

Potencial de Adsorção de Corante Azul de Metileno por Caroco de Açaí In Natura e Biocarvão

Ana B. A. Silva^{1*}, Pedro F. A. C. de Queiroz¹, Rafael da S. Fernandes², Aruzza M. de M. Araújo¹, Elisama V. Santos³, Amanda D. Gondim¹

*ana.silva.140@ufrn.edu.br ¹Laboratório de Análises Ambientais, Processamento Primário e Biocombustíveis (LABPROBIO), Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 59078-970, Natal RN. ²Laboratório de Pesquisa em Petróleo (LAPET), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 59078-970, Natal RN. ³Laboratório de Eletroquímica Ambiental e Aplicada (LEEA), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 59078-970, Natal RN.

Resumo/Abstract

Na região Norte do Brasil, especialmente no estado do Pará, a produção de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) constitui um rubro com aportes socioeconômicos significativos tanto em nível familiar quanto industrial. Enquanto a polpa é amplamente consumida, os caroços são comumente descartados como resíduos sem destinação ou aplicação definida, contribuindo para a geração de passivos ambientais. O presente trabalho analisou o caroço de açaí como potencial adsorvente no tratamento de águas residuais contaminadas com o corante Azul de Metileno. Foi utilizado o açaí *in natura* e o biocarvão originado a partir do processo de pirólise em atmosfera de nitrogênio à 300 mL·min⁻¹ e temperatura de 550° C. Os resultados mostraram que o açaí *in natura* sem nenhum tratamento, possui um elevado desempenho na adsorção do referido corante (aproximadamente 98%) usando apenas 10 mg de material. A cinética de adsorção do material *in natura* apresentou melhor ajuste ao modelo de pseudo-primeira ordem, com constante de 3,315, enquanto os dados de equilíbrio foram melhor representados pela isoterma de Sips, com coeficiente de correlação (R^2) de 0,996. Em relação à concentração do corante, o BAC apresentou desempenho satisfatório, atingindo uma capacidade de adsorção (Q_e) de até 35 mg·g⁻¹ em concentrações inferiores a 15 ppm.

Palavras-chave: Açaí (*Euterpe oleracea* Mart.), adsorção, corantes.

In the Northern region of Brazil, particularly in the state of Pará, açai (*Euterpe oleracea* Mart.) production plays a significant socioeconomic role at both family and industrial levels. While the pulp is widely consumed, the seeds are commonly discarded as waste without a defined purpose, contributing to environmental liabilities. This study evaluated açai seeds as potential adsorbents for the treatment of wastewater contaminated with Methylene Blue dye. Both raw açai seeds and biochar produced via pyrolysis at 550 °C under a nitrogen flow of 300 mL·min⁻¹ were investigated. The results demonstrated that raw açai seeds, without any chemical or thermal treatment, exhibited excellent adsorption performance, achieving approximately 98% removal of the dye using only 10 mg of material. The adsorption kinetics of the raw material were best described by the pseudo-first-order model, with a rate constant of 3.315, while the equilibrium data fitted the Sips isotherm with an excellent correlation coefficient (R^2) of 0.996. Regarding dye concentration, the biochar (BAC) showed satisfactory performance at concentrations up to 35 mg·g⁻¹ but with a noticeable reduction in efficiency above 15 ppm. These results highlight the potential of açai seeds as a low-cost and sustainable adsorbent for dye removal from wastewater.

Keywords: Açai (*Euterpe oleracea* Mart.), adsorption, dye.

Introdução

Na região norte do Brasil, especialmente no estado do Pará, a produção de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) possui uma alta representatividade econômica familiar e industrial, onde a polpa é utilizada para consumo e o caroço é descartado gerando resíduos. Comumente descartados sem destinação adequada, esses resíduos contribuem para passivos ambientais.(1).

Segundo Xavier et al., (2), o tratamento de efluentes utilizando resíduos agrícolas e de agroindústrias ultimamente vem sendo testado com a finalidade de auxiliar as empresas a se adequarem corretamente às normas ambientais em vigor, de tal modo que os resíduos

estejam no padrão exigido, não encareça o processo produtivo e principalmente, não cause danos ambientais.

O biocarvão, obtido pela pirólise de biomassas residuais, destaca-se nesse contexto por sua sustentabilidade, custo relativamente baixo e elevada capacidade de adsorção de diversos poluentes (3). No entanto, sua produção demanda energia, tempo e investimento, o que pode limitar sua aplicação em larga escala.

