



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**ESTUDO SOBRE A CASCA DO PINHÃO COMO POTENCIAL  
ADSORVENTE PARA REMOÇÃO DE O-CRESOL EM  
AMOSTRAS AQUOSAS**

**MATHEUS RODRIGUES SANTOS**

Florianópolis  
Abril/2021

**Matheus Rodrigues Santos**

**ESTUDO SOBRE A CASCA DO PINHÃO COMO POTENCIAL  
ADSORVENTE PARA REMOÇÃO DE O-CRESOL EM AMOSTRAS  
AQUOSAS**

Relatório apresentado ao Departamento de Química  
da Universidade Federal de Santa Catarina,  
como requisito parcial da disciplina de  
Estágio II (QMC 5512)

---

**Orientador: Prof. Dr. Luiz Augusto dos Santos Madureira**

---

**Co-orientador: Heitor Alexandre Gonçalves Bazani**

Florianópolis  
Abril/2021

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela oportunidade de poder aprender mais a fundo sobre a sua criação através do curso de química, por me dar forças e me ajudar a chegar até aqui.

Aos meus pais Alcioni e Roseli que acreditaram em mim, me incentivaram e me apoiaram durante os anos da graduação. Meu pai, zelador e minha mãe diarista, estão formando o segundo filho na UFSC. Minha eterna gratidão a vocês.

Sou grato às minhas duas irmãs que sempre foram exemplo pra mim, fizeram parte da minha educação e que às vezes puxavam minha orelha, mas constantemente me motivaram.

À minha namorada que antes da fase final; me ajudou a clarear o caminho para chegar até aqui, que se tornou minha noiva e tomou conta das nossas responsabilidades pessoais pra me deixar livre pra escrever este trabalho de conclusão e que, como minha esposa, ficava durante as noites me fazendo companhia, mesmo cansada e com trabalho a fazer, sempre esteve do meu lado, me apoiando, incentivando e me acompanhando.

À professora Iolanda pelas palavras que me acalmaram e me ajudaram a ver a luz no fim do túnel e ao professor Luiz Madureira pela orientação deste trabalho e por ter aberto as portas do laboratório para a realização de parte desse estudo antes da pandemia. Aos colegas de laboratório Marina, Karine, Josi, Cris, Ângela e Gustavo. Agradeço ao meu co-orientador Heitor que mesmo na pandemia me ajudou com análises, resultados, revisões e todas as versões de correção que ele fez do presente estudo.

Aos poucos e bons amigos que fiz durante todos esses anos de faculdade. Renan que sempre nos ensinava e depois nos deu aula, Pedro que sempre fazia os relatórios pois era a cabeça da equipe e eu o técnico. E ao meu amigo Rafael com fh, aquele me ensinava antes da prova, que ia para a BS depois da aula, companheiro das noites de estudo, que dividia as pizzas enquanto estudávamos pra quântica e coordenação. Amigo, semestre que vem é você.

À Universidade Federal de Santa Catarina e a todos os integrantes do Departamento de Química que fizeram parte da minha formação.

## SUMÁRIO

1	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	6
2	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	7
2.1	PETRÓLEO.....	7
2.1.1	<b>Resíduos</b> .....	8
2.1.2	<b>Fenóis</b> .....	8
2.2	ADSORVENTES.....	10
2.3	PINHÃO.....	12
2.3.1	<b>Uso da casca de pinhão como bioissorvente</b> .....	13
3	<b>OBJETIVOS</b> .....	14
3.1	OBJETIVO GERAL.....	14
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	14
4	<b>MATEIRAIS E MÉTODOS</b> .....	15
4.1	PREPARAÇÃO DO BIOSSORVENTE.....	15
4.2	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	15
4.3	SEGURANÇA NO LABORATÓRIO E TRATAMENTO DE RESÍDUOS.....	15
5	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	17
6	<b>PERSPECTIVAS FUTURAS</b> .....	22
7	<b>CONCLUSÃO</b> .....	23
8	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	24

## RESUMO

O pinhão, semente da *Araucaria angustifolia*, é uma iguaria típica da região sul do Brasil. Seu consumo gera a casca como resíduo que é descartado. Estudos comprovam que este material é um bom adsorvente para corantes como azul de metileno, laranja 16 e também a remoção de Cr(VI) de soluções aquosas. Com o objetivo de relacionar os resultados das caracterizações com estudos anteriores para que *o*-cresol possa ser futuramente removido de soluções aquosas, adquiriu-se o pinhão em Florianópolis – SC. A casca natural de pinhão (CNP) foi caracterizada via adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>, microscopia eletrônica de varredura (SEM), análise espectroscópica na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e análise elementar CHN. Os resultados de área específica e SEM evidenciam que a forma natural do bioadsorvente é pobre em poros e o valor da área encontrada é baixo quando relacionada com amostras que foram tratadas. Porém, estudos evidenciaram que mesmo na forma natural, a casca do pinhão é capaz de adsorver o corante reativo laranja 16 de soluções aquosas. Os resultados de FTIR confirmaram a presença de grupos hidroxila e também de aromaticidade, sendo assim possíveis sítios para interação com *o*-cresol e sua adsorção.

Palavras-chave: Casca do pinhão, bioadsorvente, adsorção, fenóis, *o*-cresol

## INTRODUÇÃO

O aumento de acidentes na obtenção do petróleo, assim como a disposição incorreta dos efluentes de refinarias, plantas petroquímicas e gaseificadoras de coque, com teores elevados de compostos orgânicos tóxicos em cursos naturais, são base para diversos estudos atuais que visam apresentar novas técnicas de tratamento e/ou remoção dos poluentes desta atividade industrial como forma de diminuição dos impactos ambientais causados na extração e refino do petróleo.

A borra do petróleo é rica em compostos fenólicos, dentre eles *o*-cresol, poluente alvo de estudo deste projeto, composto derivado do fenol que apresenta toxicidade capaz de afetar organismos aquáticos mesmo em baixas concentrações, além de alterar propriedades organolépticas da água e trazer riscos à saúde humana por ter potencial carcinogênico.

Visando maior controle, legislações ambientais mais restritivas, foram estabelecidas em relação aos limites de concentração de fenóis em efluentes industriais destinados ao meio ambiente, promovendo o desenvolvimento de novas tecnologias limpas para a remoção deste poluente.

A adsorção é um método alternativo para tratamento de efluentes contendo fenóis com baixa concentração. Embora este método seja amplamente estudado com matriz adsorvente composta por carvão ativado, adsorventes naturais, denominados biossorventes tem apresentado resultados promissores tanto nas formas tratadas quanto natural, mantendo as principais características para um bom adsorvente, como alta capacidade de adsorção, baixa reatividade térmica, baixa relação custo-benefício e abundância.

