

ÁREA TEMÁTICA: Reciclagem

APLICAÇÃO DO CARVÃO OBTIDO DO CAROÇO DO AÇAÍ NA ADSORÇÃO DO AZUL DE METILENO

Thiago Sabino Pessôa¹ (thiagosabino22@gmail.com), Tiago José Marques Fraga¹ (tiago.fraga2012@gmail.com), Ellen Alves dos Santos² (ellenalvesdossantos@gmail.com), Maryne Patrícia da Silva¹ (mpsilva@gmail.com), Lettícia Emely de Lima Ferreira³ (letticialima28@gmail.com), Bruna Figueiredo do Nascimento¹ (bf-nascimento@hotmail.com), Jorge Vinicius Cavalcanti¹ (jorgevcavalcanti@gmail.com), Maurício Alves da Motta Sobrinho¹ (mottas@ufpe.br)

1 Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal de Pernambuco (UFPE)

2 Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal da Paraíba (UFPB)

3 Centro de Biociências – Universidade Federal de Pernambuco (UFPE)

RESUMO

No Brasil, a produção de açaí apresenta uma grande relevância no cenário econômico, especialmente nas regiões Norte e Nordeste do país, uma vez que a comercialização da polpa gera empregos, movimentada a economia, e provê alimentação e renda para uma parte da população. Como principal resíduo da indústria de processamento do açaí, o caroço correspondente a aproximadamente 85% do fruto, como opção por uma destinação e aproveitamento adequado, os resíduos da produção do açaí foram empregados como matéria-prima de um gaseificador de leito fixo, tendo como subproduto o carvão vegetal e utilizado como adsorvente do corante Azul de Metileno. Estudo da cinética de adsorção mostrou que o sistema atinge o estado de equilíbrio decorridos 20 min, com capacidade de adsorção calculada 33,73 mg·g⁻¹. Além disso, o modelo cinético de pseudo-segunda ordem (PSO) melhor se ajustou aos dados experimentais e o estudo do equilíbrio de adsorção identificou que o modelo de Langmuir-Freundlich é a isoterma que representa o processo. Diante dos resultados expostos, pode-se evidenciar o grande potencial de aplicação do carvão de caroço de açaí como adsorvente de corantes têxteis.

Palavras-chave: caroço de açaí; corantes têxteis; adsorção

APPLICATION OF CARBON OBTAINED FROM AÇAÍ SEED IN THE ADSORPTION OF METHYLENE BLUE

ABSTRACT

In Brazil, the production of açaí has a great relevance in the economic scenario, especially in the North and Northeast of the country, since the commercialization of pulp generates jobs, moves the economy, and provides food and income for a part of the population. As the main residue of the açaí processing industry, the seed corresponding to approximately 85% of the fruit, as an option for a suitable destination and use, the residues of açaí production were used as raw material of a fixed bed gasifier, having as by-product of the charcoal and used as adsorbent of the Methylene Blue dye. A study of adsorption kinetics showed that the system reaches steady state after 20 min, with a calculated adsorption capacity of 33.73 mg·g⁻¹. In addition, the kinetic model of pseudo-second order (PSO) was better fitted to the experimental data and the adsorption equilibrium study identified that the Langmuir-Freundlich model is the isotherm representing the process. In view of the aforementioned results, the great potential of application of açaí seed coal as adsorbent of textile dyes can be evidenced.

Keywords: açaí seed; textile dyes; adsorption

1. INTRODUÇÃO

O Brasil está entre os dez principais mercados mundiais da Indústria Têxtil. No ano de 2015, apesar da China aparecer como líder em produção e exportação de produtos têxteis, o Brasil se destacou como o 5º maior produtor de têxtil do mundo, perdendo apenas para China,