Estudos indicam que certos resíduos, como o caroço de açaí, já apresentam potencial adsorvente mesmo *in natura* (4), sugerindo uma alternativa mais simples e economicamente viável em comparação ao biocarvão. Assim, avaliar o material *in natura* permite verificar se o

processo de conversão em biocarvão é realmente necessário para sua aplicação ambiental.

O Azul de metileno (AM) é um corante básico e catiônico considerado um dos materiais de maior consumo nas indústrias, sendo comumente utilizado para colorir seda, lã, algodão e papel (5). A água residual contaminada com AM possui características, dentre elas, a alta concentração de matéria orgânica e baixa biodegradabilidade, além de afetar negativamente na qualidade da água e na fotossíntese de microrganismos no ambiente aquático (6).

Neste contexto, o presente estudo teve como objetivo agregar valor aos resíduos de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.), empregando-os tanto *in natura* quanto na forma de biocarvão como adsorventes para a remoção do corante Azul de Metileno em soluções aquosas.

Experimental

Adsorvente

Um dos materiais utilizados como adsorvente, foi o açaí (*Euterpe Oleracea*) *in natura*. O caroço do açaí foi disponibilizado pela empresa UNIBRAS - Agro química LTDA e passou por um processo de secagem a 80 °C em uma estufa, retirada de palha ao redor do caroço e trituração em um moinho de facas. Em seguida, foi passado por uma peneira granulométrica de 100 mesh (granulometria inferior a 0,149 mm). Os testes realizados utilizaram apenas o caroço do açaí, codificado como BAC.

O outro material utilizado como adsorvente, foi o biocarvão do caroço do açaí, codificado como BC-BAC. O processo para obtenção do biocarvão foi a partir da amostra BAC. Foi submetido a um processo de pirólise térmica em um forno de leito fixo Flyever, FT-1200, aquecido eletricamente por resistência que se encontra na parede interna do forno.

Para realizar a pirólise, o caroço do açaí *in natura* foi pesado e depositado em uma baqueta de vidro borossilicato e esta foi inserida no reator cilíndrico de vidro borossilicato e acoplado a um balão com 2 bocas, para entrada dos gases da reação de pirólise e evasão dos gases não condensáveis, contido em um banho ultratermostático, modelo SL 152 - Solab, a 2 °C para resfriamento e condensação dos gases formados. Com atmosfera de 300 mL.min⁻¹ de N₂ e temperatura de 550 °C por 60 minutos e com rampa de aquecimento de 10 °C/min. Ao final de cada ensaio, os produtos líquidos e sólidos foram coletados, pesados para obtenção de rendimento e apenas o produto sólido armazenado para uso.

Caracterizações Físico-Químicas

O estudo de Difração de Raios X (DRX) foram conduzidos em um aparelho da Bruker D2Phaser, equipado com um detector Lynxeye e radiação de cobre (CuK α λ = 1,54Å) com um filtro de níquel, sob uma voltagem de 30 kV e uma corrente de 10 mA, no LABPEMOL/UFRN - Laboratório de Peneiras Moleculares. As fotografias de

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Dispersão de Elétrons (EDS) foram obtidas no aparelho TESCAN MIRA 4, empregando um detector secundário in-Beam SE com uma energia de 10KeV, ambas realizadas no LABPEMOL/UFRN.

Adsorbato

A solução estoque do corante azul de metileno (AM) da marca Nuclear CI-52015 foi preparada pela dissolução de 1 g de corante em 1000 mL de água ultrapura do tipo I. As soluções foram preparadas a partir da diluição da solução estoque com a concentração em ppm.

Adsorção

A determinação da adsorção do corante azul de metileno foi realizada pelo método batelada onde foram feitos testes como: massa do adsorvente, concentração do corante, tempo de agitação e granulometria. Os testes foram feitos em triplicata e em erlenmeyers de 125 ml envelopados com papel alumínio para proteger da exposição à luz, a fim de evitar influenciar na concentração do corante. Em seguida, foram colocados em uma mesa agitadora modelo SL 180/DT - Solab a 200 rpm em um determinado tempo e depois, em uma centrífuga modelo NT-810 - Nova Técnica a 4000 rpm por 20 min para a separação do adsorvente.

Assim que centrifugado, é retirado uma alíquota do adsorbato para analisar a absorbância em um espectrofotômetro de ultravioleta e visível (UV-Vis) - Evolution One, faixa espectral de 190 nm a 1100 nm, com 1 cm de caminho óptico.

