

Adsorvente Verde para remoção de corante: Eficiência da Casca de Maracujá Amarelo modificada quimicamente na remoção de alaranjado de metila em soluções aquosas.

José L. C. Cordeiro^{1,2}, Larissa D.C. Ramalho³, Suzana M.D.O. Brito^{3,4}, Rildo A. F. Júnior^{1,2}

¹Programa de Pós-Graduação em Energia e Ambiente (PGENAM), Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, R. Prof. Aristides Novis, 2, Federação, 40210-910, Salvador –BA.

²Laboratório de Catálise e Materiais, Departamento de Química Geral e Inorgânica, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Trav. Barão de Jeremoabo, 147, Campus de Ondina, 40170-280, Salvador – BA

³Universidade Estadual de Feira de Santana, Av. Transnordestina S/N, Novo Horizonte. CEP: 44.036.900 Feira de Santana – BA

⁴Programa de Pós-Graduação em Ciências da Terra e do Meio Ambiente (PPGM), Departamento de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Feira de Santana, Av. Transnordestina S/N, Novo Horizonte. CEP: 44.036.900 Feira de Santana – BA

Palavras-Chave: Adsorção; Isotermas; Adsorventes de baixo custo

Introdução

Corantes sintéticos revolucionaram indústrias como a têxtil, cosmética, alimentícia e farmacêutica, devido à sua capacidade de conferir cores vibrantes e aumentar o apelo dos produtos. Para enfrentar o impacto ambiental significativo desses corantes, tecnologias inovadoras de tratamento de águas residuais foram desenvolvidas. Entre os métodos mais estudados para remover eficazmente corantes sintéticos de efluentes industriais estão a adsorção, a fotocatalise e os processos oxidativos avançados (Brillas 2024).

A adsorção é amplamente pesquisada como um método promissor para remover poluentes da água e de outros líquidos, utilizando vários adsorventes, incluindo materiais de resíduos agrícolas, como cascas de frutas. Esta técnica tem mostrado grande potencial em aplicações ambientais, oferecendo uma solução eficaz para o controle da poluição. O uso de casca de maracujá modificada como adsorvente verde exemplifica essa abordagem, particularmente na remoção de corantes como o Negro de Eriocromo de águas residuais (Brito *et al.*, 2019).

A indústria do maracujá no Brasil gera uma quantidade substancial de casca como subproduto da produção de suco. Essa casca, quando submetida a tratamentos ácidos ou básicos para remover a pectina, deixa um valioso resíduo lignocelulósico que pode ser utilizado como um adsorvente eficaz (Brito *et al.*, 2019). A casca de maracujá é reconhecida como um resíduo agrícola com potencial significativo para uso em adsorção devido à sua ampla disponibilidade, custo econômico e considerável área superficial (Brito *et al.*, 2019). A estrutura porosa da casca de maracujá, enriquecida com grupos funcionais como hidroxila, carboxila e grupos fenólicos, aumenta sua capacidade para processos de adsorção (Zhao *et al.*, 2023).

O corante Alaranjado de Metila é amplamente utilizado em várias indústrias devido à sua capacidade de conferir cores vibrantes aos produtos. No entanto, sua aplicação traz sérias preocupações ambientais e de saúde pública. Este corante é classificado como altamente tóxico, potencialmente carcinogênico, mutagênico e teratogênico, representando ameaças significativas aos ecossistemas aquáticos e terrestres. Além disso, sua baixa biodegradabilidade contribui para uma persistência prolongada no ambiente, aumentando o risco de contaminação

e bioacumulação nas cadeias alimentares. Abordar esses desafios é crucial para o desenvolvimento e implementação de tecnologias eficazes para remover e tratar o Alaranjado de Metila em efluentes industriais, visando mitigar seus impactos ambientais e proteger a saúde pública (Yang *et al.*, 2023).