Índia, Estados Unidos e Paquistão. Esta posição ocupada pelo país deveu-se principalmente à sua autossuficiência na produção de algodão (FUJITA; JORENTE, 2015). No processo de produção têxtil são utilizadas substâncias químicas (corantes) para o tingimento dos tecidos, os quais se lançados nos corpos hídricos podem causar problemas ambientais. Esses corantes, além de causarem impacto visual, turvam a água, reduzindo a penetração solar, diminuindo assim a fotossíntese e a concentração de oxigênio dissolvido na água, sendo extremamente prejudicial aos seres vivos aquáticos (MARÍN, 2015). Alia-se a estes danos, o fato de alguns corantes serem mutagênicos e/ou carcinogênicos. Tais fatos indicam a necessidade das indústrias têxteis para o tratamento e reutilização de água. Para tanto, métodos convencionais ou alternativos para o tratamento desses efluentes, os quais minimizem esses impactos no ambiente, devem ser desenvolvidos para garantir o equilíbrio e a sustentabilidade ambiental.

Mundialmente, o Brasil é também conhecido por sua grande capacidade de produção agroindustrial, muitas vezes refletida na exportação de commodities agrícolas, gerando assim biomassa. Entretanto, ainda que seja estratégica a produção e exportação de tais commodities, a probabilidade e/ou possibilidade de agregar valor à biomassa deve ser considerada como uma oportunidade, e base de dados para conhecimentos técnico-científicos nacionais e de redução de impactos ambientais (VAZ JÚNIOR, 2016). A utilização desta biomassa pode ser uma ótima alternativa para amenizar os custos de descarte e até mesmo contribuir na proteção do meio ambiente (BHATNAGAR e SILLANPAA, 2010).

Segundo a Pesquisa Agrícola Municipal (PAM 2017), a produção agrícola nacional de açaí (*Euterpe oleracea*) foi de 1.334.517 toneladas, aumentando em 22,2% em relação ao ano anterior. O destaque da produção nacional é estado do Pará, sendo o município de Igarapé-Miri, responsável pelo maior valor da produção de açaí, ao arrecadar R\$ 1,8 bilhão. Este valor é 110,0% superior ao valor alcançado pelo também paraense Portel. Juntos, os cinco maiores municípios produtores (Igarapé-Miri, Cametá, Abaetetuba, Bujaru e Portel) representam mais de 60% da produção do estado.

Como principal subproduto da indústria de processamento do açaí, destaca-se o caroço do mesmo. Trata-se de uma semente oleaginosa, formada por um pequeno endosperma sólido ligado a um tegumento, que na maturidade é rico em celulose (53,20%), hemicelulose (12,26%) e lignina (22,30%) (RODRÍGUEZ-ZUÑIGA et al., 2008) e que mesmo após a remoção da polpa ainda apresenta elevados teores de celulose e hemicelulose.

Estudos vêm sendo feitos para avaliar a utilização desse resíduo no tratamento de doenças, como por exemplo o câncer (REVISTA ABRIL, 2017), na geração de energia (CORDEIRO et al. 2017), na agricultura como substrato (ERLACHER et al., 2016) e na produção de móveis (G1 PA, 2016), dentre outras aplicações. Por ser um material rico em carbono, mais de 48% de sua composição (PEREIRA, 2013), também pode ser utilizado na produção de biossorvente (biocarvão), com a finalidade de auxiliar o tratamento de águas contaminadas.

Desta forma, como alternativa de aproveitamento destes caroços, os mesmos foram transformados em biocarvão através de um método de gaseificação e posteriormente aplicados para adsorção de um corante têxtil.

2. OBJETIVO

Agregar valor ao resíduo da produção do açaí; e avaliar a eficiência do biocarvão na adsorção do corante Azul de Metileno; determinar os parâmetros cinéticos dos modelos de adsorção; determinar a isoterma que representa o estudo do equilíbrio da adsorção do Azul de Metileno pelo biocarvão do caroço do açaí;

3. METODOLOGIA

3.1 Obtenção do caroço de açaí

A matéria-prima utilizada para produção do carvão, o caroço do açaí foi coletado na cidade de Belém no estado do Pará. Após a coleta, os resíduos foram secos ao sol durante 4 dias para remover a umidade.