Variação de massa do adsorvente

Para os testes de massa do BAC, foram utilizados as massas 10, 50 e 100 mg em 25 mL da solução do corante na concentração de 8 ppm. Para a amostra de BC-BAC foram utilizadas as massas de 10, 50, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 e 1000 mg, em 25 mL da solução do corante sob mesma concentração.

Tempo de agitação

Para o teste de tempo de agitação, o resultado de melhor massa foi submetido aos tempos de agitação de 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 90, 120 e 180 minutos e em seguida, centrifugado por 20 minutos.

Granulometria

O teste de granulometria foi realizado para verificar a adsorção referente ao tamanho do adsorvente com a biomassa nos seguintes parâmetros: BAC peneirado em 100 mesh, 140 mesh, 16 mesh e >16 mesh, apenas quebrado em pedaços, o caroço do açaí inteiro e sem palha, apenas a palha e o caroço do açaí inteiro com palha.

Concentração

A análise da concentração máxima do corante foi realizada com testes com o açaí nas melhores condições e nas concentrações de 10, 12, 15 e 18 ppm.

Modelos cinéticos

Com a finalidade de analisar as características da cinética de adsorção na interação do corante AM com as amostras, foi utilizado os modelos de Pseudo primeira-ordem (Equação 1) e Pseudo segunda-ordem (Equação 2).

(Eq.1) Pseudo primeira-ordem

$$\frac{dq}{dt} = K_1 * (q_e - q_t)$$

Em que K_1 é a constante da velocidade de adsorção pseudo primeira-ordem (L/h); t é o tempo de adsorção (h), q_e e q_t são as quantidades adsorvidas no equilíbrio e no tempo t , dados em (mg/g).

(Eq.2) Pseudo segunda-ordem

$$\frac{dq}{dt} = K_2 * (q_e - q_t)^2$$

Onde K_2 é a constante da velocidade de adsorção pseudo segunda-ordem (mg/g h) e q_e é a quantidade absorvida no equilíbrio (mg/g).

Isotermas

Os dados de equilíbrio experimental das isotermas de adsorção da amostra BAC foram ajustados de acordo com os modelos de Langmuir (Equação 3), Freundlich (Equação 4), Redlich-Peterson (Equação 5) e Sips (Equação 6).

(Eq.3) Langmuir

$$Q_e = \frac{Q_m * K_L * C_e}{1 + K_L * C_e}$$

Onde C_e é a concentração da solução, Q_m é a capacidade máxima de adsorção e K_L é a constante relacionada à energia livre de adsorção

(Eq.4) Freundlich

$$Q_e = K_f * C_e^{\frac{1}{n}}$$

Onde C_e é a concentração da solução, K_f é a constante de Freundlich e n é a intensidade de adsorção.

(Eq.5) Redlich-Peterson

$$Q_e = \frac{K_{RP} * C_e}{1 + a_{RP} * C_e}$$

Na qual, K_{RP} e a_{RP} são constantes de Redlich-Peterson com as unidades (L/g) e (mg/L) respectivamente, onde g é o expoente de Redlich-Peterson (adimensional) cujo valor deve ser menor igual que 1.

(Eq.6) Sips

$$Q_e = \frac{q_{max} * (K_s C_e)^n}{1 + (K_s C_e)^n}$$

Onde C_e é a concentração da solução, q_{max} correspondente à máxima capacidade de sorção (mg/g), K_s é a constante de equilíbrio Sips (L/mg) e n representa o grau de heterogeneidade do sistema podendo variar de 0 a 1.

Resultados e Discussão

1. Difração de Raio-X (DRX)

A difração de Raios-X tem como objetivo identificar as regiões cristalinas e amorfas presentes na estrutura do açaí. Na Figura 1, exibe o difratograma das amostras BAC e BC-BAC.

Para o BAC, apresenta alguns picos para o ângulo (2θ) sendo os principais com valores iguais a 16° , 18° , $20,2^\circ$, $23,6^\circ$ e $25,4^\circ$. Dessa forma, o BAC por ser um material lignocelulósico, apresenta picos característicos de uma semi-cristalinidade referente à lignina e uma fase amorfa sem picos. De acordo com Silva et al. (8), os picos de 2θ caracterizados próximo às regiões $15,0^\circ$, $16,7^\circ$, e $23,6^\circ$ correspondem a celulose I, e as regiões 21° , 22° e 15° são referentes a celulose presente na parede celular vegetal. Por conseguinte, devido ao fato do BC-BAC ser um material formado predominantemente de carbono, o mesmo não apresenta o comportamento semi-cristalino, assumindo um comportamento de uma amostra amorfa devido às quebras da estrutura cristalina no processo de craqueamento térmico.

