

576 - PRODUÇÃO DE ADSORVENTE A PARTIR DE BAGAÇO DE MALTE E AVALIAÇÃO DE SUA APLICAÇÃO PARA REMOÇÃO DE β -ESTRADIOL

Lucas André Fagundes Rodegheri ⁽¹⁾

Engenheiro Químico (PUC Minas).

Marcelo Augusto Matozo Alves ⁽²⁾

Engenheiro Químico (PUC Minas).

Pedro Henrique Montalvo Mello ⁽³⁾

Engenheiro Químico (PUC Minas).

Laura Hamdan de Andrade ⁽⁴⁾

Engenheira Química (UFMG), mestre e doutora em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos (UFMG). Professora adjunta do curso de Engenharia Química da Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais (PUC Minas).

Endereço⁽⁴⁾: Avenida Dom José Gaspar, 500 – Coração Eucarístico – Belo Horizonte – Minas Gerais - 30535-901 - Brasil - Tel: +55 (31) 3319-4079 e-mail: lauraandrade@pucminas.br

RESUMO

A presença de poluentes emergentes, como o hormônio 17 β -estradiol, em corpos hídricos representa um desafio ambiental, devido aos seus efeitos adversos mesmo em baixas concentrações e à baixa eficiência dos métodos convencionais de tratamento de efluentes. Neste contexto, o presente trabalho teve como objetivo produzir carvão ativado a partir do bagaço de malte, um resíduo abundante da indústria cervejeira, e avaliar sua eficácia na remoção de 17 β -estradiol. A produção do adsorvente envolveu etapas de lavagem, secagem, ativação química com KOH, carbonização a 700 °C e neutralização. O material obtido foi caracterizado por FTIR, TGA, MEV/EDS e análise do ponto de carga zero. Os resultados indicaram um material poroso, com boa estabilidade térmica e presença de grupos funcionais importantes para adsorção. Nos ensaios com soluções de 17 β -estradiol, o adsorvente apresentou capacidade significativa de remoção, alcançando até 45,8% de eficiência, com valores de capacidade de adsorção superiores aos relatados na literatura para outros materiais. Apesar do baixo rendimento de produção (0,8%), a disponibilidade e o baixo custo do bagaço de malte tornam o processo promissor. Conclui-se que o carvão ativado produzido pode ser uma alternativa viável e sustentável para o tratamento de efluentes contendo hormônios estrogênicos, embora estudos adicionais sejam recomendados para otimização do processo.

PALAVRAS-CHAVE: *Adsorção, Bagaço de malte, 17 β -estradiol, Caracterização de adsorventes.*

INTRODUÇÃO

A crescente urbanização e industrialização têm agravado a contaminação dos corpos hídricos por efluentes domésticos e industriais. Esses resíduos, frequentemente descartados de maneira inadequada no meio ambiente, carregam poluentes que comprometem a qualidade da água, colocando em risco a saúde humana e a biodiversidade. Dentre essas substâncias, os poluentes emergentes têm recebido atenção crescente devido aos seus efeitos adversos, que podem ocorrer mesmo em baixas concentrações.

Poluentes emergentes englobam uma ampla gama de compostos, tanto sintéticos quanto naturais, como fármacos, produtos de higiene pessoal, pesticidas e hormônios. Entre eles, destaca-se o 17 β -estradiol, um hormônio estrogênico natural amplamente excretado por humanos e animais, sendo frequentemente detectado em efluentes domésticos e agroindustriais. Mesmo em baixas concentrações, o 17 β -estradiol é capaz de causar efeitos disruptores endócrinos em organismos aquáticos, interferindo em processos reprodutivos e no equilíbrio hormonal. Sua baixa biodegradabilidade agrava o problema, permitindo que se acumule no ambiente ao longo do tempo (THACHARODI et al., 2023). Assim, a remoção eficiente desse composto de efluentes é essencial para mitigar seus impactos ambientais e proteger a saúde pública.

No entanto, os métodos convencionais de tratamento de águas e efluentes, como filtração, coagulação e processos biológicos, têm se mostrado ineficazes na remoção do 17 β -estradiol, evidenciando a necessidade de tecnologias alternativas mais eficazes (VIALI, 2014). A adsorção destaca-se como uma abordagem promissora,

apresentando alto potencial para a remoção desse poluente.

