



ANÁLISE DO PONTO DE CARGA ZERO (PCZ) E CURVA CINÉTICA PARA TESTE DE ADSORÇÃO DE CARVÃO ATIVADO, ORIUNDO DA SEMENTE DE MARACUJÁ, EM SOLUÇÃO DE AZUL DE METILENO

E. V. F. RODRIGUES¹, A. E. G. de VILHENA¹, D. R. PINHEIRO¹ e M. C. MARTELLI¹

¹ Universidade Federal do Pará, Faculdade de Engenharia Química
E-mail para contato: enzovitorfeio@gmail.com

RESUMO – O presente trabalho tem por objetivo analisar o ponto de carga zero (pcz), ou do inglês zero load point (zlp), e a curva cinética referente ao carvão ativado oriundo da semente de maracujá, para o teste de adsorção no corante azul de metileno. Realizou-se um experimento de 13 pontos de pH para o estudo do pcz (1 a 13) e para a curva cinética analisou-se a absorvância para os tempos de 0,5; 2; 5; 10; 20; 30; 40; 50 e 60 minutos. O pcz apresentou um valor resultante de média aritmética equivalente à 5,51, propiciando a adsorção no corante azul de metileno. Este último teve o seu pH corrigido para 7,1 para que houvesse uma diferença significativa nos valores de pH, permitindo uma eficiente adsorção. A curva cinética obteve uma eficiente adsorção nos primeiros 10 minutos quando comparada aos pontos de 20 e 30 minutos, os quais –apesar de apresentarem uma adsorção contínua– não foram tão eficientes como no início. Isso se deu, provavelmente, por conta do alto teor de oleosidade advindo da matéria-prima ainda in natura, a qual pode não ter sido removida completamente.

1. INTRODUÇÃO

O carvão ativado vem se potencializando em vários campos da sociedade, seja para fins industriais, e até mesmo medicinais, na utilização de remédios. Conforme os trabalhos de Brum (2007), o carvão ativado é um material carbonáceo e poroso preparado pela carbonização e ativação de substâncias orgânicas, principalmente de origem vegetal. São utilizados extensamente para a adsorção de poluentes em fases gasosas e líquidas, como suporte para catalisadores e na purificação de tratamento de efluentes.

De acordo com as pesquisas de Auta e Hameed (2011), para ampliar o uso do carvão ativado, busca-se cada vez mais fontes que tenham uma maior abundância e possuam um menor custo. Para isso, necessita-se construir estudos sólidos a respeito do carvão ativado em questão e sobre os testes a se realizar no mesmo. Segundo Silva (2012), o ponto de carga zero (pcz) consiste em um excelente parâmetro para análise de adsorção, pois trata do pH na superfície do sólido quando esse apresenta carga neutra. Portanto, com o seu conhecimento, pode-se prever se o adsorvente está mais apto a adsorver soluções catiônicas, caso o carvão esteja carregado negativamente e a solução apresente um pH maior, ou aniônico, caso aquele esteja carregado positivamente em soluções de pH inferior.



1.1. Produção

Segundo Claudino (2003), a fim de que se possa ter uma maior eficiência no processo de adsorção, é desejável que a matéria-prima já possua elevados teores de carbono em sua composição além de poros relativamente acentuados, do contrário a sua ativação será requisitada. Geralmente, para fins de adsorção, os dois métodos de ativação para carvão ativado são o físico e químico. Em que, segundo Fernandes (2010), o primeiro consiste na reação do carvão com gases, como, por exemplo, o dióxido de carbono (CO_2) e vapor d'água, ou seja, os gases são injetados e passam a fazer parte da estrutura do sólido. O segundo consiste na impregnação de agentes ativantes como Cloreto de Zinco (ZnCl_2), Ácido Fosfórico (H_3PO_4), Hidróxido de Sódio (NaOH), etc., no material, onde estes agentes proporcionarão a formação de ligações cruzadas, tornando o material menos propenso a volatilização quando aquecido a temperatura elevada.

1.2. Trabalho acadêmico

De acordo com Ferrari *et al.*, (2004), as sementes de maracujá possuem alto teor de oleosidade e uma alta predominância de ácido linoleico. Isso representa um desafio na produção de carvão ativado por conta de ser necessário superfícies predominantemente secas. Portanto, o presente trabalho teve por objetivo analisar o ponto de carga zero do carvão ativado, oriundo da semente de maracujá, bem como sua curva referente à cinética de adsorção.

2. MATERIAIS E METODOLOGIA

Os maracujás foram adquiridos no mercado Ver-o-Peso situado na cidade de Belém, e em seguida retirou-se um total de 300 g de sementes. Primeiramente, as sementes passaram por um processo de limpeza, onde lavou-se a massa de total com água corrente até a completa remoção da mucilagem que as envolvia.