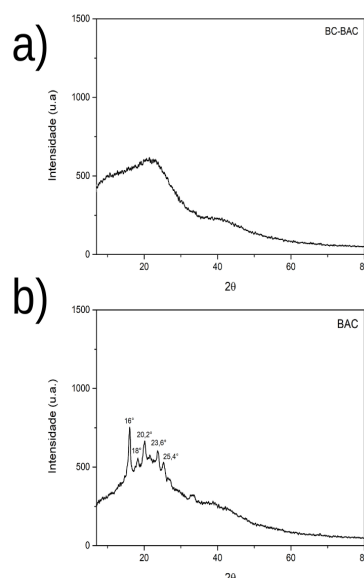


Figura 1- Difração de raio-x do caroço do açaí, sendo a) BC-BAC e b) BAC.

2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A partir da análise de microscopia eletrônica de varredura feita para as amostras de BAC e BC-BAC foi possível analisar que as cavidades de açaí possuem morfologia heterogênea, superfícies porosas e estruturas irregulares.

Ao analisar a Figura 2, a amostra BAC possui uma superfície lisa, diferentemente da amostra BC-BAC que passou pelo processo de pirólise em altas temperaturas, resultando em uma estrutura mais fragmentada, o que pode corroborar com a diminuição da área superficial e, consequentemente menor volume de poros encontrado (3).

A morfologia do material foi completamente modificada para uma superfície porosa contendo micro e mesoporos.

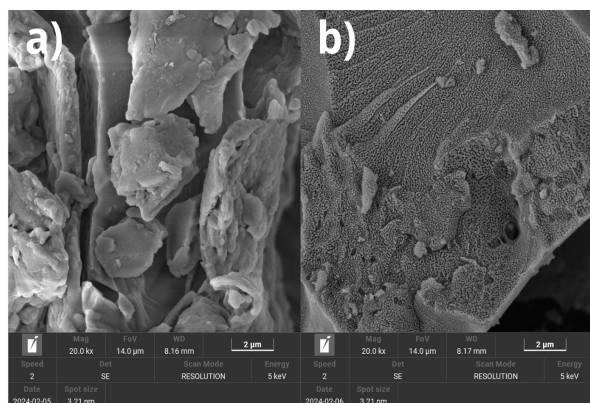


Figura 2- Microscopia eletrônica de varredura do caroço do açaí, sendo a) BAC e b) BC-BAC.

3. Curva de calibração.

A curva de calibração tem como objetivo estabelecer a relação entre os valores de absorbância obtidos experimentalmente e as concentrações previamente determinadas das soluções padrão. Para o analito em questão (AM), essa relação foi determinada na faixa de 664 nm. A equação obtida apresenta um coeficiente de correlação linear de $R^2 = 0,9959$, indicando excelente linearidade na faixa de concentração analisada e conformidade com a Lei de Lambert-Beer. Dessa forma, foi possível obter a equação da reta $y = 0,1715x + 0,0749$ que pode ser empregada para calcular a concentração correspondente à absorbância medida nesse comprimento de onda.

4. Adsorção.

Primeiramente, foi realizado um teste de adsorção utilizando diferentes granulometrias e partes do açaí. Os resultados mais eficientes, com aproximadamente 99% de adsorção, foram observados nos caroços triturados com granulometria mais fina, obtida por meio de peneiras de 100 e 140 mesh. Em seguida, os caroços com palha, não triturados, apresentaram uma taxa de adsorção em torno de 90%. (5).

O melhor resultado foi obtido com 10 mg, alcançando aproximadamente 98% de adsorção e valor de Q_e aproximadamente $15,9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. Nos ensaios com 50 mg e 100 mg, houve dispersão do material, resultando em uma coloração alaranjada na solução, devido à coloração do caroço do açaí.

No entanto, os resultados de adsorção foram baixos, tornando necessário o aumento da massa do adsorvente. Assim, a massa teve aumento gradualmente até atingir 1 g. Como mostrado na Figura 3, a partir de 400 mg já se obteve uma adsorção significativa.