O estudo de adsorventes verdes derivados de resíduos de biomassa, como a casca de maracujá, é fundamental para o desenvolvimento de soluções sustentáveis na remoção de poluentes, como o Alaranjado de Metila, de águas residuais. Esses adsorventes oferecem uma alternativa ecológica e econômica aos materiais sintéticos tradicionais, aproveitando resíduos agrícolas abundantes e de baixo custo. Além de mitigar a poluição das águas, o uso de resíduos de biomassa promove a economia circular, reduzindo a necessidade de descarte e agregando valor a subprodutos agrícolas. Pesquisas têm demonstrado que esses materiais podem ser altamente eficientes na adsorção de corantes, contribuindo significativamente para a proteção ambiental e a saúde pública (Brito *et al.*, 2019; Brito *et al.*, 2010; Jimenez *et al.*, 2024).

Este estudo apresenta os resultados obtidos para a adsorção de Alaranjado de Metila utilizando um adsorvente verde, a casca de maracujá-amarelo. Este adsorvente foi utilizado em sua forma natural e modificado com HNO_3 e NaOH , reduzindo assim a necessidade de sintetizar materiais mais caros e reaproveitando um resíduo produzido em grandes quantidades no Brasil e no mundo.

Material e Métodos

Reagentes e Soluções

O alaranjado de metila (massa molar = $327,34 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) foi fornecido por Cinética Química Ltda. As soluções aquosas com concentração variando entre 100 e $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ foram preparadas com água deionizada.

Preparação do adsorvente

As amostras de casca de maracujá foram moídas, lavadas com água deionizada e secas em estufa com circulação de ar a 150°C por 24 horas para remoção de óleos essenciais mais voláteis (*IN*). Uma parte desse material foi tratada com ácido nítrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ durante 90 minutos a 100°C (*AT*) e outra parte com hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (*BT*) nas mesmas condições de tempo e temperatura, para remoção de pectina (Brito *et al.*, 2019). O material resultante foi filtrado, lavado com água deionizada e seco a 105°C por 24 horas em estufa com circulação de ar.

Caracterização dos adsorventes

A análise morfológica foi realizada utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura Hitachi modelo S-3400N, em baixo vácuo para eliminar a necessidade de metalização.

Para determinação da acidez superficial as amostras foram agitadas em 10 mL de uma solução $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de hidróxido de sódio por 24 horas a temperatura ambiente. Após esse período, as amostras foram filtradas e o NaOH remanescente na solução foi titulado com ácido clorídrico $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ utilizando um potenciômetro MARTE MB-10 e um eletrodo de vidro. A basicidade da superfície foi determinada de modo similar, usando uma solução de HCl $0,01$

mol L⁻¹ para agitação. O ácido residual foi titulado com NaOH 0,01 mol L⁻¹. Os resultados foram expressos em mmol de H⁺ ou OH⁻ por grama de adsorvente.

O pH do ponto de carga zero das amostras foi determinado pelo método de adição de sólido. Doze frascos contendo soluções de pH na faixa de 2 a 13 (pH0) e 0,1 g de adsorvente foram agitados por 24 horas a temperatura ambiente e o pH final foi medido com um potenciômetro MARTE MB-10 e um eletrodo de vidro. A diferença entre o pH final e o pH inicial (ΔpH) foi plotada versus o pH inicial e o ponto onde $\Delta\text{pH} = 0$ foi tomado como pH do ponto de carga zero (pH_{PZC}) (Brito *et al.*, 2019).

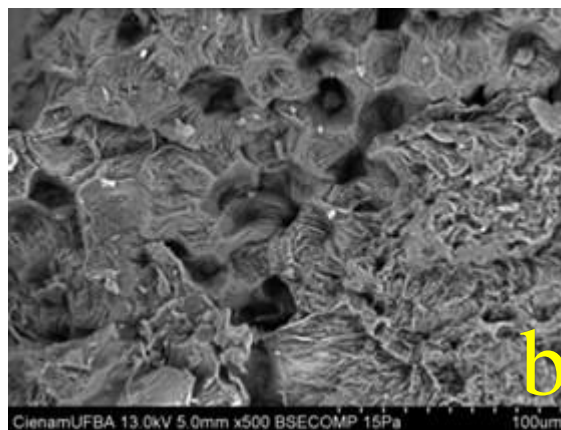
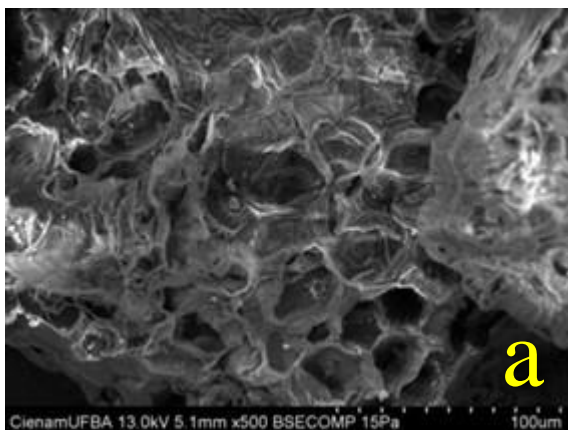
Testes de Adsorção.