No contexto apresentado, o presente trabalho visa realizar um estudo que compara com literaturas disponíveis sobre a possível remoção do *o*-cresol de soluções aquosas utilizando biossorvente produzido a partir da casca do pinhão em sua forma natural. A casca do pinhão, resíduo regional abundante proveniente do consumo da semente na culinária, tem sido aplicada na remoção de corantes no tratamento de efluentes, portanto, a proposta deste estudo é caracterizá-la e comparar os resultados obtidos com os da literatura para análise de possível aplicação como biossorvente para a retirada de *o*-cresol de amostras aquosas.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 PETRÓLEO

O petróleo é uma combinação rica em hidrocarbonetos, compostos formados de carbono e hidrogênio, podendo conter variadas e pequenas quantidades de nitrogênio, oxigênio, sais, compostos de enxofre e íons metálicos. Para que haja a formação do óleo são necessárias condições específicas de pressão e isolamento de material orgânico em camadas do subsolo de bacias sedimentares. Também são requisitos para a formação do petróleo a presença de matéria orgânica em algum tipo rocha reservatório, comumente porosa, e uma cobertura de rocha seladora impedindo a lixiviação do óleo<sup>1</sup>.

As perfurações em bacias *offshore*, localizadas distantes da costa, possuem profundidades distintas e afetam diretamente na dificuldade e no custo do processo de exploração<sup>2</sup>, como por exemplo, o pré-sal. Segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biomassa (ANP) a Bacia de Campos localizada desde a cidade de Vitória (ES) até Arraial do Cabo (RJ) em uma área de aproximadamente 100 mil quilômetros quadrados, em junho de 2020 foram extraídos 883.815 barris de petróleo por dia. Nesse mesmo período, na Bacia de Santos foram extraídos 2.018.900 barris de petróleo por dia em uma área de aproximadamente 200 mil quilômetros quadrados. No ano de 2020 a produção média diária no Brasil chegou a 2,94 milhões de barris por dia<sup>2,3</sup>.

Após extraído, o petróleo passa pelo processo de refino, na qual o óleo bruto é aquecido em uma torre de destilação e suas frações são separadas de acordo com o tamanho das cadeias carbônicas e suas respectivas temperaturas de ebulição. Os resultados desse processo são: gás de petróleo, gás liquefeito de petróleo, nafta, gasolina, querosene, óleo diesel, óleo lubrificante, óleo combustível e resíduos. Poucos compostos saem do processo de refino prontos para serem comercializados, e conseqüentemente, são utilizados outros procedimentos, como o craqueamento, que é a quebra de cadeias hidrocarbônicas maiores em cadeias menores, também o processo denominado reforma, que combina fragmentos menores para criar cadeias hidrocarbônicas maiores. Há ainda os processos de alquilação, extração de aromáticos e hidrotratamento<sup>1</sup>.

### 2.1.1 Resíduos

A partir do processo de refino do óleo de petróleo, gera-se uma grande quantidade de resíduos, denominada borra de petróleo. Esta, é formada por acúmulo de óleo no fundo dos tanques de armazenamento, por escória de flotação devido ao ar dissolvido no material, por lodo biológico formado pela água salina utilizada na fase de extração do óleo e também na formação geológica do local na qual foi extraído<sup>4,5</sup>. A borra é uma complexa mistura considerada uma emulsão estável de água e óleo, sólidos, hidrocarbonetos do petróleo e metais<sup>6</sup>. De acordo com a composição e a toxicidade, a NBR 1004 a classifica como resíduo perigoso Classe I<sup>7</sup>.

Segundo o Relatório Sustentabilidade 2019 da Petrobras, foram geradas 118 e 245 mil toneladas de resíduos perigosos e não-perigosos respectivamente, 55% a mais em relação aos valores de 2018 (para resíduos não-perigosos). Na Tabela 1, ilustra-se a quantidade de resíduos perigosos destinados à refino, exploração, armazenamento e outros. Observa-se que o gerenciamento adequado possibilitou que 74% da massa de resíduos perigosos fosse aplicada em rotas de reuso, reciclagem e recuperação.

**Tabela 1.** Destino dos resíduos perigosos

<b>Destino</b>	<b>Quantidade (mil ton)</b>
Refino, gás natural e energia	63
Exploração e produção	39
Serviços e tecnologia	0,2
Armazenamento e transporte	4
Comercialização	3

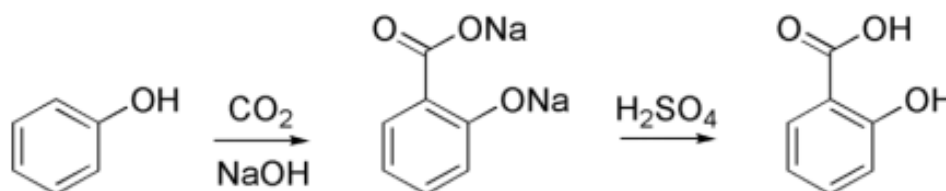
### 2.1.2 Fenóis

Fenóis estão presentes na composição da borra de petróleo. Cerca de 344 mg/kg de fenóis totais foram determinados em uma amostra de solo contaminado por esse resíduo<sup>8</sup>. Também denominados de hidroxibenzenos, possuem um grupo hidroxila ligado diretamente ao anel benzênico, além da família de compostos derivados dele<sup>9</sup>. O fenol é um importante produto químico industrial<sup>10</sup>, como reportado por Neves *et al.*,<sup>11</sup> que relata o uso dele para a produção do ácido salicílico, um precursor da aspirina, um fármaco amplamente utilizado como anti-inflamatório. Além



de estar presente na produção da aspirina, o fenol também se encontra na produção de corantes e resinas utilizadas em adesivos plásticos.

**Figura 1.** Reação para a formação do ácido salicílico<sup>12</sup>.



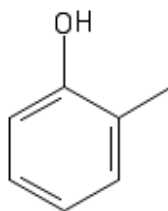
No início do século XIX o fenol foi isolado pela primeira vez a partir do alcatrão da hulha, e uma pequena parte dos mais de 2 milhões de toneladas de fenol produzidos nos Estados Unidos todos os anos são provenientes desta fonte<sup>10</sup>.

A presença de fenóis nos efluentes, oriundos de processos diversos, é de grande preocupação sanitária, pois são tóxicos aos seres humanos e aos organismos aquáticos<sup>11</sup>. Segundo a Resolução nº. 357 de 17 de março de 2005, a quantidade limite de fenóis totais presente na água é de 0,003 mg/L para águas doces de classe 1, que são destinadas ao abastecimento para consumo humano após tratamento simplificado, recreação de contato primário como natação, mergulho, irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e frutas que crescem rente ao solo.

