



Síntese e caracterização de carvão ativado a partir de resíduos de grãos e de erva-mate para a avaliação do processo de adsorção de azul de metileno

Gabriela Crivoi Fiori ^{*}, Pâmela Cristina de Oliveira ^{*}, Andréia Cristina Furtado ^{*}

^{} Universidade Federal da Integração Latino Americana, Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território.*

Resumo. O emprego de resíduos agroindustriais utilizados como precursores na síntese de carvão ativado tem se intensificado. Nesse sentido, o presente trabalho tem por objetivo sintetizar carvão ativado a partir de resíduos orgânicos de beneficiamento de grãos e de erva-mate, a fim de compará-los quanto a sua capacidade de adsorção, em azul de metileno. Os precursores foram caracterizados pela umidade e cinzas, sendo utilizado a carbonização seguido de ativação química. O carvão ativado sintetizado a partir de palito de erva-mate mostrou-se mais eficiente, com baixo teor cinzas (6,26%), bem como, apresentou-se o melhor dentre os resíduos para adsorção de azul de metileno, com 81,23% de remoção. A isoterma de adsorção se ajustou ao modelo de Freundlich, indicando sítios ativos heterogêneos e cinética de reação de primeira ordem.

Palavra Chave. *Porosidade, Quimissorção, Fisissorção, Temperatura, Concentração*

Introdução. O Brasil é destaque na produção agrícola. Produziu cerca de 227 mil toneladas até fevereiro de 2018¹, o que representa 19,48% do PIB em 2017². Essa produção gera muitos resíduos que podem ser aplicados na síntese de carvão ativado, por seus elevados teores de lignina, celulose e hemicelulose. Além disso, são facilmente desidratados e susceptíveis a reações cruzadas entre macromoléculas e o agente ativante³. O carvão ativado (CA) tem grande área superficial, alta reatividade e estrutura porosa diversificada⁴. Como exemplos de precursores, pode-se citar os resíduos de erva-mate, rejeitos de café, acácia negra, bagaço de cana-de-açúcar e casca de maçã. E podem ser caracterizados pela capacidade de adsorção, com azul de metileno. Assim, o presente trabalho tem por objetivo sintetizar carvão ativado a partir de resíduos do beneficiamento de grãos e erva-mate, comparando-os pela capacidade de adsorção.

Precursos. Para a síntese, fez-se o uso de resíduos de beneficiamento de grãos e do processamento da erva-mate fornecidos por indústrias das regiões oeste e noroeste do Paraná. E foram denominadas como: A1 para os grãos, A2 para as folhas de erva mate e A3 para os palitos. Determinou-se o teor de umidade e cinzas, em estufa a 105°C e mufla a 550°C, ambas por 24 horas, respectivamente.

Síntese. A carbonização dos precursores foi realizada em mufla (Zezimaq, 2000G) a 400°C por 2

horas. Logo após, adicionou-se solução de KOH e submeteu-se as amostras ao banho ultrassom por 1 hora. A secagem foi realizada em estufa (Lucadema, LUCA-80/100) a 110°C por 24 horas. Realizou-se, em seguida, a pirólise a 500°C por 2 horas. As amostras foram adicionadas a uma solução de HCl, sob agitação, sendo lavadas, filtradas e secas em estufa a 110°C por 24 horas.

Adsorção do azul de metileno. Para realizar o equilíbrio de adsorção, soluções de 1 a 10 mg L⁻¹ de azul de metileno, foram preparadas. O CA foi adicionado a essas soluções, na razão de 1:1, e mantidos em agitação por 24 horas. Para a cinética de adsorção, adicionou-se CA na proporção de 1:1, mantido sob agitação, por 155 minutos, em que coletou-se alíquotas em diferentes intervalos de tempo. As amostras de equilíbrio e cinética, foram analisadas em espectrofotômetro UV-VIS (Thermo Scientific, Evolution 201) em 665 nm. Utilizou-se a linearização das equações de Langmuir e Freundlich, para determinar os parâmetros de adsorção, enquanto as isotermas da cinética de adsorção foram avaliadas para a determinação da pseudo-ordem característica das amostras.

Resultados. As características desejáveis dos precursores são alto teor de carbono e baixo teor de cinzas⁵. A amostra A3 teve menor percentual de cinzas 6,26%, quando comparada às amostras A1 (6,53%) e A2 (6,75%). Além de apresentar menor porcentual de cinzas, a amostra A3 exibiu o maior rendimento dentre as demais, com 13,23%. A perda significativa de massa, pode estar associado à liberação de umidade e voláteis, além de compostos aromáticos leves e gás hidrogênio⁶. Para a caracterização, as isotermas de Langmuir e Freundlich foram ajustadas aos dados experimentais. Os parâmetros associados a esses modelos, para cada amostra de CA, são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros do equilíbrio de adsorção.

Amostras	Langmuir			Freundlich		
	R ²	Q _{máx} (mg g ⁻¹)	R _L	R ²	K _f (L mg ⁻¹)	n
A1	0,882	4,068	0,611	0,671	1,187	1,983
A2	0,430	6,802	1,317	0,898	0,949	1,496
A3	0,876	5,974	0,612	0,898	1,399	1,971

O melhor ajuste à amostra A1 foi com o modelo de Langmuir (R² = 0,882). O que indica adsorção em monocamadas, com valor máximo de 4,068 mg L⁻¹ e sítios ativos homogêneos⁷. O modelo de Freundlich representou as amostras A2 e A3, o qual indica heterogeneidade⁸. A análise da amostra A1, por Langmuir, com R_L<1, infere que os meios e as condições utilizadas foram favoráveis

para a adsorção⁹. Para as amostras A2 e A3, por Freundlich, o fator $n > 1$, sugere um processo físico de adsorção, enquanto $1/n$ mostra a intensidade e heterogeneidade da amostra. No caso, o valor $1/n > 1$ indica uma adsorção cooperativa⁸.

