

**Produção de carvão a partir da casca de laranja ativado com cloreto de cálcio (CaCl<sub>2</sub>) e sua aplicação em tratamento de água contaminada com nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)**

**Production of charcoal from orange peel activated with calcium chloride (CaCl<sub>2</sub>) and its application in treatment of water contaminated with nitrate (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)**

DOI:10.34117/bjdv7n1-030

Recebimento dos originais: 10/12/2020

Aceitação para publicação: 05/01/2021

**Lucas Fernandes Domingues**

Mestrando em Ensino e Processos Formativos – UNESP; Especialista em Educação Profissional e Tecnológica

**Greice Queli Nardes Cruz**

Técnicos em Química pela Etec Prof<sup>o</sup> José Carlos Seno Junior  
R. José Piton, 165 – Vila Rodrigues, Olímpia-SP

**Idel Perpetua de Castro**

Técnicos em Química pela Etec Prof<sup>o</sup> José Carlos Seno Junior  
R. José Piton, 165 – Vila Rodrigues, Olímpia-SP

**Isadora Aparecida Archioli**

Técnicos em Química pela Etec Prof<sup>o</sup> José Carlos Seno Junior  
R. José Piton, 165 – Vila Rodrigues, Olímpia-SP

**Lorena Cristina Lopes**

Técnicos em Química pela Etec Prof<sup>o</sup> José Carlos Seno Junior  
R. José Piton, 165 – Vila Rodrigues, Olímpia-SP

**Maicon Roberto Melo de Oliveira**

Técnicos em Química pela Etec Prof<sup>o</sup> José Carlos Seno Junior  
R. José Piton, 165 – Vila Rodrigues, Olímpia-SP

**RESUMO**

A água para o consumo humano deve respeitar os valores máximos permitidos (VMPs) para os parâmetros estabelecidos no Anexo XX da Portaria de Consolidação n. 5 do Ministério da Saúde e o íon nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) está entre esses parâmetros. A presença deste íon em água de abastecimento é evidência de uma potencial contaminação, pois este íon geralmente é proveniente de resíduos de aterros, efluentes e agrotóxicos. A presença desta substância acima dos (VMPs) confere risco à saúde desencadeando doenças como a “síndrome do bebê azul”. Os íons nitrato são estáveis, solúveis e com o potencial baixo de precipitação ou adsorção, portanto, difíceis de serem removidos usando as atuais técnicas disponíveis. Este trabalho visou o desenvolvimento de um carvão ativado (com cloreto de cálcio) a partir do bagaço da laranja com a finalidade de utilizá-lo especificamente para adsorção de íons nitrato em água para consumo humano. As determinações de nitrato em amostras de água contaminadas foram realizadas através de redução de cádmio em colorímetro HACK DR/890 cedido instituição parceira do projeto que também cedeu as amostras.

Em seguida, as amostras foram filtradas na presença de diferentes formulações do carvão ativado produzidas pelos pesquisadores e, posteriormente, realizadas novas análises para a comparação do teor de nitrato pós e pré-filtração. Uma amostra que continha 8,7 mg/L de teor de  $\text{NO}_3^-$ , após a filtração com formulação de carvão ativado que apresentou com melhor efeito de adsorção, apresentou teor pós-filtração de 4,6 mg/L do íon, perdendo um equivalente de 47,13% da quantidade inicial. O VMP de nitrato em água é 10 mg/L, sendo assim, esse procedimento experimental mostrou-se eficaz para uma amostra de água contaminada com até 18,5mg/L de  $\text{NO}_3^-$ , reduzindo a concentração do componente para até 9,8mg/L.