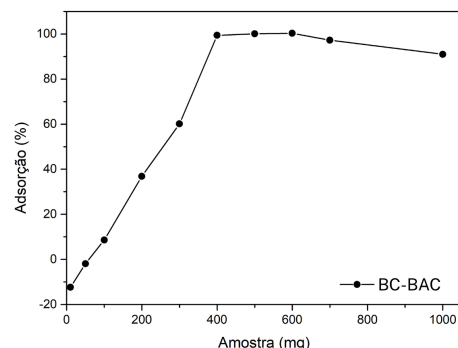


Figura 3- Quantidade de BC-BAC utilizada por % de adsorção. Pode-se analisar que a partir dos 400 mg a adsorção possui valores semelhantes.

O adsorvente BAC apresentou um excelente desempenho em comparação ao BC-BAC, devido à maior área superficial, como verificado no estudo por MEV. Este fato pode ser atribuído ao tamanho da molécula de Azul de Metileno, que possui um comprimento de $13,82 \text{ Å}$ a $14,47 \text{ Å}$, e largura de aproximadamente $9,5 \text{ Å}$ (5). A adsorção se manteve com pequenas variações entre 98% e 99% a partir de 10 minutos e permaneceu relativamente constante até o final dos 60 minutos, como mostrado na Figura 4. No caso do BC-BAC, não foi necessário realizar o teste de tempo, pois o BAC já havia atingido o valor esperado assim que foi iniciada a agitação.

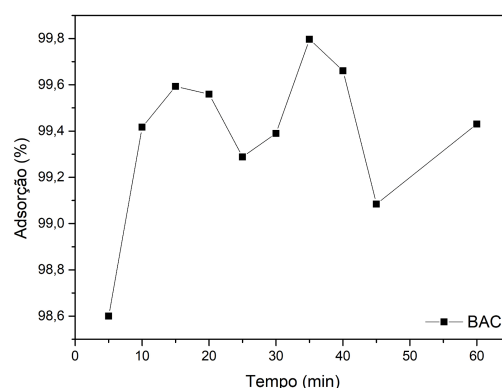


Figura 4- Tempo de agitação utilizado por % de adsorção. O gráfico apresenta que a partir dos 5 minutos de agitação, a adsorção apresentou valores muito próximos

Segundo Djama et al. (7), a fase inicial do processo mostra uma taxa de remoção mais elevada de AM, o que pode ser atribuído à disponibilidade de muitos sítios de adsorção livres e ao grande gradiente de concentração presente no início.

À medida que o processo avança, a taxa de adsorção se torna mais lenta, pois os sítios de adsorção começam a se

esgotar e o gradiente de concentração diminui, caracterizando a segunda fase. No final, o sistema atinge a saturação ou o equilíbrio, onde não há mais sítios de adsorção disponíveis. Essa etapa é marcada pelo tempo de equilíbrio, que nesse estudo foi de 5 min.

A adsorção começa a se manter constante até a concentração de 15 ppm, onde tem valores parecidos com o de 18 ppm como observado na Figura 5. Portanto, o BAC consegue obter ótimos resultados de adsorção em soluções de AM de até 15 ppm.

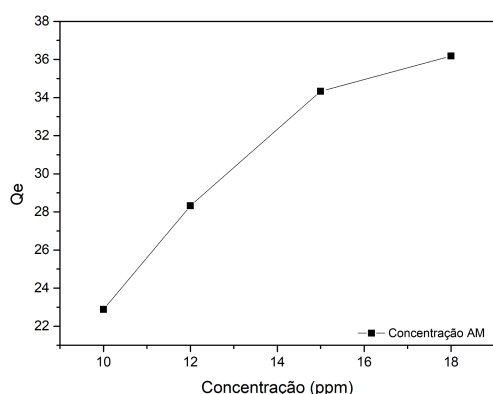


Figura 5- Capacidade de adsorção (Q_e) naquela concentração.

5. Modelo cinético

Considerando o mecanismo de adsorção, os modelos cinéticos foram aplicados aos dados experimentais para o sistema com BAC. Os valores de desvio-padrão para o modelo de Pseudo Primeira ordem e para o Pseudo Segunda ordem foram de 3,315058647 e 2,106186921 respectivamente. Com base nos resultados obtidos, o AM apresentou melhor ajuste ao modelo de Pseudo Primeira Ordem. Embora o desvio-padrão do modelo cinético de pseudo-primeira ordem seja maior, ele apresenta uma adsorção mais rápida e constante em comparação com o modelo de pseudo-segunda ordem.