Para que fenóis sejam retirados de efluentes, a técnica de extração líquido-líquido é uma via eficiente e economicamente viável, devido ao baixo consumo, no entanto, utiliza-se solventes orgânicos que podem acarretar problemas ambientais<sup>11</sup> e para concentrações baixas de soluto o processo se torna inviável pois os custos se tornam elevados<sup>13</sup>. Outras formas utilizadas de remoção de fenóis são: tratamento biológico, processos de extração, tratamento com carvão ativado, arraste com ar e osmose reversa<sup>13</sup>. Para a remoção de fenol de solução aquosa um biossorbente produzido a partir da casca do fruto do pinheiro (PFS) já foi utilizado<sup>14</sup>.

Uma subclasse dos fenóis, os cresóis, são fenóis substituídos com um substituinte metila<sup>9</sup>. De acordo com as regras IUPAC, o *o*-cresol, fórmula molecular C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O, é nomeado 2-metilfenol, mas também nomeado de 2-hidroxitolueno ou 2-cresol. O *o*-cresol é um fenol substituído com um substituinte metila na posição *orto*.

**Figura 2.** Estrutura molecular do o-cresol. Fonte: Autor.



Sua coloração varia entre amarelo e incolor, e possui ponto de ebulição e fusão em 191 °C e 29,8 °C, respectivamente. Sua solubilidade em água é de 2,5 g/100 mL e densidade de 1,05 g/cm<sup>3</sup>. Possui duas bandas de absorção na região do ultravioleta, em 238 nm e 281 nm. No âmbito veterinário é utilizado como antisséptico local e intestinal, parasiticida e desinfetante<sup>15</sup>.

Apesar de ser usado como medicamento veterinário, o o-cresol é classificado como possível carcinogênico para humanos<sup>16</sup>. As vias de exposição podem ser inalação, absorção pela pele, ingestão ou contato através da pele ou olhos. Os sintomas desse contato variam entre irritação dos olhos, pele e mucosa, efeitos no sistema nervoso central como confusão, dificuldade de respirar, queimação nos olhos e pele, e também pode causar danos no pâncreas<sup>17</sup>. À vista disso, são necessários processos simples e sustentáveis que removam o contaminante da água com o objetivo de não causar danos ao meio ambiente quando esses estão em contato com a natureza ou seres humanos e animais.

## 2.2 ADSORVENTES

A adsorção é um fenômeno de transferência de massa onde certos compostos após terem contato com outras substâncias, concentram as mesmas em suas superfícies. Os adsorventes são compostos insolúveis capazes de interagir com outros componentes seja física ou quimicamente, denominadas fisissorção ou quimissorção, respectivamente. Na adsorção física, interações do tipo de Van der Waals acontecem ligando o adsorvato à superfície do adsorvente, já na adsorção química, há partilha de elétrons ou troca entre o adsorvente e adsorvato, resultando em ligações químicas que por sua vez são mais fortes do que o fenômeno de fisissorção. Para que esse processo ocorra é necessário haver área de contato com a superfície do adsorvente, por isso, quanto maior é a área específica do composto, mais favorável será a adsorção. Isso também ocorre com a porosidade do material, fazendo com que sua área específica aumente consideravelmente<sup>18</sup>.

Quando ocorre adsorção e a quantidade de adsorvato na solução permanece constante ( $C_e$ ), o sistema atinge estado de equilíbrio e é possível determinar a capacidade de adsorção do adsorvente ( $q_e$ ). Ao construir gráficos contendo a capacidade de adsorção ( $q$ ) vs  $C_e$  através de uma massa de adsorvente e múltiplas concentrações de adsorvato, o resultado obtido é uma isoterma de adsorção que através de tratamento matemático a capacidade máxima de adsorção de um adsorvente é obtida experimentalmente<sup>18</sup>.

As isotermas comumente utilizadas são os modelos de Langmuir e Freundlich, mas existem outras como Temkin, Redlich-Peterson, Sips, entre outras. Cada uma propõe diferentes parâmetros de estudo, um exemplo é a isoterma de Langmuir que segue pressupostos como: número finito de sítios, sítios com energia equivalente e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras, a adsorção ocorre em monocamada e cada sítio comporta apenas uma molécula adsorvida. A equação que representa a isoterma de Langmuir é a seguinte:

$$q = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:

$q$ : quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$q_{max}$ : capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$K_L$ : constante de interação adsorvato/adsorvente ( $\text{L mg}^{-1}$ );

$C_e$ : concentração do adsorvato no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

O modelo de isoterma de Freundlich propõe que tanto a quantidade de adsorvente quando a concentração do adsorvato sejam utilizados em um modelo com características empíricas. O modelo pode ser aplicado para sistemas não ideais, superfícies heterogêneas, a adsorção acontece em multicamadas e os sítios apresentam diferentes energias adsortivas. A equação que representa a isoterma de Freundlich é a seguinte:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{Equação 2})$$

Que pode ser expressa da forma linearizada aplicando logaritmo em ambos os lados, resultando:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{Equação 3})$$

Onde:

$q_e$ : quantidade de soluto adsorvido ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$C_e$ : concentração de equilíbrio em solução ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$1/n$ : constante relacionada à heterogeneidade da superfície;

$K_F$ : constante de capacidade de adsorção de Freundlich ( $\text{mg}^{1-(1/n)} (\text{g}^{-1}) \text{L}^{1/n}$ ).

Com o estudo das diferentes isotermas de adsorção, chega-se a uma distribuição que mais se assemelha à isoterma obtida através dos resultados experimentais podendo concluir de que modo adsorvente e adsorvato irão interagir<sup>18</sup>.

Um adsorvente amplamente usado e conhecido é o carvão ativado, mas outras propostas estão sendo estudadas para que os custos se tornem menores e também haja a reutilização de matéria que seria destinada a aterros sanitários, implicando em uma forma sustentável de obter os resultados de maneiras diferentes utilizando diversos resíduos disponíveis. Alguns exemplos desses adsorventes naturais, chamados também de biossorventes, são: casca de coco<sup>19</sup>, bagaço da cana-de-açúcar<sup>20</sup>, fibra de bambu<sup>21</sup>, casca de banana<sup>22</sup>, casca de pequi<sup>23</sup>, serragem de madeira<sup>24</sup>, borra de café<sup>25</sup>, casca de laranja<sup>26</sup>, entre outros.

### 2.3 PINHÃO

O pinhão é a semente da *Araucaria angustifolia*, formada dentro da pinha, uma esfera de aproximadamente 15 a 20 centímetros, que tem sua colheita autorizada a partir do dia 1 de abril, de acordo com a Lei nº 15.457, de 17 de janeiro de 2011.