Dentre os adsorventes disponíveis, os produzidos a partir de resíduos de biomassa têm ganhado atenção devido à sua ampla disponibilidade, baixo custo e composição favorável ao processo de adsorção, com características como alta porosidade e grande área superficial (LOPES et al., 2021).

No Brasil, o bagaço de malte surge como uma matéria-prima promissora para a produção de adsorventes. Isso se deve à enorme quantidade gerada pela expressiva produção de cerveja no país, que, em 2022, totalizou cerca de 15 bilhões de litros (MAPA, 2023). Estima-se que para cada 100 litros de cerveja produzida, são gerados aproximadamente 20 kg de bagaço de malte (REINOLD, 1997), resultando em uma produção anual estimada de 3 milhões de toneladas desse resíduo. Estudos recentes demonstraram o alto potencial de adsorção de carvões ativados produzidos a partir do bagaço de malte para a remoção de corantes, metais e fármacos (BACHMANN et al., 2022).

Nesse contexto, este trabalho tem como objetivo a produção de adsorvente a partir do bagaço de malte e a avaliação de sua eficácia na remoção de 17 β -estradiol de efluentes, contribuindo para o desenvolvimento de soluções sustentáveis no tratamento de águas contaminadas.

OBJETIVOS

Produzir um adsorvente a partir do bagaço de malte, caracterizar o adsorvente e avaliar sua eficácia para adsorção de 17 β -estradiol.

METODOLOGIA UTILIZADA

1. Produção do adsorvente

A produção do adsorvente seguiu metodologia baseada nos estudos de Barbosa et al. (2022) e Pinheiro et al. (2023). Inicialmente, 1.790 g de bagaço de malte foram lavados em água corrente para remover impurezas e, posteriormente, secos em estufa a 105 °C por 24 horas. A ativação química foi realizada com uma solução de hidróxido de potássio (KOH) 0,5 mol/L, sob agitação constante por 24 horas. Após esse período, o material foi filtrado e deixado em repouso na capela por 48 horas à temperatura ambiente, seguido de secagem em estufa a 70 °C por 24 horas.

Para a carbonização, utilizou-se um forno tipo mufla, com aquecimento progressivo à taxa de 10 °C/min até atingir 700 °C, temperatura mantida por 1 hora. Após o resfriamento, o material foi lavado com água destilada até que o pH da solução de lavagem se aproximasse de 7, garantindo um pH neutro e a desobstrução dos poros formados (BARBOSA et al., 2022). Finalmente, o adsorvente foi seco novamente em estufa a 105 °C por 24 horas.

2. Caracterização do adsorvente

O carvão ativado foi caracterizado utilizando as seguintes técnicas: Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) (IRTracer-100 SHIMADZU, varredura de 4.000 a 400 cm⁻¹), Termogravimetria (TGA) (DTG-60H SHIMADZU, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, da temperatura ambiente até 500 °C, em atmosfera inerte de nitrogênio, 50 mL/min), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) (JSMIT 300 Jeol).

Além disso, foi determinada a carga de ponto zero (pHPZC). Para isso, adicionou-se 1 g/L de carvão ativado a 12 soluções de NaOH ou HCl com pHs iniciais variando de 1 a 12, mantendo agitação constante (30 rpm) à temperatura ambiente. O pH final de cada solução foi medido para determinar o pHPZC.

3. Aplicação do adsorvente na remoção de 17 β -estradiol

3.1. Preparo da solução padrão de 17 β -estradiol

A solução padrão de 17 β -estradiol foi preparada com base no protocolo de Yakabe et al. (2005). Utilizou-se um gel de estradiol hemi-hidratado (marca: Oestrogel) para preparar uma solução estoque de 240 mg/L em etanol absoluto.

3.2. Determinação da concentração de 17 β -estradiol

As concentrações de 17 β -estradiol foram determinadas utilizando um espectrofotômetro UV/VIS (modelo UV-3600, SHIMADZU). A curva de calibração foi construída com soluções de 0,75, 1,0, 2,0, 3,0 e 4,0 mg/L,

utilizando etanol absoluto como solvente. O comprimento de onda de maior absorbância utilizado para construção da curva, 278 nm, foi identificado por varredura da solução de 4 mg/L. Varreduras adicionais foram realizadas com etanol absoluto e água destilada para verificar possíveis interferências.