3.2 Produção do carvão vegetal utilizando o caroço de açaí

Para o processo de produção do biocarvão do caroço do açaí, foi utilizado um gaseificador de gás natural, importado da Índia, do *Indian Institute of Science/Combustion Gas Propulsion Laboratory IISc/CGPL*, do tipo leito fixo com acendedor a gás de topo aberto e entrada de ar em fluxo descendente, apresentando capacidade térmica de 4kW e capacidade elétrica de 1 kW. A metodologia para a produção do carvão consistiu em introduzir o material seco pelo topo do gaseificador, à medida que o material desce, por ação da gravidade, vai sendo gaseificado com temperatura inicial de 40,5°C atingindo até 1200°C com uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹. Após a gaseificação, o material foi macerado e classificado em peneira de 100 Mesh (0,149 mm) para a obtenção do pó.

Figura 1. - Esquema do gaseificador com seus componentes utilizado para a produção do carvão, fonte: reproduzido de SILVA (2017)

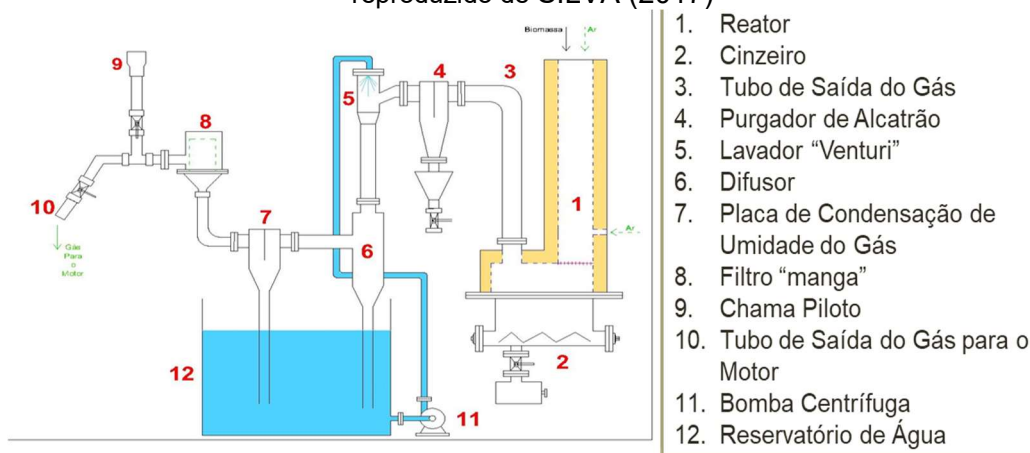
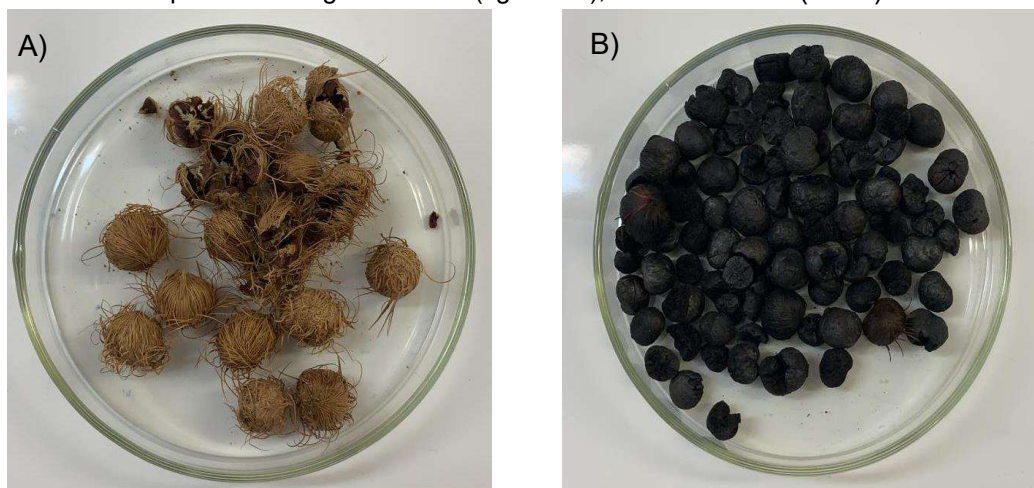


