem de $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Estudo da capacidade de adsorção do CA-800³²⁵ em função do pH na solução de corante Tb

A Figura 4 mostra os resultados usando $0,4 \text{ g}$ do adsorvente CA-800³²⁵ na remoção do corante Tb, em função do pH.

Figura 6 - Efeito do pH na faixa de 1 a 9 para a remoção do corante Tb na concentração de $234\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ otimizado nas condições de 200 rpm por 200 min. a 25°C



É possível observar que a remoção foi superior à 99,5 % em toda a faixa de pH estudada, na faixa de pH 1 a 9, indicando que o material é adequado para a remoção deste contaminante. Além disso, a remoção do Tb utilizando o CA-800³²⁵ como adsorvente, não sofre influência significativa do pH do meio. Comparando com os resultados de Barbosa (2015) no qual realizou um estudo com carvão ativado, avaliando a porcentagem de remoção no pH da faixa 3,0 a 7,0 em solução aquosa com o corante azul de metileno, no qual sua estrutura se assemelha ao Tb, observou que não houve influência desse parâmetro na adsorção do corante azul de metileno.

Resultado dos ensaios de adsorção dos compósitos CA com 1 e 2g de quitosana na remoção do corante Tb

A remoção do corante Tb utilizando diferentes adsorventes, incluindo o carvão ativado (CA) com quitosana (CA/Q1g e CA/Q2g), CAC (carvão comercial) e CA-800³²⁵. A Tabela 2 apresenta os dados de remoção na presença de $0,4 \text{ g}$ de cada adsorvente em contato com a solução aquosa de corante Tb ($234\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), nas condições padronizadas de 200 rpm, 200 min a 25°C .

Tabela 2 – Parâmetros de adsorção para o corante Tb utilizando os adsorventes: CAC, CA-800³²⁵, CA/Q1g e CA/Q2g a 200 rpm/200min a 25 °C

Adsorvente	Quant. Adsorvida (mg L ⁻¹)	Conc. Final (mg L ⁻¹)	Remoção (%)
CAC	233,6	0,34	99,8
CA-800 ³²⁵	233,7	0,28	99,9
CA/Q1g	45,7	188,3	19,5
CA/Q2g	5,5	228,4	2,4

A Tabela 2 mostra que o CA-800³²⁵ atingiu uma eficiência significativa, quando comparado ao CAC. No entanto, o CAC, apesar da sua eficiência na remoção, grande parte é proveniente de fontes não renováveis, enquanto o CA obtido de resíduos da castanheira é economicamente viável e sustentável. Já os compósitos de CA/Q1g e CA/Q2g, apresentaram uma baixa capacidade adsorvente para o corante Tb, com remoção de 19,5% e 2,4, respectivamente. Segundo estudos de Yan et al. (2013) mostram que essa redução não indica ausência de interação entre adsorvente e adsorvato, mas pode estar relacionada à combinação específica dos materiais, que apresentou resultados eficientes quando combinado com a quitosana na remoção do corante azul de metileno. Assim como Tb, esta redução pode estar relacionada com a pouca efetividade do CA-800³²⁵ com a quitosana, o que pode ter aumentado a densidade do material e reduzindo sua área superficial, limitando sua capacidade de adsorção.

Conclusões

Os estudos mostraram que o CA-800³²⁵ apresentou índices de rendimento e de materiais voláteis comparáveis aos encontrados na literatura. Apesar de não ser eficaz na remoção do corante laranja reativo 16, o CA-800³²⁵ apresentou alta capacidade adsorvente para a remoção do azul de toluidina (Tb), com uma capacidade máxima de 420 mg·g⁻¹ e 99 % de remoção, similar ao carvão comercial. O CA-800³²⁵ também mostrou alta estabilidade em função do pH, mantendo sua alta eficiência na remoção do Tb. Esses resultados indicam que o CA-800³²⁵ é altamente viável para aplicações em amostras reais contaminadas com Tb.

Por outro lado, os compósitos de quitosana apresentaram baixa eficiência de remoção para ambos os corantes, sugerindo uma interação inadequada entre os materiais adsorventes. A adição de quitosana pode ter reduzido a área superficial do CA-800³²⁵, diminuindo sua capacidade de adsorção. Assim, o carvão ativado na sua forma pura, oriundo da castanha-do-pará, se mostra mais viável, tanto em termos de custo quanto de eficiência, além de ser uma alternativa sustentável para o reaproveitamento de resíduos orgânicos.

Agradecimentos

Agradecimentos a CNPq e CAPES pela concessão da bolsa e pela disponibilidade de recursos.

Referências

Barbosa, T. M. **Avaliação comparativa de tratamentos térmicos e químicos na preparação de carvão ativado a partir de torta prensada de *Raphanus sativus* para remoção de azul de metileno.** 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2015.