Os experimentos para a construção das isotermas de adsorção foram feitos em batelada usando erlenmeyers de 100 mL contendo 25 mL da solução teste de corante, com concentração inicial variando de 100 a 1000 mg L⁻¹. A massa de adsorvente foi definida em outros experimentos como sendo de aproximadamente 0,1 g e o pH dos experimentos foi sempre o da solução inicial, variando entre 6,7 e 6,8. A mistura foi agitada a temperatura ambiente em diferentes tempos de contato. Após a agitação as soluções foram filtradas em papel de filtro e a concentração final de corante foi determinada usando-se um espectrofotômetro UV/VIS FEMTO 700 Plus. Os tempos de contato variaram de 15 a 240 minutos e foram feitos experimentos com 24 horas de agitação, tomados como tempo de equilíbrio. As isotermas de adsorção foram construídas com tempo de contato de 24 horas (Brito *et al.*, 2019; Brito *et al.*, 2010)

Resultados e Discussão

Análise Morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

A morfologia da superfície da casca de maracujá amarelo foi estudada por MEV e é mostrada na Figura 1.



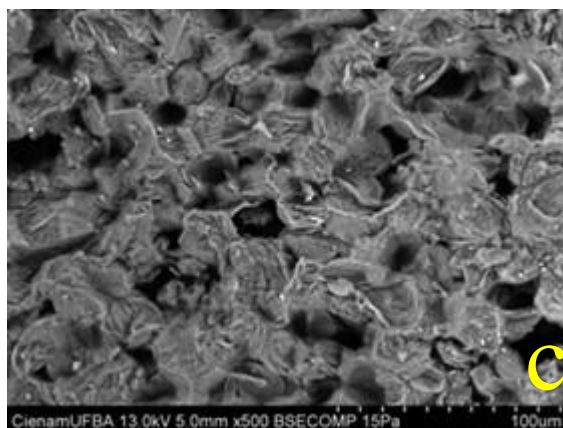


Figura 1. Micrografias das amostras (a) *IN*, (b) *AT* e (c) *BT*.

A estrutura do material é celular, apresentando cerca de 20µm que indicam que o material pode funcionar como um bom adsorvente. A superfície do material, vista por microscopia com ampliação de 500 vezes não parece ter sido significativamente alterada pelo diferentes tratamentos. As amostras *AT* e *BT*, que sofreram tratamento químico com ácido e base, respectivamente, mostram a presença de material aglomerado, provavelmente produzido pela remoção de pectina e lignina.

Acidez e basicidade superficiais

A tabela 1 apresenta os resultados obtidos de acidez e basicidade superficiais.

Tabela 1: Acidez e Basicidade superficiais dos adsorventes.

Amostra	Acidez (mmol/g)	Basicidade (mmol/g)	Razão B/A*
IN	4,71	1,24	0,26
AT	3,33	0,31	0,09
BT	2,37	0,79	0,33

Todas as amostras apresentam maior quantidade de sítios ácidos, indicando que podem ser bons adsorventes para poluentes catiônicos (Pathak *et al.*, 2016). Como o alaranjado de metila é um corante aniônico, essa característica pode diminuir a capacidade de adsorção do material utilizado neste trabalho.