Após o processo de limpeza, as sementes foram secas em estufa de convecção forçada (DELEO/0814) a 40°C durante 72 horas. Após a secagem, elas foram moídas em moinho de martelo (MAQTRON/B611). Em função do material ainda estar preenchido por uma quantidade considerável de óleo, este teve de ser retirado por prensagem utilizando prensa hidráulica descontínua.

2.1. Síntese e ativação do carvão

Posteriormente à prensagem, a fim de obter-se a granulometria correta para o teste de pcz, a qual se utilizou em 65 mesh, dispôs-se de um peneirador (PRODUTEST/530), o qual peneirou a torta durante 15 minutos. Esse processo foi repetido três vezes. Trabalhando-se agora com essa faixa de granulometria, obteve-se uma massa total peneirada de aproximadamente 21g, a qual seguiu imediatamente para a carbonização no forno mufla (QUIMIS/Q318M) à 350°C durante 15 minutos. Em seguida, pesou-se uma massa de 7g da amostra com o auxílio de uma balança analítica (BIOSCALE/2204) e impregnou-se as sementes carbonizadas com 1 ml de ácido fosfórico (H_3PO_4) à 5% (proporção 1:5) a fim de intensificar o ataque do carvão.



Para aumentar a eficiência do ataque, agitou-se manualmente o recipiente contendo as sementes impregnadas durante 20 minutos. Em seguida recolocou-se a amostra impregnada no forno mufla durante 30 minutos à 500°C para calcinação e lavou-se a massa calcinada com água destilada até atingir um pH neutro, com massa final de aproximadamente 5g.

2.2. Caracterização do PCZ

Com o carvão devidamente tratado, preparou-se uma solução de 1 litro de nitrato de sódio (NaNO_3) em uma concentração de 0,1M e retirou-se um volume de 70 ml para cada ponto na faixa de pH a qual se encontra de 1 até 13. Realizou-se o ajuste de pH com o auxílio de ácido clorídrico (HCl ; 0,01M e 0,1M) e hidróxido de sódio (NaOH ; 0,01M e 0,1M). A leitura foi realizada por meio de um peagâmetro (QUIMIS/Q400RS). Ao atingir os pontos de pH desejados, retirou-se 60 ml de cada para realizar o teste de pcz.

Adicionou-se uma massa de 0,5g do carvão ativado para cada solução, para então serem agitados em um banho térmico (SOLAB/SL-157) à uma temperatura de 25°C com rotação constante durante 24 horas. Com isso, fez-se novamente a leitura do pH no a fim de verificar os dados para então concluir sobre o pH médio do carvão.

2.3. Teste de adsorção

Preparou-se uma solução mãe de azul de metileno (500 mg/l), com pH corrigido para 7,1. Este valor foi utilizado presumindo-se que o valor do pcz será de um caráter ácido, ou seja, menor, facilitando a adsorção devido à diferença de valores e, como a solução de azul de metileno é predominantemente catiônica, permitirá a adsorção das partículas positivas dessa solução quando em contato com o carvão. Diluiu-se a solução mãe para as seguintes concentrações: 20;50;80;100 e 200 mg/l. Com as soluções prontas, pode-se construir a curva de calibração. Para isso, dilui-se as soluções na proporção de 1ml de solução para 5ml de água. Fez-se a leitura das soluções com o auxílio de um espectrofotômetro (SHIDMAZU, UV-1800), no comprimento padrão de onda padrão do corante, equivalente a 665 nm.

Diluindo-se a solução mãe para uma concentração de 200 mg/l e adicionando-se uma massa de 0,3g de carvão, levou-se a solução para o banho térmico à uma temperatura de 25°C em rotação constante, durante 1 hora. Foi realizadas coletas em tubos de ensaio para os tempos 30 segundos; 2; 5; 10; 20; 30; 40 ;50 e 60 minutos. Os tubos de ensaio foram então centrifugados em uma centrífuga de bancada (QUIMIS/Q222T116) durante 20 minutos e então filtrados por meio de um filtro acoplado à uma seringa. Utilizou-se novamente a diluição de 1 ml de solução para 5 ml de água destilada, e finalmente fez-se a leitura no espectrofotômetro.