3.3. Ensaios de Adsorção do 17 β -Estradiol

Ensaios de adsorção foram realizados com diferentes massas de carvão ativado (7,5 e 15 mg) em 5 mL de solução de 3 mg/L de 17 β -estradiol (1,5 e 3 g de carvão por L de solução). Os ensaios foram conduzidos em duplicata, com tempo de contato de 24 horas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

1. Produção do adsorvente

A produção do adsorvente a partir do bagaço de malte inteiro resultou em uma massa final de carvão de 14,3 g. A eficiência do processo foi calculada como 0,8%, indicando uma perda de 98,2% da massa inicial. Essa redução significativa está associada, principalmente, às etapas de secagem e carbonização, que promovem a eliminação de água e de materiais voláteis presentes no bagaço. Além disso, o processo de neutralização do carvão, que exige diversas lavagens até atingir um pH neutro, pode ter contribuído de forma relevante para essa perda de massa.

2. Caracterização do adsorvente

Na Figura 1 é apresentado o espectro de FTIR do carvão produzido. Nota-se baixa intensidade da banda de hidroxila, na região de 3600 cm⁻¹ a 3000 cm⁻¹. Ainda, observam-se uma banda bi-dentada aproximadamente em 3000 cm⁻¹ que indica a presença de ligações C-H de grupos aromáticos, e outras bandas na faixa de 800 ~ 720cm⁻¹ que são indicativas da presença de anéis aromáticos.

Comparando os resultados obtidos com os espectros do bagaço de malte in natura apresentados por Wu et al. (2022), observam-se diferenças significativas nas funções orgânicas presentes. Essas divergências podem ser atribuídas a diversos fatores, incluindo a decomposição parcial de moléculas de celulose, lignina e hemicelulose durante o processo de carbonização, o que pode ter resultado na volatilização de alguns componentes, especialmente grupos aromáticos.

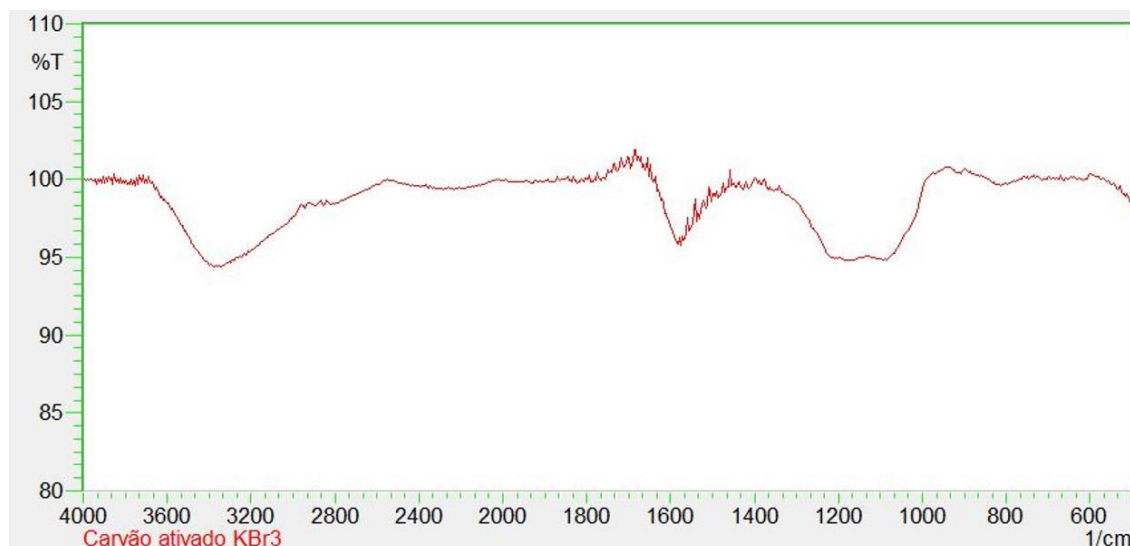


Figura 1: Espectroscopia do infravermelho do carvão ativado produzido.