A região sul do Brasil é conhecida como a “*Terra do Pinhão*”, devido à alta produção e comercialização deste produto. O estado de Santa Catarina é o maior produtor de pinhão do Brasil, e no ano de 2018 foram colhidas cerca de 3500 toneladas da semente na serra catarinense, segundo a Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina (Epagri)<sup>27</sup>. O estado catarinense ainda sedia, no município de Lages, a chamada Festa do Nacional do Pinhão.

A parte interna da semente, além de nutritiva, é utilizada para consumo e preparo de receitas de diferentes pratos típicos. A semente cozida contém carboidratos, proteínas, lipídeos, além de cálcio, fósforo, magnésio, ferro, zinco e cobre<sup>28,29</sup>. Em média, as sementes variam entre 7 e 9 gramas, mas apenas a polpa é

aproveitada para consumo<sup>30</sup>. Sendo assim, a cada ano este mercado movimentada soma de 700 toneladas de resíduos que são descartados<sup>31</sup>. Este resíduo, atualmente, está sendo mais explorado em estudos científicos, por ser conhecido como um material rico em polifenóis e em taninos, espécies fenólicas que na natureza são encontradas nas formas de ésteres ou heterosídeos, que são capazes de fazer ligações de hidrogênio intra e intermoleculares, porém pouco abordado em estudos científicos relacionados à casca de pinhão<sup>32-34</sup>.

### **2.3.1 Uso da casca de pinhão como biossorvente**

A casca do pinhão vem sendo utilizada para a produção de materiais poliméricos<sup>32,35</sup> e mais amplamente como biossorvente. Já foi estudada nas formas *in natura* e carbonizada para a retirada do corante azul de metileno de efluentes aquosos<sup>30</sup>, de Procion Red MX 3B de solução aquosa pelas formas carbonizadas ativas e não ativas<sup>35</sup>, de vermelho reativo 194 de solução aquosa<sup>36</sup>, de corante reativo laranja 16<sup>37</sup>, na adsorção de metais pesados utilizando cascas nas formas natural, crua e cozida<sup>38</sup>, e na adsorção de Cr(VI) na forma natural<sup>39</sup>, entre outros adsorvatos. Sendo assim, o presente estudo tende a relacionar resultados de diferentes formas de tratamento da casca do pinhão para futuramente ser utilizada como biossorvente para remoção de o-cresol de amostras aquosas.

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 OBJETIVO GERAL

Observar a possibilidade da remoção de o-cresol de solução aquosa via adsorção utilizando como adsorvente a casca natural de pinhão (CNP).

#### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Produzir um biossorvente na forma natural a partir da casca do pinhão;
- Caracterizar a área específica do biossorvente através do método de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>;
- Determinar a composição elementar de átomos de carbono, hidrogênio e nitrogênio na amostra de adsorvente pela técnica de análise elementar de CHN;
- Analisar os grupos orgânicos presentes na amostra via análise espectroscópica na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR);
- Analisar o material via microscopia eletrônica de varredura (SEM) e relacionar os resultados das caracterizações do biossorvente da casca de pinhão com a literatura;
- Propor modificações químicas ou físicas no material para futuras empregabilidades.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 PREPARAÇÃO DO BIOSORVENTE

O pinhão foi adquirido no mercado local em Florianópolis – SC, Brasil. As cascas foram separadas das sementes manualmente, lavadas com água para a retirada da sujeira depositada na superfície e após a lavagem as cascas foram secas a 100 °C em estufa durante 60 minutos e moídas em moinho de bolas, com esferas de aço inox por 10 minutos.

### 4.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Para caracterizar o teor de carbono, hidrogênio e nitrogênio do biossorvente foi utilizada a análise elementar CHN empregando o equipamento CE Instruments EA 1110 CHNS-O, localizado na Central de Análises do Departamento de Química - UFSC.

A análise de área específica foi realizada através do método de fisissorção de nitrogênio com o equipamento QuantaChrome Nova 2200e do Laboratório 312, localizado no Departamento de Química. A amostra foi termicamente tratada sob vácuo à 90 °C, para remoção de moléculas fisissorvidas, e posteriormente analisadas isotermicamente à -196 °C, aplicando o método BET (Brünauer-Emmett-Teller)<sup>40</sup> para o cálculo da área específica, utilizando os pontos de pressão relativa ( $p/p_0$ ) de 0,05 até 3,00.

O biossorvente também foi caracterizado por espectroscopia vibracional na região do infravermelho com o equipamento Bruker modelo Alpha. O espectro foi obtido com uma resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ , analisado na faixa de 4000 até 400  $\text{cm}^{-1}$  em *pellet* de KBr de grau analítico.

Amostras da casca do pinhão foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (SEM) através do JEOL JSM-6390LV.

### 4.3 SEGURANÇA NO LABORATÓRIO E TRATAMENTO DE RESÍDUOS

O trabalho diário em laboratório, para a realização das análises, deve ser sempre com o uso de equipamentos de proteção individual – EPI, como jaleco de algodão com mangas longas, luvas e óculos além do uso de calça e sapato fechado.

O manuseio de soluções, desde a preparação até o uso, devem ser todos realizados em capela com exaustores ligados, pois o *o*-cresol possui elevados níveis de toxicidade. Os volumes devem ser transferidos com micropipetas para frascos com

tampa e a agitação deve ser feita com os mesmos fechados, pois além do risco de contaminação o odor do padrão é demasiadamente forte e incômodo.