A acidez e a basicidade superficiais são significativamente modificadas com os tratamentos químicos. A amostra tratada com ácido nítrico (*AT*) sofreu uma pequena redução da acidez em relação à amostra não tratada, o que pode ser atribuído a remoção de compostos ácidos presentes na casca de maracujá, talvez por solubilização dos mesmos durante o tratamento em meio ácido a 100°C. Essas espécies poderiam contribuir para a acidez superficial das amostras caso não tivessem sido removidas. A redução na acidez também indica que nenhum ácido residual do tratamento permaneceu na superfície da amostra.

A redução da acidez na amostra tratada com NaOH (*BT*) pode ser atribuída a reação de grupos superficiais ácidos com os íons hidroxila da base forte, tornando esses grupos

indisponíveis para adsorção. Também não podemos descartar a solubilização de espécies ácidas superficiais, como já discutido.

A basicidade das amostras também sofreu redução com os tratamentos químicos, indicando que grupos superficiais básicos foram neutralizados ou destruídos por reação com o ácido nítrico (*AT*) ou com hidróxido de sódio (*BT*) respectivamente.

A razão entre a quantidade de sítios básicos e a quantidade de sítios ácidos (B/A) é um indicador das características ácido-base da superfície (Pathak *et al.*, 2016). Se $B/A > 1$, a superfície tem mais sítios básicos, sendo carregada negativamente. Se $B/A = 1$ a quantidade de sítios básicos é equivalente à de sítios ácidos, indicando uma superfície neutra. Se $B/A < 1$ a superfície tem mais sítios ácidos, sendo carregada positivamente. Para esse estudo, é desejável que a superfície seja menos ácida, visto que o alaranjado de metila é um corante ácido.

Todas as amostras apresentaram $B/A < 1$, confirmando que existe predominância de sítios ácidos. No entanto, a amostra *AT*, tratada com HNO_3 , tem a menor razão B/A , indicando que a superfície ficou mais ácida após o tratamento, enquanto a amostra *BT* (tratada com $NaOH$) ficou menos ácida com o tratamento, quando comparada com a amostra que não sofreu tratamento químico.

pH do ponto de carga zero (PZC)

O pH do ponto de carga zero dá indicações sobre o grau de ionização da superfície do adsorvente e sua possível interação com o adsorvato (Pathak *et al.*, 2016). Geralmente a superfície do adsorvente se torna positiva se aceitar prótons da solução ou negativa se perder prótons para a solução. O pH onde a superfície do adsorvente é neutra é representado como pH_{PZC} . A Figura 2 mostra os resultados da determinação do pH do ponto de carga zero para as amostras de casca de maracujá utilizadas nesse trabalho. A Tabela 2 mostra os valores encontrados para cada amostra.

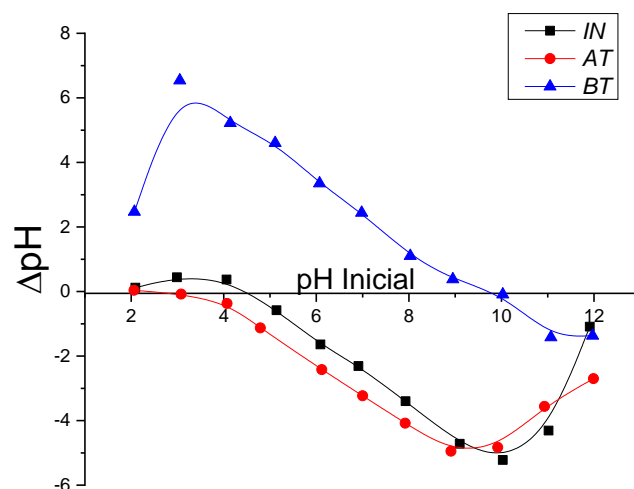


Figura 2: pH_{PZC} dos adsorventes.

Tabela 2: pH_{PZC} dos adsorventes.

Amostra	pH_{PZC}
<i>IN</i>	4,50
<i>AT</i>	2,45
<i>BT</i>	9,84

O pH_{PZC} das amostras *IN* e *AT* é menor que 7, indicando que as superfícies são predominantemente ácidas. A amostra *BT* apresentou pH_{PZC} maior que 7, indicando que o tratamento com NaOH tornou a superfície mais básica, enquanto o pH_{PZC} da amostra *AT* indica que a superfície se tornou mais ácida após o tratamento com HNO_3 . Esses resultados estão de acordo com a razão B/A mostrada na Tabela 1.