Os resultados da análise termogravimétrica (TGA) estão apresentados na Figura 2. Observa-se que, no intervalo de aumento até os primeiros 100°C, ocorre uma perda de aproximadamente 30% da massa, o que está provavelmente relacionado à evaporação da água presente na superfície do material. Em seguida, entre 100°C e 300°C, a massa se manteve estável, com uma segunda queda de 20% ocorrendo apenas entre 300°C e 500°C. Acredita-se que essa segunda perda de massa seja associada à volatilização de compostos mais leves e de menor massa molar, bem como à formação de gases durante a pirólise a 700°C. Esses compostos podem ter se originado

da decomposição de polímeros ainda presentes, como a hemicelulose (com faixa de decomposição entre 290°C e 300°C) e a celulose (com faixa de decomposição entre 350°C e 360°C).



Figura 2: Resultado da análise termogravimétrica.

Os elementos presentes nas amostras de carvão ativado foram caracterizados por EDS, como representa a Figura 3. Os resultados indicam presença de Carbono, Oxigênio, Silício, Cálcio e Potássio.

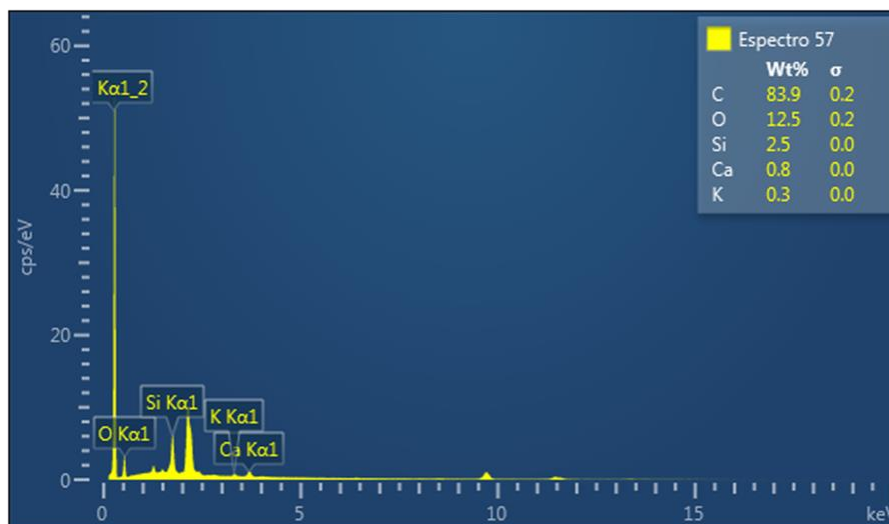
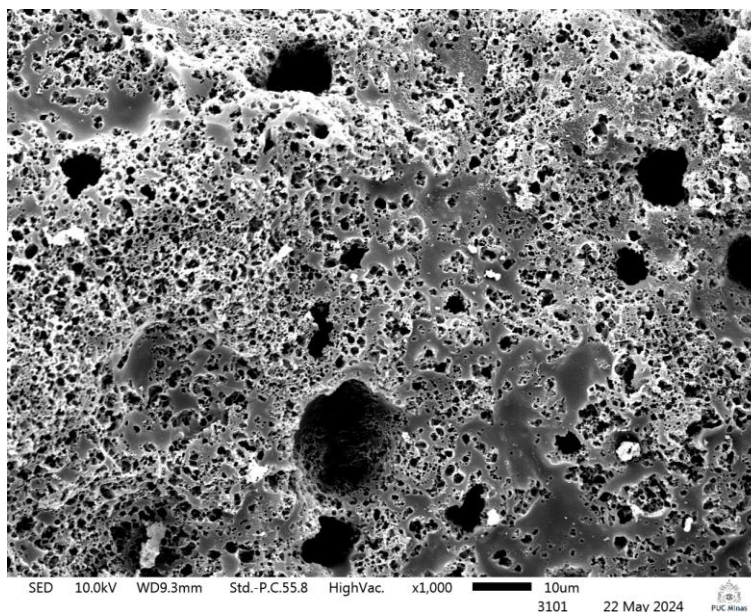
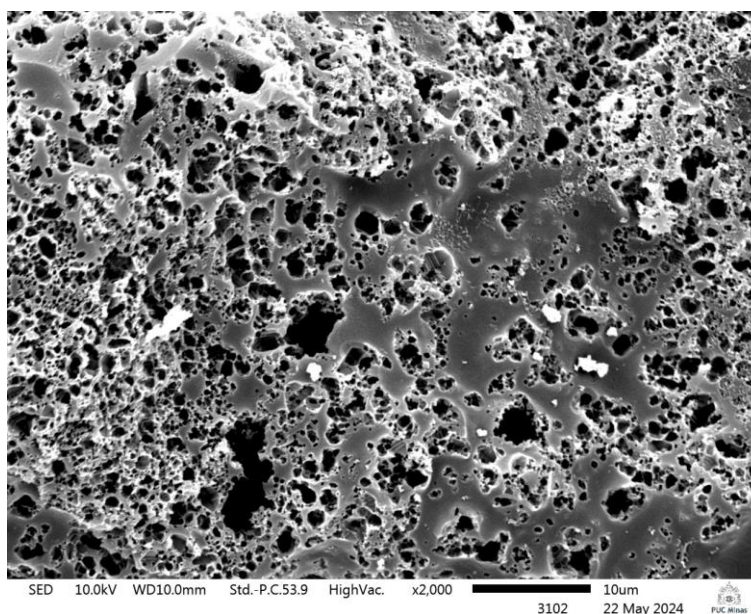