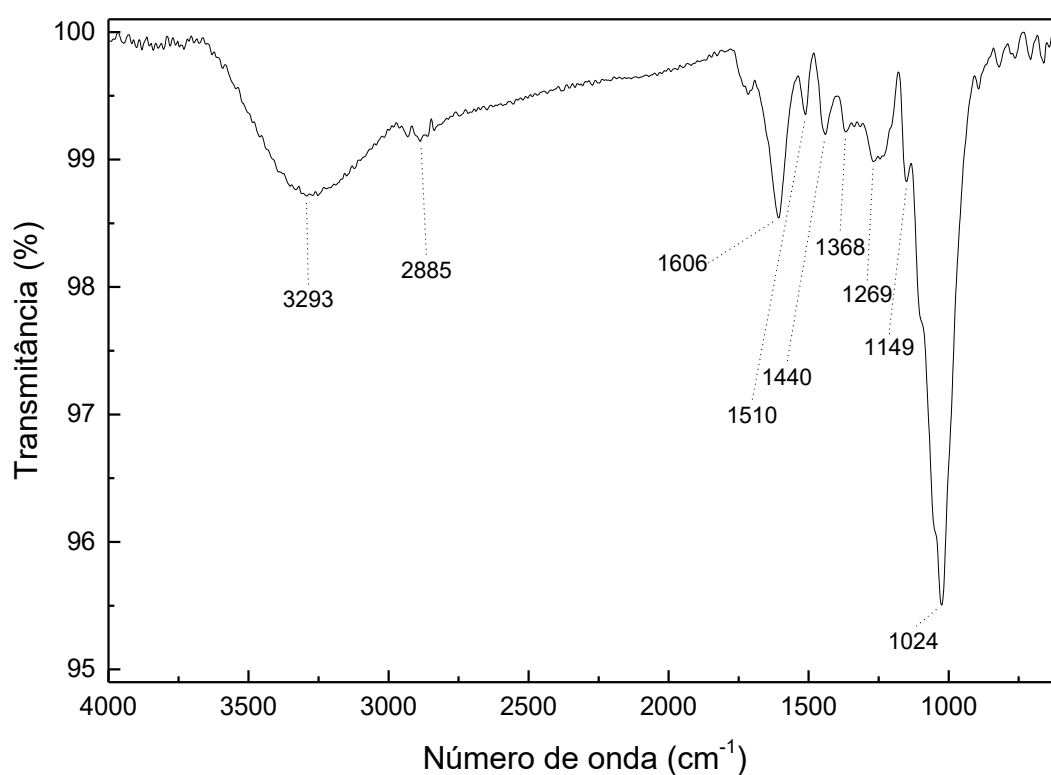
Frascos menores utilizam menores quantidades de padrão e conseqüentemente geram menos resíduos. Havendo a adsorção total ou parcial do o-cresol no adsorvente, as soluções aquosas devem ser descartadas em local apropriado. Já o adsorvente usado nos processos de adsorção deve ser separado em local adequado para resíduos sólidos contaminados para ser destinado até descarte apropriado.



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com a finalidade de comprovar características da CNP como bioissorvente no tratamento de efluentes para remoção de *o*-cresol, foram realizadas caracterizações físicas e químicas. Para as caracterizações físicas realizaram-se as análises de área específica e SEM e, para as químicas realizaram-se as análises de FTIR e análise elementar CHN. Aplicou-se a análise de FTIR para observar quais possíveis grupos químicos estão presentes na amostra, conforme ilustra a figura a seguir.

**Figura 3.** Espectro de FTIR das cascas do pinhão.



As bandas de absorção com máximos em 3293 cm<sup>-1</sup> e 2885 cm<sup>-1</sup> são atribuídas aos estiramentos das ligações O-H e ligações C-H de grupos alifáticos, respectivamente<sup>14,41</sup>. Uma banda é observada em 1606 cm<sup>-1</sup> e corresponde às ligações C=C de anéis aromáticos, também observadas nas bandas em 1510 cm<sup>-1</sup> e 1440 cm<sup>-1</sup>. Diversas bandas entre 1368 e 1024 cm<sup>-1</sup> podem se referir a ligações C-O, justificando a presença de taninos na composição da casca do pinhão<sup>14,41,42</sup>. Logo, é possível encontrar grupos funcionais, como hidroxilas, que podem interagir de forma química com o *o*-cresol potencializando sua possível atividade como adsorvente de *o*-cresol.

A Tabela 2 apresenta as porcentagens obtidas através da análise elementar CHN realizada em uma amostra do bioissorvente que resultou em uma fórmula mínima aproximada  $C_{12}H_5N_1$ , sendo possível notar a alta relação C/H que indica o grau de aromaticidade corroborando para a interação com o adsorvato<sup>25</sup>. Além dos resultados obtidos dos constituintes da CNP, a presença de grupos fenólicos é evidenciada na análise feita de uma amostra de casca de pinhão também na forma natural (PW) para a remoção de corantes têxteis. Essa quantidade de grupos fenólicos podem ser sítios ativos responsáveis por interagir com *o*-cresol fazendo com que a CNP possa adsorver o *o*-cresol<sup>42</sup>.

**Tabela 2.** Composição de carbono, hidrogênio e nitrogênio da casca de pinhão.

Composto	Quantidade (%)
C	60,55
H	2,18
N	5,62
Fenólicos (mmol g <sup>-1</sup> ) <sup>42</sup>	1,86

A análise da área específica está ilustrada na Tabela 3 juntamente com dados obtidos de outros estudos. A CNP é o bioissorvente do presente estudo, o PFS é o bioissorvente obtido através da pinha, fruto do pinheiro norte americano tratado termicamente a 350 °C. O PW e o Cr-PW bioissorvente do mesmo estudo do qual PW é a forma natural e Cr-PW é a forma tratada quimicamente com uma solução de 500 mg L<sup>-1</sup>, ambos utilizados para a retirada de corantes têxteis. Por fim o C-PW que foi carbonizado com ácido sulfúrico concentrado para a remoção de azul de metileno e também laranja reativo 16 de amostras aquosas.