As isotermas de adsorção do Alaranjado de Metila em amostras de casca de maracujá estão ilustradas na Figura 3, para um tempo de contato de 24 horas, a pH 6,8 e temperatura ambiente (298K).

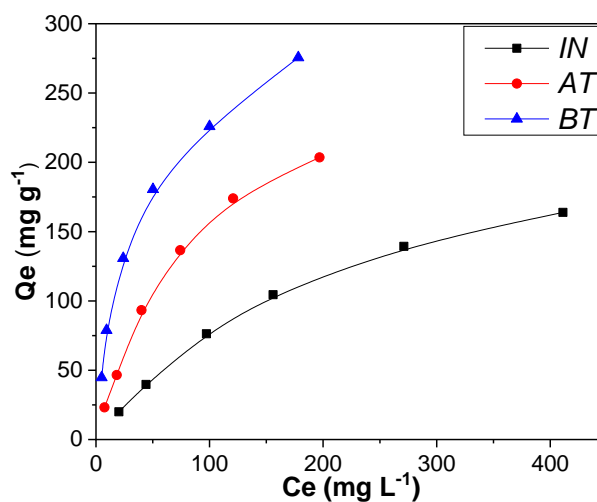


Figura 3: Isotermas de adsorção de alaranjado de metila T = 298K; pH = 6,8; t = 24 horas.

A isoterma de adsorção indica que a saturação não foi alcançada para as amostras *AT* e *BT*, sugerindo que soluções mais concentradas do que as utilizadas neste estudo poderiam ser empregadas. A amostra *IN* pareceu estar mais próxima da saturação, indicando uma menor capacidade de adsorção. As quantidades de adsorção obtidas para as amostras *AT* e *BT* são superiores às da amostra não tratada. O tratamento da casca com ácido é um método para extração de pectina encontrado na literatura (Oliveira *et al.*, 2015). Assim, o aumento da capacidade de adsorção para a amostra *AT* pode ser atribuído à modificação da superfície por meio da extração de pectina, o que pode ter aumentado a acessibilidade das moléculas aos sítios de adsorção. O aumento da capacidade de adsorção para a amostra *BT* pode ser atribuído ao aumento da basicidade da superfície, favorecendo a adsorção de corantes ácidos.

A tabela 3 apresenta uma comparação com a literatura

Tabela 3: Comparação dos adsorventes deste trabalho com adsorventes da literatura.

Adsorvente	Quantidade Adsorvida (mg g ⁻¹)	Fonte
Nanotubos de Halloysita	13,56	Wu <i>et al.</i> , 2021
Nanotubos de Chrysotile	31,46	Wu <i>et al.</i> , 2021
Carvão ativado derivado da casca de laranja	33	Makhwedzha <i>et al.</i> , 2022
Carvão ativado derivado da casca de tangerina	196,08	Unugul & Nigiz., 2020
Carvão ativado derivado do resíduo da madeira de Tamanrindo	39,84	Phothitontimongkol & Prasertboonyai, 2024
<i>IN</i>	263,16	Este trabalho
<i>AT</i>	303,03	Este trabalho
<i>BT</i>	322,58	Este trabalho

Os materiais estudados neste trabalho destacam-se por serem superiores ou, no mínimo, equivalentes aos reportados na literatura científica. É particularmente relevante quando se considera que muitos dos materiais tradicionais são utilizados na adsorção de corantes, já que entalhes e materiais externos são sintéticos, exigindo métodos de síntese complexos e custosos. Em contrapartida, os materiais são apresentados da mesma forma que derivados de resíduos de biomassa, ou não estão sujeitos a taxas reduzidas, o que também promove o reaproveitamento de subprodutos agrícolas, contribuindo para uma sustentabilidade ambiental. Além disso, esses materiais oferecem uma solução eficiente e ecologicamente responsável à remoção de corantes de ambientes aquáticos. A utilização de biomassa residual representa um termo cada vez mais significativo na economia circular e na mitigação do impacto ambiental (Brito *et al.*, 2019).