**Palavras-chave:** bagaço de laranja, resíduo, biopolímero, material sustentável.

## ABSTRACT

Water for human consumption must respect the maximum permitted values (VMPs) for the parameters established in Annex XX of Consolidation Ordinance n. 5 from the Ministry of Health and the nitrate ion ( $\text{NO}_3^-$ ) is among these parameters. The presence of this ion in the supply water is evidence of a potential contamination, as this ion generally comes from landfill, effluent and pesticide residues. The presence of this substance above the (VMPs) confers health risk, triggering diseases such as the “blue baby syndrome”. Nitrate ions are stable, soluble and with the low potential for precipitation or adsorption, therefore, difficult to be removed using current available techniques. This work aimed at the development of an activated carbon (with calcium chloride) from the orange pomace in order to use it specifically for adsorption of nitrate ions in water for human consumption. Nitrate determinations in contaminated water samples were carried out by reducing cadmium in a HACK DR / 890 colorimeter provided by the project partner institution, which also provided the samples. Then, the samples were filtered in the presence of different formulations of activated carbon produced by the researchers and, subsequently, new analyzes were carried out to compare the nitrate content post and pre-filtration. A sample containing 8.7 mg / L of  $\text{NO}_3^-$  content, after filtration with an activated carbon formulation that had the best adsorption effect, had a post-filtration content of 4.6 mg / L of the ion, losing an equivalent 47.13% of the initial quantity. The VMP of nitrate in water is 10 mg / L, therefore, this experimental procedure proved to be effective for a sample of water contaminated with up to 18.5 mg / L of  $\text{NO}_3^-$ , reducing the concentration of the component to up to 9.8 mg / L L.

**Keywords:** orange bagasse, residue, biopolymer, sustainable matherial.

## 1 INTRODUÇÃO

A água é um dos recursos naturais de grande importância ao desenvolvimento do ser humano, um dos princípios essenciais à sobrevivência. Somente cerca de 2,5% da água identificada no planeta é doce e no caso de tratamento inadequado, pode ser um dos maiores transmissores de doenças.

No corpo humano a água atua como transmissor para a troca de substâncias e na manutenção da temperatura, com cerca de 70% de sua massa corporal. Portanto, a água deve ter uma qualidade adequada, livre de organismos que podem causar enfermidades e de substâncias orgânicas que provocam efeitos fisiológicos adversos.

A água para o consumo humano deve respeitar os parâmetros estabelecidos segundo a portaria n.º. 2.914 do ano de 2011 do Ministério da Saúde (Brasil, 2011). Grosso modo, deve ser livre de Coliformes Totais ou *Escherichia Coli*, sendo sugerida sua ausência em 100 mL de água, com concentração de substâncias orgânicas e inorgânicas reduzidas (dentro dos valores máximos permitidos). A Organização Mundial da Saúde (OMS) e países afiliados, advertem que os seres humanos têm direito de ter acesso a um suprimento apropriado de água potável. Conforme o relatório “Situação Global de Suprimento de Água e Saneamento – 2000” muita gente não foi beneficiada apesar de extrema dedicação para aprimorar as infraestruturas de abastecimento de água e saneamento, o que traz à tona as discussões sobre os riscos à saúde.

Esses riscos, relativos à água pode provocar doenças e gerar sérias epidemias, em curto prazo (quando contaminadas ou provocadas por elementos químicos ou microbiológicos) ou sendo de médio e longo prazo (quando há anos de água contaminada com agentes químicos como metais ou pesticidas).

Sobre contaminações citamos os efluentes líquidos que contêm elementos de toxicidade variada, se referindo à presença de ânions. Por exemplo, aglomeração de nitrato nas águas de abastecimento agrícolas tem provocado um aumento causado pelo uso de resíduos indústrias e sanitários sem tratamentos inadequados. Devido à alta solubilidade em água o nitrato, é hipoteticamente o agente contaminador das águas subterrâneas, ocasionando problemas de distúrbios ecológicos e produção de água potável. Os íons nitrato são estáveis e extremamente solúveis, com o potencial baixo para precipitação ou adsorção do solo. Assim, tornando difícil de remover usando tecnologias de tratamento de água como a filtração.