**Tabela 3.** Área específica dos bioissorventes.

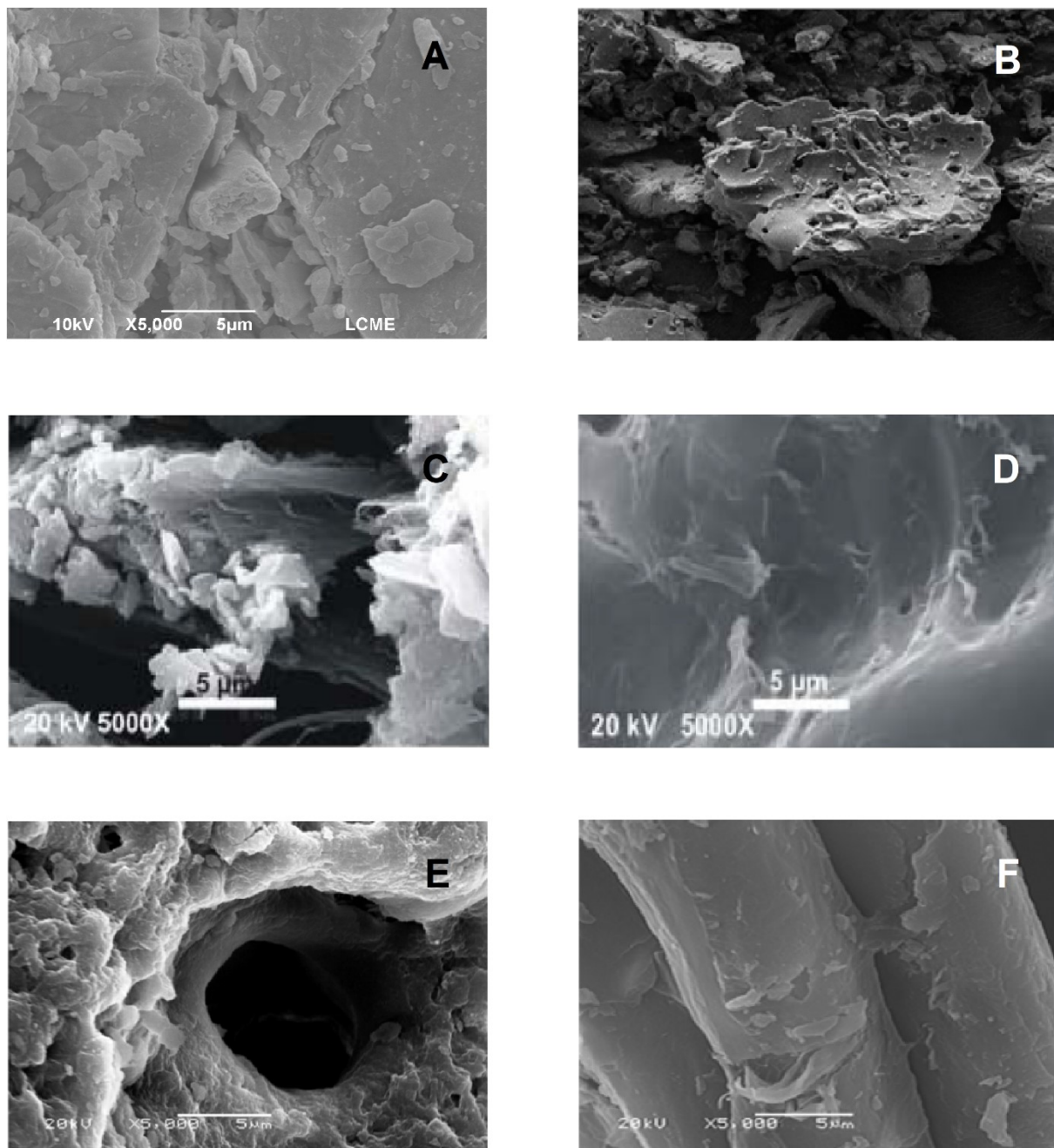
Bioissorvente	Área específica (m <sup>2</sup> /g)
Casca de pinhão CNP (presente estudo)	0,76
Casca do fruta do pinheiro (PFS – 350 °C) <sup>14</sup>	0,82
Casca de pinhão (PW) <sup>42</sup>	63
Casca de pinhão tratada com Cr (Cr-PW) <sup>42</sup>	300
Casca de pinhão carbonizada (C-PW – 100 °C) <sup>30</sup>	702

A área obtida através da análise de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> para a amostra de bioissorvente da CNP, quando comparada com outros resultados da literatura é menor, porém, próxima ao valor da PFS que adsorveu fenol em amostras aquosas<sup>14</sup>. Outros bioissorventes produzidos a partir da *Araucaria angustifolia* resultaram em áreas superficiais maiores de acordo com o tipo de tratamento realizado. No tratamento do C-PW, foi obtida a maior área específica, já para o tratamento com cromo a área foi 57,3% menor que a anterior. Para as formas naturais, CNP e PW as áreas obtidas são menores, levando à conclusão de que os tratamentos térmico e químico aumentam consideravelmente a área específica do adsorvente. A diferença de áreas específicas entre a CNP e o PW pode se dar através da diferença na preparação do bioissorvente, pois para o PW o pinhão foi cozido durante 2 h para a separação entre a casca e a semente, novamente aquecido por mais 2 h para remoção de compostos fenólicos solúveis e posteriormente seco em estufa a 70 °C durante 8 h.

As micrografias obtidas a partir da análise de SEM estão ilustradas na Figura 4, que exhibe também comparações de outras micrografias da literatura, onde os bioissorventes foram utilizados na forma natural, com tratamento físico ou químico.

Analisando as micrografias é perceptível o aumento da porosidade na superfície do material, como por exemplo o C-PW (imagem E) onde a quantidade de poros é facilmente identificada e pode ser confirmado de acordo com o aumento da área específica observada na Tabela 3. É possível também observar que os bioissorventes nas formas naturais possuem resultados aproximados perante às microscopias, estruturas mais fibrosas, compactas e ausência de poros, tendo bons resultados quanto à adsorção<sup>30</sup>. O bioissorvente CNP tem características superficiais próximas ao PW (imagem F), e removeu aproximadamente 90% de corante azul de metileno de uma amostra aquosa<sup>30</sup>. Além do uso do PFS (imagem B) que recebeu tratamento térmico e adsorveu fenol em soluções aquosas, possuindo também aspecto fibroso e compacto porém com superfície e poros irregulares, onde pôde-se concluir que o aumento da temperatura de pirólise do bioissorvente gera uma área específica maior e aumenta a quantidade de poros<sup>14</sup>.

**Figura 4.** Microscopia Eletrônica de Varredura para A) casca natural de pinhão (estudo atual); B) PFS<sup>14</sup>; C) PW<sup>42</sup>; D) Cr-PW<sup>42</sup>; E) C-PW<sup>30</sup>; F) PW<sup>30</sup>.



Com o objetivo de realizar um experimento preliminar de adsorção, foram misturadas 50,0 mg da CNP em 20,0 mL de solução de azul de metileno com concentração desconhecida. A solução foi agitada durante 30 minutos e centrifugada durante 10 minutos, o resultado é ilustrado na Figura 5.

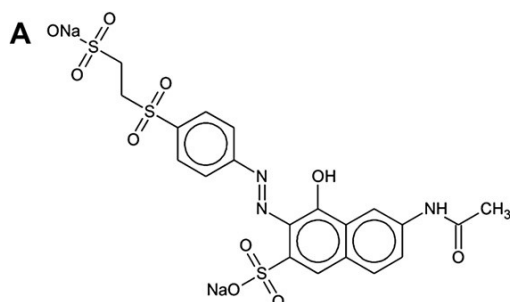
**Figura 5.** Resultado do experimento preliminar com CNP (esquerda) e solução de azul de metileno (direita).



É possível notar a ausência de coloração azulada proveniente do azul de metileno afirmando a adsorção do corante pela CNP. Sendo assim, devido à similaridade da estrutura do *o*-cresol com o azul de metileno, que também contém anéis aromáticos, foi levantada a questão da remoção desse fenol em soluções aquosas.

Sabendo que a CNP foi capaz de adsorver o azul de metileno, que também foi adsorvido pelo C-PW e adsorveu o laranja reativo 16. A estrutura do laranja reativo 16 ilustrada através da Figura 6, possui em sua estrutura grupos similares ao *o*-cresol, podendo ser afirmada a possibilidade da remoção de *o*-cresol de soluções aquosas.