Figura 2. – Endocarpo do Açaí antes de gaseificar (figura 2A) e biocarvão do endocarpo do açaí após processo no gaseificador (figura 2B), fonte: AUTOR (2019)



3.3. Experimentos de adsorção

Amostras de 25 mL de solução de AM foram colocadas em contato com o biocarvão do caroço do açaí, com agitação constante (300 rpm), sob condições ambientais (25°C, 1atm). Após a adsorção, o adsorvente e o adsorvato foram separados por filtração em filtro de teflon 45 µm e a concentração residual de corantes na solução (C) foi determinada através da leitura no espectrofotômetro UV-Vis. Todos os experimentos foram realizados em duplicata. Usando os dados de concentração final, a capacidade de adsorção (q) foi finalmente calculada de acordo com a Equação 01.

$$q = \frac{(C - C_0) \cdot V}{m} \quad (1)$$

Onde: C é a concentração final (ou residual) do corante (em mg·L⁻¹); C₀ a concentração inicial (em mg·L⁻¹); V, o volume da solução (em mL); e m, a massa do adsorvente (em g).

3.4. Cinética de adsorção

Para investigar a cinética da adsorção, foram preparadas soluções do corante Azul de Metileno de concentração de 5, 15, 25, 50, 75 e 100 mg·L⁻¹. Após a preparação das soluções de Azul de Metileno, alíquotas de 25 mL das soluções recém-preparadas foram colocadas em erlenmeyers de 25 mL, onde também foram acrescentados 0,03g do biocarvão do caroço do açaí.

Os erlenmeyers foram colocados em uma mesa agitadora (marca Quimis, modelo Q225M) sob agitação constante a 300 rpm e a temperatura ambiente (~25°C) por diferentes intervalos de tempo - 5, 10, 20, 30, 40, 60, 90, 120 minutos. Depois de decorrido cada tempo, as amostras foram filtradas. Através da concentração de Azul de Metileno (C) em diferentes momentos, foi realizado o cálculo da capacidade de adsorção (q), através da Equação 01.

Os experimentos foram realizados a 25°C, pH da solução de AM, 5,5. Para obter os parâmetros cinéticos de adsorção (pseudo-constante cinética de adsorção, k), os dados foram escolhidos antes do equilíbrio, e foram modelados usando as equações do modelo de pseudo-primeira ordem de Lagergren e o modelo de pseudo-segunda ordem de Ho de acordo com as Equações 2 e 3, respectivamente (HO; MCKAY, 1999; LAGERGREN, 1898). O ajuste dos modelos foi realizado através de uma ferramenta *non-linear fit* do Origin® 8.0.

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_f t}) \quad (2)$$

Onde q_e é a capacidade de adsorção calculada (ou modelada) no estado de equilíbrio (em mg·g⁻¹); q_t é a capacidade de adsorção em um dado intervalo de tempo “t” (em mg·g⁻¹); k_f, a constante de pseudo-primeira ordem (em min⁻¹); t o instante em que é aferido o valor de q_t (em min).

$$q_t = \frac{k_s q_e^2 t}{(1 + k_s q_e t)} \quad (3)$$

Onde q_t, q_e e t parâmetros já definidos acima; k_s, a constante de pseudo-segunda ordem (em g·mg⁻¹·min⁻¹).

3.4. Equilíbrio de adsorção

Para o estudo de equilíbrio, foram realizados ensaios cinéticos a diferentes concentrações iniciais e calculadas as capacidades de adsorção (q) (Equação 01). Ressalta-se que as amostras foram colocadas sob constante agitação a 300 rpm em uma mesa agitadora em diferentes intervalos de tempo, conforme seção 3.5 (YANG et al., 2011). Em seguida, o adsorvente foi separado da solução por filtração. As concentrações de Azul de Metileno nas soluções, final e inicial, foram determinadas com uso de um espectrofotômetro UV-visível. Foram utilizadas as concentrações de 5, 15, 25, 50, 75 e 100 mg·L⁻¹.

Para se obter a isoterma de Langmuir-Freundlich, o modelo de potência de Freundlich foi adicionado ao modelo de Langmuir. O resultado dessa união é visto na Equação 9 a qual representa este modelo.