O íon  $\text{NO}_3^-$  habitualmente decorre em baixos teores nas águas superficiais, podendo atingir concentrações altas em águas utilizadas para o consumo. Embora o nitrogênio ser fundamental ao ecossistema, quando há quantidades exagerada acaba sendo um agente poluente por apresentar qualidades físico-químicas que expande a sua disponibilidade nas águas.

A nível global a produção de nitrogênio pelo homem apresentou um aumento significativo a partir de 1950, frequentemente excedendo em 30% o nitrogênio fixado naturalmente. Devido a sua ampla e diversificada procedência está transformando um problema global o aumento da contaminação das águas por  $\text{NO}_3^-$ . Desta forma, a remoção do nitrogênio tem sido base de várias pesquisas em abundantes países, analisando novas possibilidades de tratamentos de águas contaminadas. Uma alternativa para o tratamento de água e remoção de íons como os nitratos, é o processo de filtração a partir de filtros de carvão ativado.

Basicamente, na natureza há dois tipos primordiais de carvão: mineral e vegetal. Neste trabalho o estudo é direcionado ao carvão vegetal que, no caso desse projeto, foi ativado segundo a metodologia de Haro (2013).

Carvão ativado, carvão ativo ou carbono ativado é uma forma amorfa de carbono, tratado para aumentar suas propriedades de adsorção. Pode ser fabricada a partir de diversos materiais orgânicos tais como madeiras, cascas de coco, carvão mineral, caroços de frutas, resíduos de petróleo, ossos, entre outros. Atualmente as pesquisas descrevem a produção de carvão ativado (CA) a partir de resíduos de frutas, bagaço da cana-de-açúcar, restos de couro, etc.

A respeito da produção, o carvão ativado caracteriza-se por ser um material carbonáceo e poroso, preparado no decorrer de dois processos consecutivos. O primeiro é a carbonização por aquecimento da matéria-prima, temperaturas que podem chegar à 700°C. O segundo é a ativação do carbono, que acontece através de gases oxidantes a temperaturas que altera entre 800 a 900°C. São utilizados amplamente para a adsorção de poluentes em fases líquidas ou gasosas.

A utilização de carvões ativados como adsorventes data de milhares de anos, quando os egípcios por volta de 1.550 a.C., empregavam o carvão de madeira para a purificação de água para fins medicinais. No entanto em 3.750 a.C., este já era utilizado na redução de cobre, zinco e estanho na manufatura de bronze e também como combustível doméstico (CLAUDINO, 2003).

O carvão ativado é utilizado em diversas áreas da indústria. As aplicações mais importantes estão direcionadas justamente no tratamento de água, com o propósito de adequá-la aos parâmetros ordenados para o consumo humano, visto que devido a sua porosidade o carvão tem capacidade de purificar a água. Assim removendo odor, mau gosto, coloração, substâncias orgânicas e inorgânicas.

Nesta direção, o presente trabalho visou a produção do carvão ativado a partir do bagaço da laranja. O material foi escolhido com base no que se discorre nos parágrafos que se seguem.

O Brasil é o maior produtor de laranjas no mundo, o Estado de São Paulo favorece com 75% desta produção. De acordo com as estatísticas da FAO (Organizações das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura), no ano de 2012 foi de 68 milhões de toneladas da produção de laranja.

O suco de laranja é uma bebida à base de frutas consumida no mundo. As extrações de suco, muitos dos resíduos que pode provocar problemas ambientais, como sementes, polpas e cascas são descartadas. A casca das frutas cítricas é composta pelo albedo, sendo a parte interna (mesocarpo) e pelo flavedo, sendo a parte externa com a coloração (epicarpo). A laranja apresenta 72-86% de água, além de polissacarídeos como a celulose hemicelulose, pectina e açúcares fermentáveis.