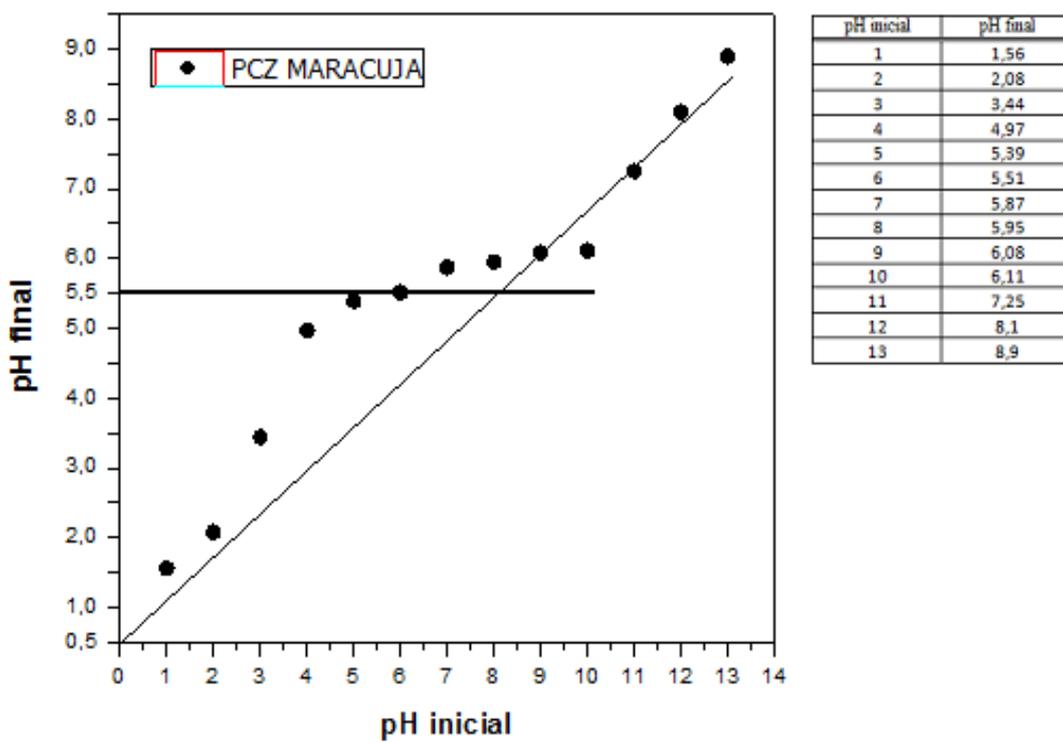
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Curva do ponto de carga zero

A figura 1 evidencia a curva do pcz em relação ao pH inicial e final do experimento, bem como os dados obtidos no processo.



Figura 1- Curva pcz de acordo com dados de pH

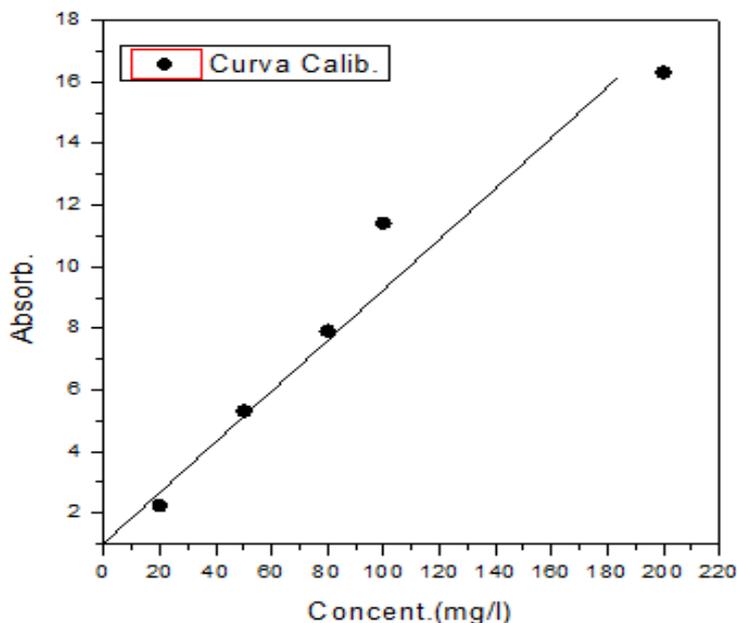


Com os dados obtidos, pode-se descobrir o ponto de carga zero por meio da média aritmética, o qual o pH final apresenta pouca variação. Com isso, conclui-se que o pcz referente à semente de maracujá é 5,51. Isso está de acordo com a teoria, visto que a solução de azul de metileno possui um pH maior e essa é uma solução predominantemente catiônica, o que favorece a adsorção.

3.2. Curva cinética

A fim de construir a curva de calibração, os resultados provenientes das absorbâncias lidas no espectrofotômetro foram corrigidos, devido à diluição utilizada de 1:5. A figura 3 evidencia a correção dos valores, bem como o gráfico da curva gerada da absorbância em função da concentração.