Conclusões

A casca de maracujá se mostrou um adsorvente promissor para o corante alaranjado de metila, com capacidades de adsorção variando entre 263,16 e 322,58 mg de corante por grama de adsorvente. O tratamento da amostra com ácido ou com base melhora a capacidade de adsorção de maneira geral, mas o tratamento com base foi mais efetivo no aumento da capacidade de adsorção.

A comparação com outros processos de adsorção de alaranjado de metila relatados na literatura mostra que a casca de maracujá pode ser empregada como adsorvente para esse corante e que o tratamento com base produz o melhor material para o processo de adsorção a temperatura ambiente. Além disso, os resultados permitem considerar que a casca de maracujá pode ser um bom adsorvente para outros corantes ácidos além do alaranjado de metila.

Agradecimentos

José L C Cordeiro e Larissa D C Ramalho agradecem a FAPESB pela bolsa de iniciação científica. Os autores agradecem ao PPGM – UEFS pela infraestrutura disponibilizada.

Referências

- Brillas, E. Recent trends on the catalytic activation of peroxymonosulfate for the abatement of organic dyes in Waters. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 12, 113191
- Brito, S.M.O; Andrade, H.M.C; Soares, L.F; De Azevedo, R.P. Brazil nut shells as a new biosorbent to remove methylene blue and indigo carmine from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, 174, 84-92.
- Brito, S.M.O; Cordeiro, J.L.C; Ramalho, L.D.C; Oliveira, J.F.R Eriochrome black adsorption on yellow passion fruit peel (*Passiflora edulis* f. *Flavicarpa*) treated with sodium hydroxide and nitric acid: study of adsorption isotherms, kinetic models and thermodynamic parameters. **SN Applied Sciences**, 1, 1226, 2019.
- Jimenez, G.D; Rodriguez, J; Stevens, L; Kostas, E.T; Dadds, C. Microwave pyrolysis of waste biomass and synthesis of micro-mesoporous activated carbons: The role of textural properties for CO₂ and textile dye adsorption. **Chemical Engineering Journal**, 488, 150926.
- Makhwedzha, D.R; Mavhungu, A; Moropeng, M.L; Mbaya, R. Activated carbon derived from waste orange and lemon peels for the adsorption of methyl orange and methylene blue dyes from wastewater. **Heliyon**, 8, 09930, 2022.
- Oliveira, C.F; Giordani, D; Gurak, P.D; Olivera, F.C; Marczak, L.D.F. Extraction of pectin from passion fruit peel using moderate electric field and conventional heating extraction methods. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, 29, 201-208, 2015.
- Pathak, P.D; Mandavgane, S.A; Kulkarni, B.D. Characterizing fruit and vegetable peels as bioadsorbents. **Current Science**, 110, 2114-2123, 2016.
- Phothitontimongkol, T; Prasertboonyai, Kanyarak. A fast removal of methyl orange from an aquatic system utilizing activated carbon from waste tamarind wood. **Desalination and Water Treatment**, 317, 100267, 2024.
- Unugul, T; Nigiz, F.U. Preparation and Characterization an Active Carbon Adsorbent from Waste Mandarin Peel and Determination of Adsorption Behavior on Removal of Synthetic Dye Solutions. **Water, Air, & Soil Pollution**, 231, 1-14, 2020.
- Wu, L; Liu, X; Lv, G; Zhu, R; Tian, L; Liu, M; Li, Y; Rao, W; Liu, T; Liao, L. Study on the adsorption properties of methyl orange by natural one-dimensional nano-mineral materials with different structures. **Scientific Reports**, 20, 10640, 2021.
- Zhao, L; Wu, L; Li, L; Zhu, J; Chen, X; Zhang, S; Li, L; Yan, J.K. Physicochemical, structural, and rheological characteristics of pectic polysaccharides from fresh passion fruit (*Passiflora edulis* f. *flavicarpa* L.) peel. **Food Hydrocolloids**. 136, 108301, 2023.