Bonelli, P. R.; Della Rocca, E. G.; Gerella, A. L.; Cukierma, A. L. E. Effect of pyrolysis temperature on composition, surface properties and thermal degradation rates of **Brazil Nut shells**. *Bioresource Technology*, v. 76, p. 15-22, jan. 2001. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(00\)00085-7](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(00)00085-7)

Bretanha, M. S.; Dotto, G. L.; Vaghetti, J. C. P.; Dias, S. LP.; Lima, E. C.; Pavan, F. A. Giombo persimmon seed (GPS) an alternative adsorbent for the removal of Toluidine Blue dye from aqueous solutions, **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 58, p. 28474-28485, maio. 2016. <https://doi.org/10.1080/19443994.2016.1179223>

Calvete, T.; Lima, E.C.; Cardoso, N.F.; Vaghetti, J.C.P.; Dias, S.L.P.; Pavan, F.A. Application of carbon adsorbents prepared from Brazilian-pine fruit shell for the removal of reactive orange 16 from aqueous solution: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. **Journal of Environmental Management**, v.91, n.8, p.1695-1706, ago. 2010. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.03.013>

Camara, Á. S. Adsorção de cromo (VI) em leito fixo utilizando partículas de areia recobertas com quitosana. 2014. **Dissertação (Mestrado em Química)** - Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2014.

Carvalho, T. E. D.; Fungaro, D. A.; Izidoro, J. C. Adsorção do corante reativo laranja 16 de soluções aquosas por zeólita sintética. **Química Nova**, v. 33, n. 2, p. 358-363, jul/jan. 2010.

Gomes, J. N. Estudo de adsorção de corantes por meio do carvão ativado de osso de boi. 2015. **Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Licenciatura em Química)** – Instituto Federal Goiás, Anápolis, 2015.

Józwuak, T.; Filipkowska, U.; Szymczyk, P.; Rodziewick, J.; Mielcarek, A. Effect of ionic and covalent crosslinking agents on properties of chitosan beads and sorption effectiveness of Reactive Black 5 dye. **Reactive and Functional Polymers**, v. 114, p. 58-74, maio. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2017.03.007>.

Lopes, D. O. Estudos de Adsorção do Corante Amarelo ácido 17 usando Carvão Ativado obtido do cacho do açaí e da casca da castanha-do-pará. 2020. **Dissertação (Mestrado Acadêmico em Química)** – Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Marabá, 2020.

Lucena, L. M. Estudo do processo de adsorção com o carvão ativado proveniente do endocarpo de coco (*Coccu nucifera* L.) para remoção de cor, DQO e toxicidade de efluente têxtil. 2018. **Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)** – Universidade Federal de Pernambuco, Caruaru, 2018.

Maurya, N. S.; Mittal, A. K.; Peter, C., Rother, E. Biosorption of dyes using dead macro fungi effect of dye structure, ionic strength and pH. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 512-521, fev. 2006. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.02.045>

Mello, S. S.; Diniz, J. E. M.; Guimarães, J. H.; Costa, J. S.; Brasil, D. S. B.; Morais, S. S. S.; Brito, J. C. T. C.; Santos, C. B. R.; Silva, D. L. Production and characterization of adsorbent heart from the bark of residual Brazil nut bark (*Bethollitia Excelsa* l.). **Chemistry Central Journal**, p. 9-36, 2015. <https://doi.org/10.1186/s13065-015-0114-3>

Pandiselvi, K.; Thambidurai, S. Synthesis of porous chitosan-polyaniline/zinc hybrid composite and application for removal of reactive orange 16 dye. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 108, p. 229-238, ago. 2013. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2013.03.015> Pei, S.; Cheng, H. M. The reduction of graphene oxide. **Carbon**, v. 50, p. 3210-3228, ago. 2012. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.11.010>

Quesada, H. B.; Araújo, T. P. D.; Vreschini, D. T.; Barros, M. A. S. D. D.; Gomes, R. G.; Bergamasco, R. Chitosan alginate and other macromolecules as activated carbon immobilizing agents: A review on composite adsorbents for the removal of water contaminants. **International Journal of Biological Macromolecules**, v 164, p 2535-2549, dez. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.ijbbiomac.2020.06.118>.

Silva, A. C. O. **Estudo de Adsorção do Corante Reativo Laranja 16 com Quitosana e seus derivados**. 2017. **Dissertação (Mestrado em Química e Biotecnologia)** - Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2017.

Silveira, M. B. Aplicação de biomassa vegetal como material adsorvente de corantes sintéticos em meio aquoso. 2013. **Dissertação (Mestrado em Engenharia)** - Universidade Federal Pampa, Bagé, 2013.

Yan, H. Li, H.; Yang, H.; Cheng, A. L. R. Removal of various cationic dyes from aqueous solutions using a kind of fully biodegradable magnetic composite microsphere. **Chemical Engineering Journal**, v. 223, p. 402-411, maio. 2013. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.02.113>