Figura 3: Espectrograma EDS do carvão ativado.

Também foram feitas fotomicrografias do carvão ativado com ampliação de 1000 e 2000 vezes, apresentadas na Figura 4. É possível notar um material bastante poroso, característica que confere mais área de contato ao adsorvente que por sua vez desempenha uma melhor adsorção.



(a)



(b)

Figura 4: Fotomicrografia do carvão ativado ampliação 1000x (a) e 2000x (b).

A análise do ponto de carga zero do carvão ativado revelou uma estabilização do pH em 7 (Figura 5), indicando que nesse valor ocorre a neutralidade das cargas superficiais do material. Isso significa que, em uma solução aquosa com pH 7, a quantidade de íons hidroxila e hidrônio presentes na superfície do carvão ativado é equivalente. Assim, se o adsorvato a ser adsorvido for de carga neutra, o pH 7 deve ser mantido na solução. Para moléculas com carga superficial positiva, é recomendado o uso de pH superior a 10, pois as hidroxilas presentes na superfície favorecerão a adsorção. De forma análoga, para adsorvatos com carga negativa, deve-se utilizar pH abaixo de 4 para otimizar o processo de adsorção.

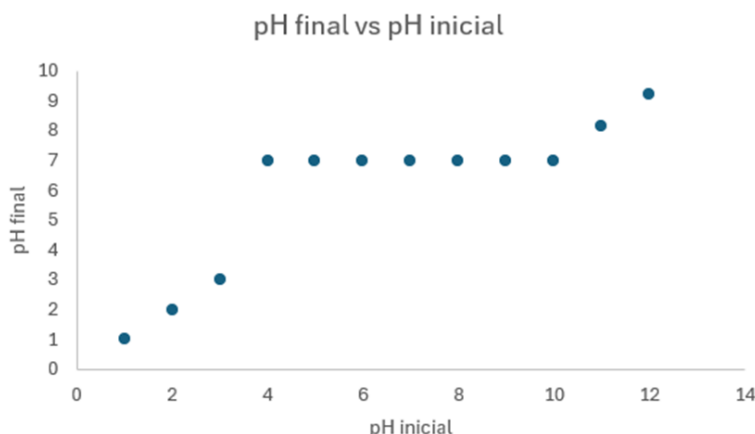


Figura 5: Ponto de Carga Zero.

3. Aplicação do adsorvente na remoção de 17 β -estradiol

A Tabela 1 apresenta os resultados dos ensaios de adsorção.