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} K_{LF} C_e^n}{1 + K_{LF} C_e^n} \quad (4)$$

No qual q_e é concentração de equilíbrio do adsorvato na fase sólida ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); $q_{\text{máx}}$ é a concentração máxima do adsorvato na fase sólida ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); C_e é a concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); K_{LF} é a constante de equilíbrio de adsorção; n é o fator de heterogeneidade do adsorvente

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Cinética de adsorção

Através dos estudos de cinética de adsorção do AM pelo biocarvão, observou-se que a cinética foi mais rápida nos primeiros 5 minutos, e que após 20 minutos foi atingido. (Figura 2). Como foram realizadas diversas cinéticas de adsorção, para a capacidade de adsorção experimental no equilíbrio (q_e^{exp}) foram observados valores distintos para cada concentração utilizada, para a concentração de $100\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ foi verificada uma capacidade de $28,73 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, enquanto a capacidade de adsorção modelada (q_e) de acordo com o modelo PSO foi $28,79 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (Tabela 1). As constantes de pseudo-segunda e pseudo-primeira ordem foram $1,52 \text{ g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ e $0,44 \text{ min}^{-1}$, respectivamente. O modelo PSO se ajustou aos dados experimentais com coeficiente de determinação satisfatório ($R^2 = 0,9981$) sendo, portanto, aquele que melhor representou a cinética de adsorção do AM. Utilizando a concentração inicial de $50\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ obteve-se uma capacidade experimental de $20,68 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, enquanto a capacidade de adsorção modelada (q_e) de acordo com o modelo PSO foi $20,78 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (Tabela 1). O modelo de pseudo-segunda ordem baseia-se na capacidade de adsorção da fase sólida. É coerente com um mecanismo em que a adsorção física é a etapa determinante da velocidade (VIJAYARAGHAVAN et al., 2004).

Figura 3. Cinética da adsorção em fase sólida do Azul de Metileno em diferentes concentrações no biocarvão do caroço do açaí. Temperatura – 25°C , pH – 5,5

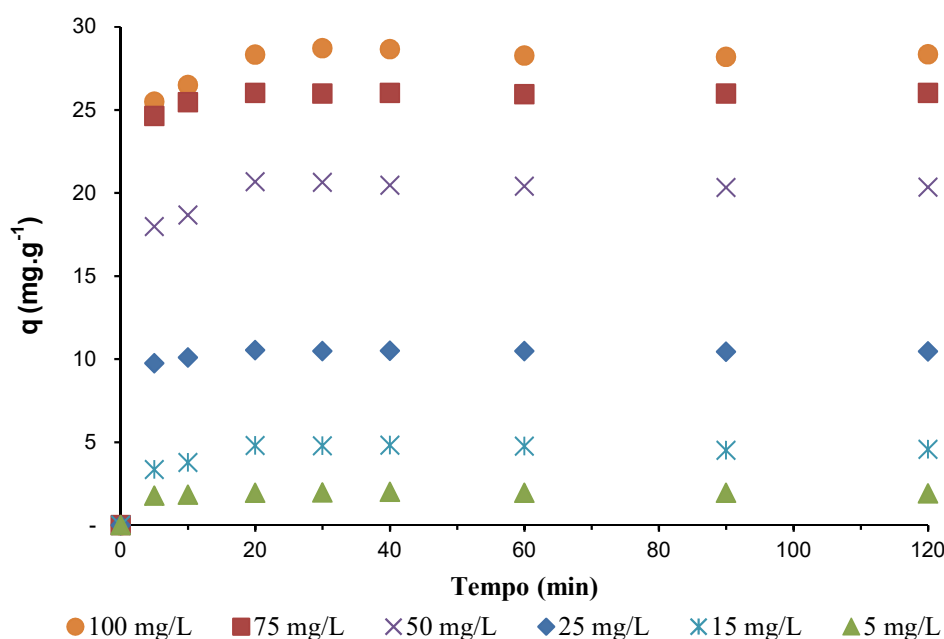


Figura 4. Aplicação do modelo pseudo-primeira ordem [25 mg.L⁻¹ (A); 50 mg.L⁻¹ (C) e 100 mg.L⁻¹ (E)] e pseudo-segunda ordem [25 mg.L⁻¹ (B); 50 mg.L⁻¹ (D) e 100 mg.L⁻¹ (F)] para a cinética da adsorção em fase sólida do Azul de Metileno no biocarvão do caroço do açaí. Temperatura – 25°C, pH – 5,5