Os resultados obtidos da cinética de adsorção estão dispostos na Tabela 2. Verifica-se, pelo coeficiente de determinação R^2 , que todas as amostras são de 1ª ordem, baseadas pela capacidade de adsorção e não controladas pela adsorção química, como no modelo de 2ª ordem⁸. Nesse sentido, confirmou-se que a adsorção com as amostras sintetizadas ocorre por fisissorção, seja em monocamada, para A1, ou multicamada para A2 e A3.

Tabela 2. Parâmetros e coeficientes da cinética de adsorção

Amostra	Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem		
	R^2	K_1 (min^{-1})	Q_e (mg g^{-1})	R^2	K_2 ($\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1}$)	Q_e (mg g^{-1})
A1	0,806	0,062	0,958	0,558	$2,673 \times 10^{-5}$	323,62
A2	0,878	0,096	1,834	0,599	$7,50 \times 10^{-5}$	144,93
A3	0,956	0,240	1,925	0,516	$1,402 \times 10^{-4}$	131,75

Analisando a curva de adsorção de azul de metileno em função do tempo (Figura 1), verifica-se que a A3 obteve o equilíbrio de adsorção mais rapidamente em relação aos demais adsorventes, com uma eficiência de remoção superior aos outros carvões (81,23). A amostra A1, apesar de uma rápida cinética de adsorção, teve uma eficiência de remoção inferior à amostra A3, com 62,45%. A amostra A2, apresentou a cinética mais lenta, com remoção de 52,82%.

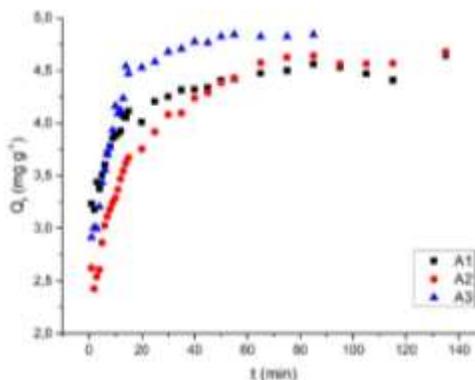


Figura 1. Cinética de adsorção das amostras de carvão ativado a temperatura de 25 °C.

Conclusão. Observou-se que o resíduo de palito de erva-mate (A3), apresenta as melhores características para a síntese de carvão ativado, com baixo teor de cinzas de 6,26% e alta porcentagem de adsorção de azul de metileno, com remoção de 81,23%. A linearização da equação de Langmuir indicou que A1 possui adsorção em monocamada, com R^2 de 0,882. A linearização por Freundlich indicou que A2 e A3 possuem características heterogêneas e adsorção física, com R^2 de 0,898 para ambas. A cinética de adsorção segue o modelo de 1ª ordem para todas as amostras. Dessa maneira, visando a diminuição dos resíduos sólidos, verifica-se que o palito, por ter características lenhosas, se apresentou como o resíduo orgânico mais viável para a síntese do carvão ativado, dentre os precursores avaliados, podendo ainda ser utilizado como adsorvente de poluentes orgânicos.

Referências.

- (1) IBGE- INSTITUTO BRASILEIRO DE ECONOMIA E ESTATÍSTICA, fev 2018. Levantamento sistemático de produção agrícola. Disponível em:<<https://www.ibge.gov.br/estatisticas-novoportal/economicas/agricultura-e-pecuaria>>. Acesso em: 08 abr 2018.
- (2) MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO, 2018. *Estatística e dados básicos de economia agrícola*. Brasília: Ministério da Agricultura.
- (3) LINHARES, F. A., MARCÍLIO, N. R., MELO, P. J., Estudo da produção de carvão ativado a partir do resíduo de casca da acácia negra com e sem ativação. *Sci. Cum. Ind.*, v.4, p. 74-79, 2016.
- (4) REDDY, S. R. *et al.*, Equilibrium and kinetics of adsorption of ruthenium on activated charcoal from nitric acid solutions. *Chem. Eng. Res. Des.*, v. 115, p. 91-97, 2016.
- (5) CORREA, C. R., OTTO, T., KRUSE, A., Influence of the biomass components on the pore formation of activated carbon. *Biomass Bioenergy*. v. 97, p. 53-64, 2017.
- (6) GARCIA, P. G., Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. *Renewable Sustainable Energy Reviews*, v.82, p.1393-1414, 2018.
- (7) ENNIYA, I., RGHIOUI, L., JOURANI, A., Adsorption of hexavalent chromium in aqueous solution on activated carbon prepared from apple peels. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, v. 7, p. 9-16, 2018.
- (8) PONGENER, C. *et al.*, Adsorption of fluoride onto activated carbon synthesized from *Manihot esculenta* biomass-Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *J. Environ. Chem. Eng.*, 2018.
- (9) LI, K. *et al.*, Liquid phase adsorption behavior of inulin-type fructan onto activated charcoal. *Carbohydr. Polym.* , v. 122, p. 237-242, 2015.