Estima-se hoje que para cada quilo de suco produzido é gerado um quilo de bagaço. Portanto, uma proporção de um para um (1:1). Sabe-se que 95% deste bagaço é destinado à produção de ração animal, principalmente para gado. Logo, com todos estes aspectos relacionados, destaca-se a importância de se trabalhar como resíduo de modo a encontrar um destino diferente do qual ele é aplicado, em sua grande parte, de modo que além da diminuição dos impactos ambientais, agregue-se valor ao resíduo.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

A utilização do carvão ativado produzido a partir da casca da laranja para tratar água contaminada com nitrato ( $\text{NO}_3$ ).

Produzir carvão ativado a partir da casca da laranja com a finalidade de utilizá-la para tratamento de água para consumo humano.

### **2.2 OBJETIVO ESPECÍFICO**

Analisar qualitativamente e quantitativamente a água contaminada pela amostra em estudo;

Realizar a ativação do carvão pelo processo químico de ativação com a solução de cloreto de sódio ( $\text{CaCl}_2$ );

Mostrar uma maneira eficiente para reaproveitamento da casca da laranja de modo a agregar valor ao resíduo.

## **3 DESENVOLVIMENTO**

Para a realização deste trabalho, baseou-se em diferentes bibliografias. O trabalho Pereira e Júnior (2013) serviu como fonte para a produção do carvão a partir da casca de laranja. Por outro lado, o trabalho de Haro e Féris (2011), inspirou metodologicamente para a ativação do carvão.

### **3.1 PRODUÇÃO DO CARVÃO ATIVADO A PARTIR DA CASCA DE LARANJA**

Para a produção do carvão ativado, lavou-se 4 laranjas para a remoção da casca. A casca depois de lavada e cortada, foi triturada até a formação de pequenos flocos (figura 1).

**Figura 1:** Casca da laranja triturada.



**Fonte:** Arquivo pessoal.

Em pequenas quantidades, verteu-se a casca triturada em um cadinho e levou-se este para a mufla em aproximadamente 380°C, com agitação em intervalos entre 1 e 2 minutos até ficar com a coloração preta e tomando cuidado para não virar cinzas (figura 2 e 3). Lavou-se o carvão com água destilada para a remoção de impurezas solúveis e cinzas que podem ter se formado durante a produção, filtrou e reservou no dessecador.



**Figura 2:** Casca da laranja virando  
**Fonte:** Arquivo pessoal



**Figura 3:** Casca da laranja virando carvão  
**Fonte:** Arquivo pessoal

Para a ativação química, foi feita uma solução ativante de cloreto de cálcio  $\text{CaCl}_2$  4g/L. Pesou-se 1g do carvão e adicionou 250 mL da solução de  $\text{CaCl}_2$  e agitou-se durante 20 minutos, repetiu-se o processo de filtração (Figura 4 e 5). Utilizou-se 250 mL de uma amostra de um poço

artesiano contaminada com nitrato, e com o auxílio do pHmetro ajustou o pH que estava 7 para 6, com vinte gotas de ácido clorídrico HCl 0,1 mol/L.



**Figura 4:** Solução em constante agitação.  
**Fonte:** Arquivo pessoal



**Figura 5:** Solução Filtrada.  
**Fonte:** Arquivo pessoal

O carvão foi feito novamente, pois durante a sua transformação há uma grande perda de matéria orgânica diminuindo consideravelmente sua massa.

As amostras dos carvões foram maceradas duas vezes (antes e depois a ativação) para aumentar sua eficiência e diminuir o desperdício. Logo depois, foram ativados da mesma maneira e com a mesma solução usando proporções diferentes.

Em um béquer foi adicionado 125 mL da amostra da água com nitrato de um poço artesiano, realizou o mesmo processo de ajuste de pH, baixando de 7,98 para 5,68 com duas gotas de ácido sulfúrico  $H_2SO_4$  1 mol/L. adicionou-se 1,30g do carvão 1 e foi agitado durante vinte minutos no agitador magnético.