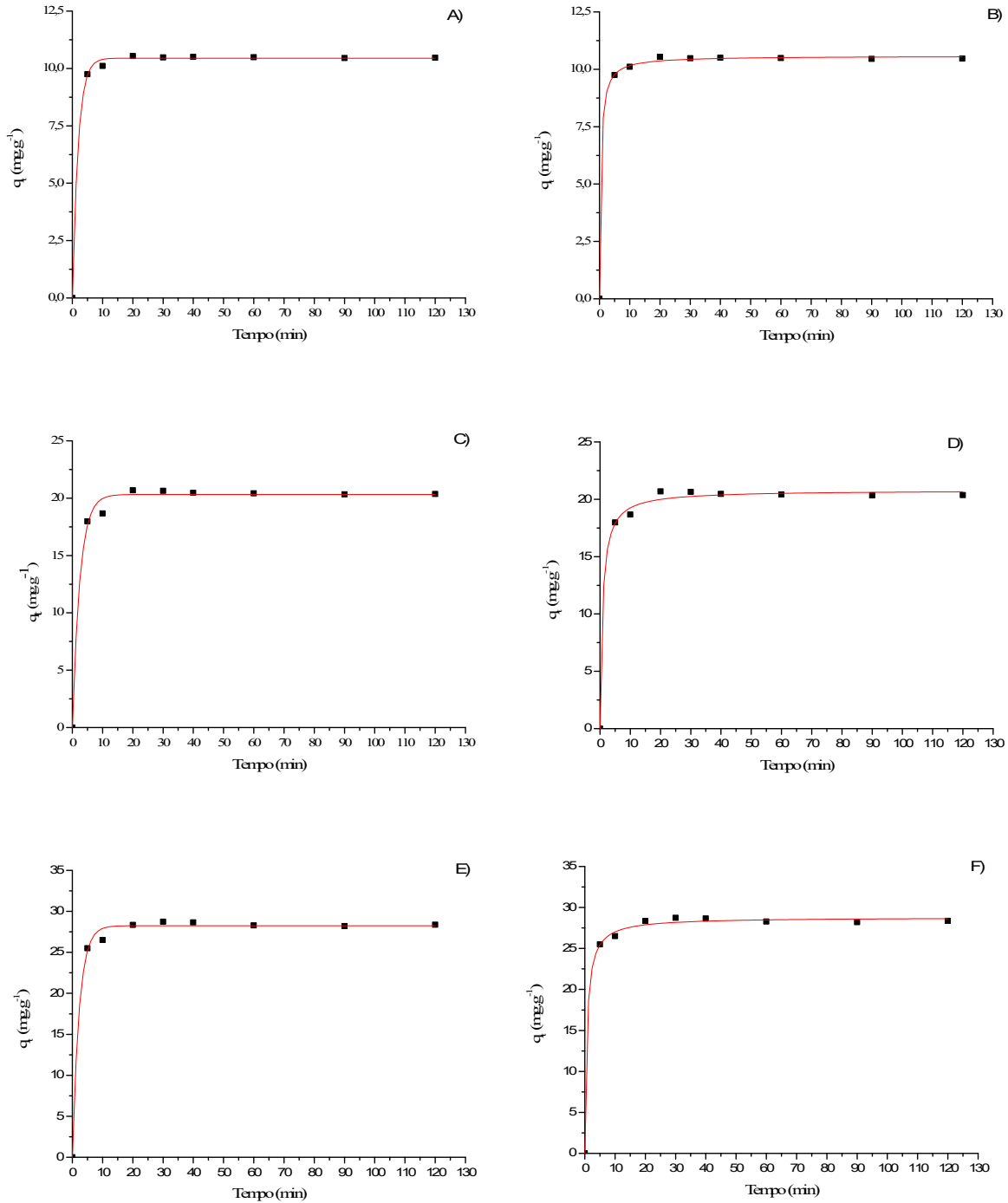


Tabela 1. Parâmetros cinéticos da adsorção do Azul de Metileno no biocarvão do caroço do açaí após modelagem no Origin® 8.0