De acordo com Kajjumba et al. (9), o modelo pseudo primeira-ordem assume que a taxa de ocupação dos sítios de adsorção é proporcional ao número de sítios desocupados, tornando-o particularmente adequado para casos em que a concentração do adsorbato influencia fortemente a cinética, como em determinados processos de adsorção em fase líquida.

6. Isotermas

A Tabela 1 apresenta os valores de R^2 para cada modelo, e o modelo Sips foi o que obteve o melhor resultado com o R^2 mais próximo de 1. O modelo Sips é um híbrido dos modelos Langmuir e Freundlich. Em baixas concentrações de adsorbato, seu comportamento é similar ao modelo de Freundlich e em concentrações mais altas, ele prevê a adsorção em monocamada como a isoterma de Langmuir (10,11). O modelo é eficaz para prever sistemas de

adsorção heterogêneos e supera a limitação do modelo de isoterma de Freundlich, que prevê um aumento contínuo na quantidade adsorvida com o aumento da concentração.

Modelo	R^2
Langmuir	0,989
Freundlich	0,984
Peterson	0,994
Sips	0,996

Tabela 1- Resultados de R^2 para cada isoterma.

Conclusões

O BAC possui baixo custo e não requer tratamentos adicionais na biomassa para alcançar resultados promissores. Considerando as condições empregadas nesta investigação, é preciso empregar uma massa de 400 mg de biocarvão (BC-BAC) para isto. Em relação à granulometria, além do açaí triturado e peneirado, caroços com palha, não triturados, também apresentaram um excelente desempenho, contribuindo para o custo-benefício. O BAC apresentou a máxima adsorção na concentração de 15 ppm do corante, após ter alcançado valores de 35 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$. Segundo observado, o modelo cinético de pseudo-primeira ordem foi o mais adequado para ajustar-se à adsorção de AM, assumindo que a taxa de ocupação dos sítios de adsorção é proporcional ao número de sítios ainda desocupados. Para a isoterma da reação, o modelo mais favorável foi o de Sips, que prevê sistemas de adsorção heterogêneos e aumento contínuo na quantidade adsorvida com o aumento da concentração.

O caroço de açaí se mostrou uma excelente alternativa para a adsorção por ser um material sustentável, de baixo custo de produção e abundante na região Norte do Brasil.

Agradecimentos

O presente estudo foi apoiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq Projeto PIB20283-2022) ao LABPEMOL pelas análises de DRX e MEV, ao LAPET pelas análises de UV-VIS, ao NUPPRAR-LABPROBIO pelo espaço para realização dos experimentos.

Referências

1. R. K. S. Santos et al., Environ. Sci. Pollut. Res., 2023, 30(18), 52485–52497.

2. C. S. F. Xavier; F. F. Vieira; M. P. Alves; J. T. de Sousa, *Research, Society and Development*, 2021, **10**(7), e59110716974. DOI: 10.33448/rsd-v10i7.16974.
3. A. S. V. de Almeida; W. T. Vieira; M. D. Bispo; S. F. de Melo; T. L. da Silva; T. L. Balliano; M. G. A. Vieira; J. I. Soletti, *J. Environ. Chem. Eng.*, 2021, **9**(1), 104891. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104891>.
4. A. L. Rech (2014). Tese de Doutorado, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2014
5. I. Khan; K. Saeed; I. Zekker; B. Zhang; A. H. Hendi; A. Ahmad; S. Ahmad; N. Zada; H. Ahmad; L. A. Shah et al., *Water*, 2022, **14**(2), 242. <https://doi.org/10.3390/w14020242>.
6. Y. Kuang; X. Zhang; S. Zhou, *Water*, 2020, **12**(2), 587. <https://doi.org/10.3390/w12020587>.
7. C. Djama; A. Bouguettoucha; D. Chebli; A. Amrane; H. Tahraoui; J. Zhang; L. Mouni, *Sustainability*, 2023, **15**(13), 10364. <https://doi.org/10.3390/su151310364>.
8. P. H. N. Silva, Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2023.
9. G. W. Kajjumba; S. Emik; A. Öngen; H. K. Özcan; S. Aydin in *Modelling of Adsorption Kinetic Processes—Errors, Theory and Application*, IntechOpen, 2019. <https://doi.org/10.5772/intechopen.80495>.
10. K. Y. Foo; B. H. Hameed, *Chem. Eng. J.*, 2010, **156**(1), 2–10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>.