Realizou o processo de filtração e guardou-se o filtrado para futuras análises. O mesmo foi feito com a água de outro poço artesiano. Baixado o pH que estava 7,78 e baixou para 5,6 com 2 gotas de ácido clorídrico  $H_2SO_4$  1 mol/L. adicionou-se 1,42g do carvão 1 e agitou por 20 minutos. Realizamos a filtração, guardou-se o filtrado e levou os levou para as futuras amostras.

### 3.2 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICA DA ÁGUA

As análises foram realizadas através de metodologia colorimétrica de redução de cádmio em colorímetro HACK modelo DR 890, no laboratório de análises de água de departamento de água municipal, parceiro do projeto, que também cedeu as amostras de água para análise.

De modo descerimonioso, primeiramente, foi feita uma análise com as duas amostras cedidas para saber a concentração de nitrato presente na água. Em seguida, as mesmas amostras foram filtradas com o carvão ativado feito a partir da casca da laranja. De modo subsequente, realizaram-se novas análises para a comparação do teor de nitrato antes e após o procedimento de filtração simples.

#### **4 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Após a execução das análises, foi possível comparar o teor de nitrato presente em cada amostra. Inicialmente, a amostra continha 8,7 mg/L de  $\text{NO}_3^-$  e após a lavagem ficou com 4,6 mg/L perdendo 47,13% da quantidade inicial.

Conforme o permitido pela legislação vigente, a quantidade máxima de nitrato é 10 mg/L, sendo assim, esse procedimento experimental consegue manter a água contaminada com até 18,5mg/L de  $\text{NO}_3^-$  com os padrões exigidos para a potabilidade, ou seja, reduzindo a concentração do componente para em torno de 9,8mg/L.

#### **5 CONSIDERAÇÕES FINAIS**

O Brasil é o maior produtor mundial de suco de laranja e os resíduos gerados desta produção refletem sérios problemas ao meio ambiente. No entanto, estes resíduos podem ser classificados como subprodutos da indústria por possuírem elevado teor de fibras, possibilitando sua utilização como ingrediente em alimentos (Rech, Rosane 2013) mas ainda assim, em nossa visão, são subaproveitados.

Levando em consideração a quantidade de bagaços e cascas das laranjas que são desperdiçados e descartados todos os dias, é importante desenvolver métodos para poder reaproveitá-los e utiliza-la em nosso cotidiano.

É sabido que a produção de carvão ativado vem melhorando a qualidade de vida dos consumidores, onde pode ser encontrado no dia-a-dia no filtro para torneiras, na qual purifica a água que vem através das tubulações fornecida pela estação de tratamento para as cidades.

Conhecendo a necessidade das estações de tratamento de encontrar metodologias alternativas de menor custo para o tratamento de efluentes, consideramos elaborar uma nova metodologia com possibilidade de ser aplicada em tratamento de água contaminada com nitrato.