Conc. (mg.L ⁻¹)	q _{e exp} (mg.g ⁻¹)	Pseudo- Primeira Ordem			Pseudo- Segunda Ordem		
		q _{e calc} (mg.g ⁻¹)	k ₁ (min ⁻¹)	R ²	q _{e calc} (mg.g ⁻¹)	k ₂ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	R ²
25	10,54	10,45	0,5292	0,9988	10,58	2,41	0,9994
50	20,68	20,32	0,4053	0,9935	20,78	1,2473	0,9964
100	28,73	28,24	0,4456	0,9958	28,79	1,5202	0,9981

De acordo com a Tabela 1, pode-se observar que mesmo variando a concentração inicial é observado que a cinética de adsorção do biocarvão do caroço de açaí apresenta um melhor ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem, ratificado pelo maior valor para o coeficiente de correlação R².

4.2. Estudo do equilíbrio de adsorção

A convergência dos pontos experimentais com as curvas obtidas a partir das isotermas, acarretam características importantes para mecanismo do processo adsorptivo, os dados obtidos experimentalmente foram ajustados a Isoterma de Langmuir-Freundlich, a qual indica que a adsorção ocorre com a formação de diversas camadas, conhecido como, multicamadas, ao invés de ser apenas uma monocamada.

Figura 5. Isoterma de adsorção em fase sólida do Azul de Metileno no biocarvão do caroço do açaí, modelo Langmuir-Freundlich. Temperatura – 25°C, pH – 5,5.

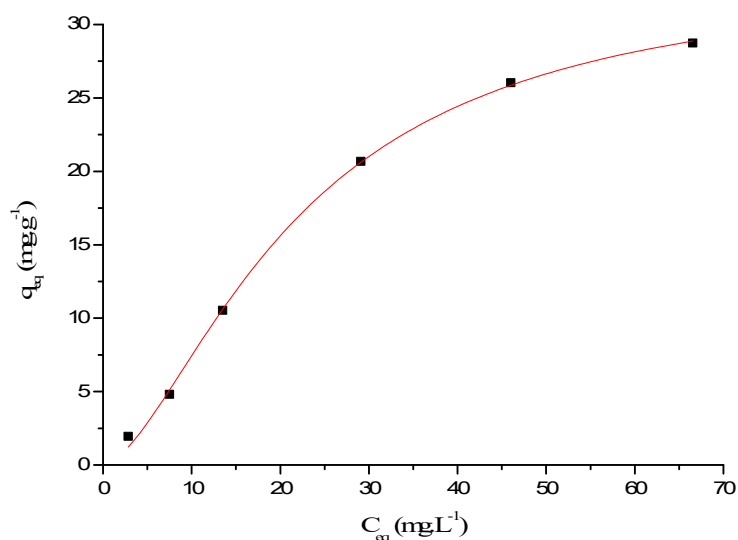


Tabela 2. Parâmetros obtidos a partir das isotermas de adsorção do Azul de Metileno no biocarvão do caroço do açaí no Origin® 8.0

Modelo Langmuir-Freundlich	Biocarvão sem ativação			
	q _{max calc} (mg.g ⁻¹)	k ₂ (L.mg ⁻¹) ^{1/n}	n	R ²
	33,73	0,00699	1,607	0,9982

5. CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi aproveitado o resíduo da produção de açaí para uso como matéria-prima do processo de gaseificação. Este processo gera como subproduto o carvão vegetal, que foi empregado para adsorção do corante Azul de Metileno. O modelo que mais se ajustou aos dados experimentais, foi o modelo pseudo-segunda ordem, seguindo uma adsorção em multicamada, podendo ser aplicada em sistemas homogêneos e heterogêneos relatados na literatura. Estudos de cinética de adsorção mostraram que o sistema rapidamente atinge o estado de equilíbrio, dentro de 20 min. Além disso, a isoterma de Langmuir-Freundlich foi a que se ajustou aos dados experimentais, sugerindo que o processo adsorptivo é governado pela difusão na camada líquido-sólido, exterior às partículas, por multicamada. Diante do exposto, é possível atestar que o uso do biocarvão do caroço do açaí consiste em uma alternativa aos tratamentos de efluentes têxteis, devido à sua capacidade de adsorção.