**Figura 6.** Fórmula estrutural do laranja reativo 16<sup>37</sup>.



## 6 PERSPECTIVAS FUTURAS

De acordo com o que foi relacionado entre os diferentes tipos de tratamento, em termos de comparação e possível melhora dos resultados, cogita-se a realização de um método para a melhoria do desempenho na adsorção. Portanto, para que a remoção do *o*-cresol em amostras de água possa ser melhorada, é necessário, primeiramente, a realização de análises de absorbância na região do ultravioleta-visível, para que seja verificada a remoção do adsorvato, já que o mesmo apresenta banda de absorção características em 238 nm e 281 nm.

A adsorção poderá ser estudada variando diferentes parâmetros como concentração do adsorvato, massa de bioissorvente, acidez da solução e temperatura. Os resultados obtidos poderão ser utilizados para encontrar um modelo cinético de adsorção.

O uso de tratamento térmico como a carbonização ou químico através de impregnação de metais para aumentar a área específica, pode ser interessante para obter melhores resultados de adsorção, tendo em vista valores relacionados com demais estudos anteriormente realizados. Diferentes temperaturas podem ser usadas para avaliar o efeito na estrutura da casca do pinhão, assim como diferentes metais a serem impregnados, pois alteram a porosidade do material e conseqüentemente sua área específica.

## 7 CONCLUSÃO

A área específica é um fator importante no fenômeno de adsorção, contudo, a CNP mesmo resultando em uma área específica menor em relação à outras formas encontradas na literatura, pôde ser utilizada na adsorção de azul de metileno e laranja reativo 16, tanto na forma natural quanto carbonizada, como foi anteriormente citado. Assim, a adsorção é potencial para a CNP adsorver *o*-cresol, já que em sua estrutura há grupos funcionais similares onde poder acontecer interação com o bioissorvente. Além disso, remoção de fenol foi realizada através da adsorção com PFS que também possui área superficial baixa, próxima à da CNP.

A avaliação do espectro de FTIR juntamente com a análise elementar corroboram para a presença de possíveis sítios ativos como grupos OH. Esses grupos podem interagir com a hidroxila do *o*-cresol através de ligações de hidrogênio, acarretando na adsorção do composto na CNP e removendo-o da solução aquosa.

Através das micrografias de SEM obtidas foi possível observar as diferenças entre bioissorventes naturais e os que foram tratados termicamente. A presença de poros nas amostras que foram carbonizadas aumenta a área específica, promovendo a adsorção, porém formas naturais como PFS que removeu fenol e PW que removeu azul de metileno de soluções aquosas mesmo tendo estruturas mais fibrosas e compactas como a CNP, portanto, sem a necessidade do tratamento térmico para a remoção de contaminantes.

A forma natural da casca de pinhão é promissora pois apresentou características semelhantes a outros estudos realizados. Além de não necessitar de tratamento térmico ou químico evitando o gasto de recursos para melhorar sua função de adsorção e não requer gasto de energia para a carbonização, gases e reagentes como metais para impregnação.

## 8 REFERÊNCIAS

- <sup>1</sup> ANP (Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustível) Petróleo. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/petroleo-e-derivados2/petroleo>. Acesso em: 15 nov. 2020
- <sup>2</sup> Milani, E.J.; Brandão, J.A.S.L.; et al. Petróleo na margem continental Brasileira: Geologia, exploração, resultados e perspectivas. **Revista Brasileira de Geofísica**, v. 18, n. 3, p. 351–396, 2000.
- <sup>3</sup> LISBOA, Vinícius. **Produção de petróleo no Brasil cresceu 5,5% em 2020**: de 2016 a 2020, produção atingiu 17,1%. De 2016 a 2020, produção atingiu 17,1%. 2021. Disponível em: <https://agenciabrasil.ebc.com.br/economia/noticia/2021-02/producao-de-petroleo-no-brasil-cresceu-55-em-2020#:~:text=De%202016%20a%202020%2C%20produ%C3%A7%C3%A3o%20atingiu%2017%2C1%25&text=O%20boletim%20divulgado%20hoje%20pela,de%20metros%20c%C3%BAbicos%20por%20dia..> Acesso em: 28 abr. 2021.
- <sup>4</sup> Guimarães, A.K.V.; Chiavone-Filho, O.; et al. Estudo da caracterização da borra de petróleo e processo de extração do óleo. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 21, n. 2, p. 265–274, 2016.
- <sup>5</sup> Chang, C.Y.; Shie, J.L.; et al. Major Products Obtained from the Pyrolysis of Oil Sludge. **Energy and Fuels**, v. 14, n. 6, p. 1176–1183, 2000.
- <sup>6</sup> Mazlova, E.A.; Meshcheryakov, S. V. Ecological characteristics of oil sludges. **Chemistry and Technology of Fuels and Oils**, v. 35, n. 10, p. 9–39, 1999.
- <sup>7</sup> BRASIL. Constituição (2004). Norma Brasileira nº 10004, de 30 de novembro de 2004. **Resíduos Sólidos – Classificação**. 2. ed. Rio de Janeiro, RJ,
- <sup>8</sup> Mater, L.; Sperb, R.M.; et al. Proposal of a sequential treatment methodology for the safe reuse of oil sludge-contaminated soil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, n. 3, p. 967–971, 2006.
- <sup>9</sup> Solomons, T.W.G.; Fryhle, C.B. **Organic Chemistry**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2008.



- <sup>10</sup> Carey, F.A. **Organic Chemistry**. New York: The McGraw-Hill Companies, 2008.
- <sup>11</sup> NEVES SILVA, W.P.; BARROS NETO, E.L.; et al. Extração De Fenol Presente Em Efluentes Aquosos Utilizando O Tensoativo Triton N101 Como Agente Extrator. p. 7450–7457, 2015.
- <sup>12</sup> LOPES, Ricardo Oliveira Monteiro. **Aspirina: aspectos culturais, históricos e científicos**. 2012. 47 f. TCC (Graduação) - Curso de Química, Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2011.
- <sup>13</sup> Britto, J.M.; Rangel, M.D.C. Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. **Química Nova**, v. 31, n. 1, p. 114–122, 2008.
- <sup>14</sup> Mohammed, N.A.S.; Abu-Zurayk, R.A.; et al. Phenol adsorption on biochar prepared from the pine fruit shells: Equilibrium, kinetic and thermodynamics studies. **Journal of Environmental Management**, v. 226, n. August, p. 377–385, 2018.
- <sup>15</sup> National Center for Biotechnology Information (2019). o-Cresol. PubChem. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/o-Cresol>. Acesso em: 15 nov. 2019.
- <sup>16</sup> U.S. Environmental Protection Agency's Integrated Risk Information System (IRIS) (2018). Summary on 2-Methylphenol (95-48-7). Disponível em: 23 <https://www.cdc.gov/niosh-rtecs/GO602160.html>. Acesso em: 15 nov. 2019
- <sup>17</sup> The National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) (2019). o-Cresol. Disponível em: <https://www.cdc.gov/niosh/npg/npgd0154.html>. Acesso em: 15 nov. 2019
- <sup>18</sup> Nascimento, R.F.; Melo, D.Q.; et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 2014.
- <sup>19</sup> Sousa, F.W.; Moreira, S.A.; et al. The use of green coconut shells as adsorbents in the removal of toxic metals. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1153–1157, 2007.
- <sup>20</sup> Silva, V.L.M.M.; Gomes, W.C.; et al. Utilização do bagaço de cana de açúcar como biomassa adsorvente na adsorção de poluentes orgânicos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 2, n. 1, p. 27–32, 2007.