## REFERENCIAS

- ANEEL; Agência nacional de energia elétrica. **Carvão Mineral**. 2006. Disponível em: <[https://www2.aneel.gov.br/arquivos/pdf/atlas\\_par3\\_cap9.pdf](https://www2.aneel.gov.br/arquivos/pdf/atlas_par3_cap9.pdf)>.
- ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS EXPORTADORES DE SUCOS CÍTRICOS. Revista CitrusBR, n. 9, mai. 2017. Disponível em: <[https://www.citrusbr.com/verista/maio2017/revista\\_citrus\\_0517.pdf](https://www.citrusbr.com/verista/maio2017/revista_citrus_0517.pdf)>. Acesso em: 10 jun. 2018.
- BRASIL, 2012. Ministério da Saúde. **Portaria nº518 de 25 de março de 2004**. Disponível em: <<https://www.agrolob.com.br/portaria%2051804.pdf>>. Acesso em: 5 jun. 2018.
- CLAUDINO, Antônio. **Preparação de carvão ativado a parti de turma e sua utilização na remoção de poluentes**. Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2003. Disponível em: <<https://www2.enq.ufsc.br/teses/mt01.pdf>>. Acesso em: 15 jun. 2018.
- DEITOS, A; FERNANDES, I.J. **Avaliação Do Resíduo Casca de Laranja Na Obtenção de Pectina e Óleo Essencial**. Porto Alegre, mai. 2014. Disponível em: <[https://www.researchgate.net/profile/Iara\\_Fernandes/publication/273762050\\_AVALIACAO\\_D\\_O\\_RESIDUO\\_CASCA\\_DE\\_LARANJA\\_NA\\_OBTENCAO\\_DE\\_PECTINA\\_E\\_OLEO\\_ESSENCIAL/links/550aecea0cf290bdc111312b/AVALIACAO-DO-RESIDUO-CASCA-DE-LARANJA-NA-OBTENCAO-DE-PECTINA-E-OLEO-ESSENCIAL.pdf?origin=publication\\_detail](https://www.researchgate.net/profile/Iara_Fernandes/publication/273762050_AVALIACAO_D_O_RESIDUO_CASCA_DE_LARANJA_NA_OBTENCAO_DE_PECTINA_E_OLEO_ESSENCIAL/links/550aecea0cf290bdc111312b/AVALIACAO-DO-RESIDUO-CASCA-DE-LARANJA-NA-OBTENCAO-DE-PECTINA-E-OLEO-ESSENCIAL.pdf?origin=publication_detail)>.
- FERREIRA, C. F.; DIAS, G. N.; FRANCISCON, I. N.; MOTA, J. P. T.; OLIVEIRA, T. Q.; **Organização Mundial de Saúde**. 2014. Disponível em <<http://sinus.org.br/2014/wp-content/uploads/2013/11/OMS-Guia-Online.pdf>>.
- HARO, N. K.; AMARAL FÉRIS, L. **Avaliação da remoção de íons nitrato utilizando carvão ativado modificado com diferentes reagentes como sólido solvente**. Trabalho de diplomação em engenharia química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2011. Acesso em: 19 jun. 2018.
- MENDES, D. Z.; **Biomassa de casca de laranja industrial como fonte de bioetanol e produtos de alto valor agregado**. Campinas 2015. Disponível em <[http://repositorio.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/248428/1/Cypriano\\_DanielaZ\\_acharias\\_M.pdf](http://repositorio.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/248428/1/Cypriano_DanielaZ_acharias_M.pdf)>. Acesso em: 19 jun. 2018.
- MENDES, M. **Produção de laranja no país vai além do estado de São Paulo**. São Paulo, mar 2011. Disponível em <<https://www1.folha.uol.com.br/fsp/mercado/me0103201119.htm>>. Acesso em: 10 jun. 2018.
- PEREIRA, E. N.; RORIGUES JÚNIOR, V. C. **Carvão do caroço de açaí ativado quimicamente com hidróxido de sódio (NaOH) e sua eficiência no tratamento de água para consumo**. Relatório do Projeto de Pesquisa apresentado à Comissão Avaliadora do Prêmio Jovem Cientista. 2013. Acesso em: 19 jun. 2018.
- RECH, R. **Aproveitamento dos subprodutos da indústria de suco de laranja para aplicação em alimentos**. Porto Alegre, 2013. Disponível em: <<http://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/102292>>. Acesso em: 10 jun. 2018.

PROECOTUR, Ministério do meio ambiente. **Água**. 2013. Disponível em: <[http://www.mma.gov.br/estruturas/sedr\\_proecotur/\\_publicacao/140\\_publicacao09062009025910.pdf](http://www.mma.gov.br/estruturas/sedr_proecotur/_publicacao/140_publicacao09062009025910.pdf)>.

TCHÊ QUÍMICA; **Carvão**. Porto Alegre-RS. 2018. Disponível em: <<http://www.deboni.he.com.br/carvao.pdf>>. Acesso em: 19 jun. 2018.