REFERÊNCIAS

- BHATNAGAR, A.; SILLANPÄÄ, M. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment - a review. *Chemical Engineering Journal*, v. 157, n. 2, p. 277-296, 2010.
- CORDEIRO, T. R.; PAULA, C. C. A.; SOUZA, D. R.; AMORIM, M. S. Aproveitamento do caroço de açaí como fonte de energia térmica para as olarias do município de Bragança Pará. VIII Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental. Campo Grande, MS. 2017.
- ERLACHER, W. A.; OLIVEIRA, F. L.; SILVA, D. M. N.; QUARESMA, M. A. L.; MENDES, T. P. Estratégias de uso de caroço de açaí para formulação de substratos na produção de mudas de hortaliças. *Magistra*. v. 28, n. 1, p. 119-130, 2016.
- FUJITA, R. M. L.; JORENTE, M. J. V. A Indústria Têxtil no Brasil: uma perspectiva histórica e cultural. *Moda Palavra e-periódico*, v. 8, n. 15, p. 153-174, 2015.
- G1 PA, 2016. Disponível em <<http://g1.globo.com/pa/para/noticia/2016/12/estudante-transforma-caroco-de-acai-em-assento-de-banco-escolar-no-para.html>> Acesso em 30 de nov. 2018.
- HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, v. 34, p. 451-465, 1999.
- IBGE. INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Produção Agrícola Municipal 2017, p. 08, 2017.
- LAGERGRÉN, S. *Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe* (About the theory of so-called adsorption of soluble substances). Handlingar: Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, v. 24, n. 4, p. 1-39., 1898.
- Revista Abril, 2017. Disponível em <<https://saude.abril.com.br/bem-estar/acai-agora-no-combate-ao-cancer/>> Acesso em 30 de nov. 2018.
- RODRÍGUEZ-ZÚÑIGA, U. F.; FARINAS, C. S.; BERTUCCI NETO, V.; LEMO, V. Produção de Complexos Lignocelulíticos em Substratos Derivados de Resíduos Agroindustriais por Fermentação Semi-sólida. In: Workshop de biocatálise e biotransformação, 4., 2008, São Carlos. Livro de resumos. São Carlos, SP: Instituto de Química de São Carlos. p. 107. 2008.
- SILVA, F.S. Efeito dos tamanhos padronizados de retalhos de madeira na melhoria do funcionamento de um gaseificador de biomassa. Dissertação de Mestrado. PPG em Engenharia Mecânica da UFPB. João Pessoa, PB. 54p. 2017.
- PEREIRA, E. N. Carvão do caroço de açaí (*Euterpe oleracea*) ativado quimicamente com hidróxido de sódio (NaOH) e sua eficiência no tratamento de água para consumo. Prêmio Jovem Cientista 2013. Moju, PA. 2013.
- VAZ JUNIOR, S. As biorrefinarias e o aproveitamento integral do potencial da biomassa. Canal Bioenergia, Artigo – Embrapa Agroenergia. 29 ago. 2016.
- VIJAYARAGHAVAN, K.; JEGAN, J.; PALANIVELU, K.; VELAN, M., Removal of nickel (II) ions from aqueous solution using crab shell particles in a packed bed upflow column. *Journal of Hazardous Materials*, B113: 223, 2004.
- YANG, S. T.; CHEN, S.; CHANG, Y.; CAO, A.; LIU, Y.; WANG, H. Removal of methylene blue from aqueous solution by graphene oxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 359, n. 1, p. 24-29, 2011.