- <sup>21</sup> SANTOS, G.H.F.; MÓDENES, A.N.; et al. Aplicação Da Fibra De Bambu in Natura E Carvão Ativado Ósseo Como Adsorvente Na Remoção De Corante Azul De Metileno. p. 7222–7228, 2015.
- <sup>22</sup> Martins, W.A.; Maria, A.; et al. Reaproveitamento de resíduos agroindustriais de casca banana para tratamento de efluentes Reuse of agroindustrial waste banana peel for wastewater treatment. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, v. 10, n.1, p, p. 96–102, 2015.
- <sup>23</sup> Lopes, T.J. Obtenção De Carvão Adsorvente Oriundo Da Casca De Pequi (Caryocar Brasiliense) E Sua Aplicação No Tratamento De Efluentes Da Indústria Têxtil Através Do Processo De Adsorção. **Electronic Journal of Management, Education and Environmental Technology (REGET)**, v. 19, n. 2, p. 1482–1492, 2015.
- <sup>24</sup> Antunes, M.L.P.; Camargo, S.R.G. de; et al. Estudo Da Utilização De Serragem De Madeira Como Adsorvente Para Tratamento De Efluentes Têxteis. **Revista de estudos ambientais**, v. 12, n. 2, p. 6–14, 2010.
- <sup>25</sup> Castro, C.S. de (2009). Preparação de carvão ativado a partir de borra de café: uso como adsorvente e como suporte catalítico para a remoção de poluentes orgânicos em meio aquoso. *Dissertação (Mestrado em Agroquímica), Universidade Federal de Lavras.*
- <sup>26</sup> MONTEIRO, C.S. Uso De Cascas De Laranja Como Adsorvente De Contaminantes No Tratamento De Água. **Universidade Estadual Paulista**, p. 144, 2015.
- <sup>27</sup> NSC TV; G1 SC. **Pinhão deve ter safra menor e preço mais alto em Santa Catarina**: A Serra catarinense é a principal produtora do produto no estado. [S. l.], 5 abr. 2020. Disponível em:  
[http://www.clicrbs.com.br/sites/swf/dc\\_pinhao/index.html#topo](http://www.clicrbs.com.br/sites/swf/dc_pinhao/index.html#topo). Acesso em: 8 nov. 2019 NSC TV & SC, G. (2019). Pinhão deve ter safra menor e preço mais alto em Santa Catarina. *A Serra catarinense é a principal produtora do produto no estado.*
- <sup>28</sup> Estef<sup>o</sup>, M.; Wanderlei, C.; et al. Influence of Extrusion Cooking on In Vitro Digestibility , Physical and Sensory Properties of Brazilian Pine Seeds Flour ( *Araucaria Angustifolia* ). v. 82, n. 4, 2017.

- <sup>29</sup> Cordenunsi, B.R.; Menezes, E.W. De; et al. Chemical composition and glycemic index of Brazilian pine (*Araucaria angustifolia*) seeds. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 52, n. 11, p. 3412–3416, 2004.
- <sup>30</sup> Royer, B.; Cardoso, N.F.; et al. Applications of Brazilian pine-fruit shell in natural and carbonized forms as adsorbents to removal of methylene blue from aqueous solutions-Kinetic and equilibrium study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 2–3, p. 1213–1222, 2009.
- <sup>31</sup> Mattos, B.D.; Lima, I.; et al. A014 - COMPÓSITOS POLIMÉRICOS PREPARADOS COM CASCA DE PINHÃO 3º . Encontro Nordeste de Ciência e Tecnologia de Polímeros. p. 77–79, 2016.
- <sup>32</sup> Conforti, P.A.; Lupano, C.E. Starch characterisation of *Araucaria angustifolia* and *Araucaria araucana* Seeds. **Starch/Staerke**, v. 59, n. 6, p. 284–289, 2007.
- <sup>33</sup> Lima, E.C.; Royer, B.; et al. Adsorption of Cu(II) on *Araucaria angustifolia* wastes: Determination of the optimal conditions by statistic design of experiments. **Journal of Hazardous Materials**, v. 140, n. 1–2, p. 211–220, 2007.
- <sup>34</sup> Monteiro, J.M.; Albuquerque, U.P. de; et al. Taninos: uma abordagem da química à ecologia. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 892–896, 2005.
- <sup>35</sup> Calvete, T.; Lima, E.C.; et al. Application of carbon adsorbents prepared from the Brazilian pine-fruit-shell for the removal of Procion Red MX 3B from aqueous solution-Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 155, n. 3, p. 627–636, 2009.
- <sup>36</sup> Lima, E.C.; Royer, B.; et al. Application of Brazilian pine-fruit shell as a biosorbent to removal of reactive red 194 textile dye from aqueous solution. Kinetics and equilibrium study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 155, n. 3, p. 536–550, 2008.
- <sup>37</sup> Calvete, T.; Lima, E.C.; et al. 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, 2010.

- <sup>38</sup> Santos, F. a. Uso das escamas da pinha da *Araucaria angustifolia* para biosorção de metais pesados de efluente industrial de galvanoplastia. p. 146, 2007.
- <sup>39</sup> Vaghetti, J.C.P.; Lima, E.C.; et al. Application of Brazilian-pine fruit coat as a biosorbent to removal of Cr(VI) from aqueous solution-Kinetics and equilibrium study. **Biochemical Engineering Journal**, v. 42, n. 1, p. 67–76, 2008.
- <sup>40</sup> Brunauer, S.; Emmett, P.H.; et al. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309–319, 1938.
- <sup>41</sup> Paiva, D.L.; Lampman, G.M.; et al. **Introduction to Spectroscopy**. Bellingham: 0-03-031961-7, 2001.
- <sup>42</sup> ROYER, Betina. **Remoção de corantes têxteis utilizando casca de semente de *Araucaria angustifolia* como biossorvente**. 2008. 68 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.