Tabela 1 - Quantidade de 17 β -estradiol adsorvida (q_e) e percentual de remoção nas diferentes massas de carvão ativado

Dosagem de adsorvente ($g_{\text{carvão}}/L_{\text{solução}}$)	q_e ($mg_{\text{estradiol}}/g_{\text{carvão}}$)	Percentual de remoção (%)
1,5	0,30	14,9
3,0	0,45	45,8

Observa-se que o aumento da massa de carvão resultou em uma maior quantidade de estradiol adsorvido, observado tanto em termos de aumento da eficiência de remoção quanto da quantidade adsorvida por massa de carvão. Os resultados de q_e e percentagem de remoção obtidos são considerados significativos quando comparados com a maioria dos estudos sobre a adsorção desse hormônio utilizando diferentes adsorventes. Por exemplo, Fernandes et al. (2011) reportaram valores de q_e de 0,132 mg/g para experimentos que utilizaram turfa decomposta como adsorvente por 24 horas. Por sua vez, Chen et al. (2010), em estudos de remoção do hormônio de soluções aquosas, encontraram um q_e de 0,0498 mg/L, o que evidencia a eficácia do carvão ativado produzido a partir do bagaço de malte no tratamento desse fármaco em efluentes.

CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Os processos de caracterização indicam que o carvão obtido é poroso, apresentando possivelmente grupos funcionais como hidroxilas (O-H) e carbonilas (C=O), conforme evidenciado pela banda característica na espectroscopia no infravermelho. Também se observa que o carvão produzido possui boa estabilidade térmica e um ponto de carga zero próximo a neutralidade.

O carvão ativado derivado do bagaço de malte demonstrou boa capacidade de adsorção de β -estradiol com desempenho superior ao de outros adsorventes reportados na literatura. Porém, seu rendimento de produção foi bastante baixo. Por outro lado, como trata-se de um resíduo de elevada disponibilidade e baixo custo, ainda pode haver viabilidade no seu uso como adsorvente, tornando-o uma alternativa econômica para o tratamento de águas e efluentes contendo β -estradiol.

É importante destacar que são necessárias pesquisas adicionais para otimizar o processo a fim de aprimorar sua eficiência e torná-lo uma solução mais competitiva para o tratamento de efluentes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BACHMANN, S A L; CALVETE, T; FÉRIS, L A. Potential applications of brewery spent grain: Critical an overview. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 10, n. 1, p. 106951, 2022.

BARBOSA, M C et al. Produção de carvão ativado a partir de bagaço de malte com ativação química utilizando diferentes agentes ativante. *Research, Society and Development*, v. 11, n. 11, p. e324111133766-e324111133766, 2022.

FERNANDES, A N. et al. Remoção dos hormônios 17β -estradiol e 17α -etinilestradiol de soluções aquosas empregando turfa decomposta como material adsorvente. *Química Nova*, v. 34, p. 1526-1533, 2011.

LOPES, G KP et al. Steam-activated carbon from malt bagasse: Optimization of preparation conditions and adsorption studies of sunset yellow food dye. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 14, n. 3, p. 103001, 2021.

MAPA, Ministério da Agricultura e Pecuária. Setor cervejeiro segue crescendo a cada ano, aponta anuário. Publicado em 05/07/2023. < <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/noticias/setor-cervejeiro-segue-crescendo-a-cada-ano-aponta-anuario>>

PINHEIRO, L R et al. AVALIAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO A PARTIR DO CAROÇO DE AÇAÍ COMO ADSORVENTE APLICADO À REMOÇÃO DE IBUPROFENO. *Revista Eletrônica de Gestão e Tecnologias Ambientais*, 2023.

Reinold, M. R. (1997). Manual prático de cervejaria (Vol. 1). ADEN Editora e Comunicações Ltda

THACHARODI, A et al. Endocrine disrupting chemicals and their effects on the reproductive health in men. *Environmental Research*, p. 116825, 2023.

Viali, A. de M. Avaliação da eficiência de remoção de hormônios em estações de tratamentos de efluentes. Monografia -Universidade Federal de Juiz de Fora, 2014.

YAKABE, C; HONDA, A Mori; MAGALHÃES, J F. Determinação do 17β -estradiol nas formas farmacêuticas gel e adesivo transdérmico. *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas*, v. 41, p. 359-364, 2005.

WU, J. et al. Effects of laccase and cellulase on saccharification of barley malt. *Helyion*. 8 (9): e10744 [em linha]. 2022.