Figura 2- Gráfico referente à curva de calibração

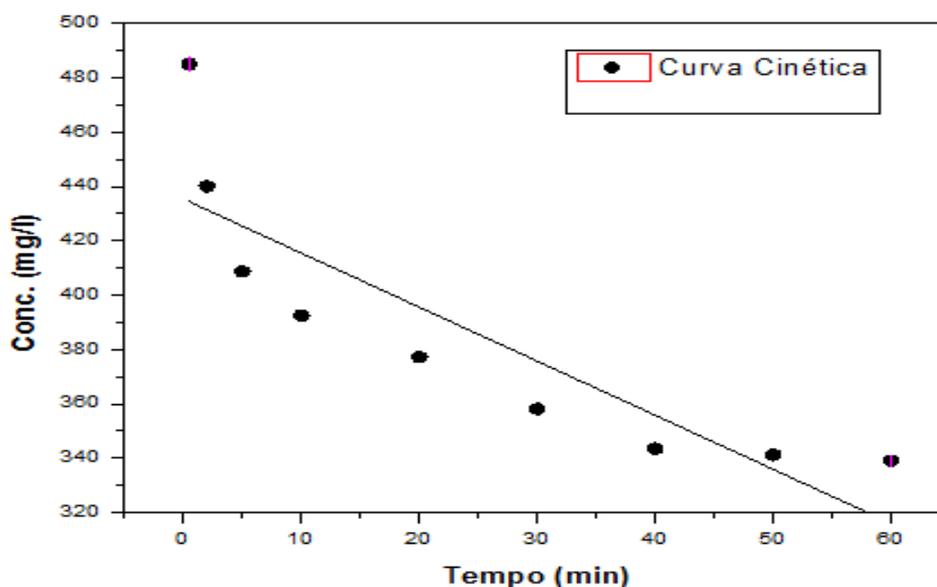


Concentração (mg/l)	Absorbância
20	2,245
50	5,315
80	7,915
100	11,425
200	16,32

O gráfico evidencia o comportamento padrão crescente da absorbância da solução de azul de metileno. Segundo Sasaki (2017), a absorbância é diretamente proporcional à concentração de corante no meio, conforme explicita o gráfico. A fim de obter os dados da concentração na fase líquida (C_a), utilizou-se a equação 1, o qual consiste no produto da absorbância da amostra (A_b) pela razão entre a concentração do padrão (C_p) e absorbância do padrão (A_p). A figura 3 mostra a ilustra a respectiva curva cinética de absorbância em função do tempo de coleta designado.

$$C_a = A_b.C_p / A_p \quad (1)$$

Figura 3 – Curva cinética para gerada nos tempos estipulados



Tempo (min)	C_a (mg/l)
0,5	485
2	440
5	408,7
10	392,5
20	377,1
30	358,1
40	343,4
50	341,2
60	339



O gráfico indica que nos primeiros 10 minutos, houve uma rápida adsorção quando comparado aos pontos de 20, 30 e 40 minutos, onde foi menos intensa, porém contínua. Pode-se atribuir isso devido ao caráter oleoso da semente de maracujá, a qual pode conter óleo restante em pequenas quantidades que podem não ter sido removido totalmente durante o tratamento.

4. CONCLUSÃO

Ainda que o caráter oleoso da semente possa ter influenciado nos resultados, a curva de pcz concluiu um pH ácido e a curva cinética, por sua vez, uma adsorção contínua e mais eficiente nos primeiros pontos. A adsorção nos tempos de 20 a 40 minutos obteve baixa variação na concentração da amostra, revelando a saturação do processo. Novamente é salientada a possibilidade da presença de óleo residual que pode ter interferido no processo e mantido a saturação na faixa de 340 mg/l.

5. REFERÊNCIAS

- AUTA, M.; HAMEED, B. H. *Preparation of waste tea activated carbon using potassium acetate as an activating agent for adsorption of Acid Blue 25 dye*, 2011.
- BRUM, S. S. *Preparação e caracterização de carvão ativado produzido a partir resíduos do beneficiamento do café*. UFLA-MG, Brasil, 2007.
- CLAUDINO, A. *Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes*. Dissertação em Engenharia Química, 90 p, 2003.
- FERNANDES, K. A. N. *Uso de carvão ativado de endocarpo de coco no tratamento de água*. PUC-RS. 2010.
- FERRARI, R. A.; COLUSSI, F.; AYUB, R. A. *Caracterização de Subprodutos da Industrialização do Maracujá- Aproveitamento das Sementes*. 2004.
- SASSAKI, K. T. *Espectrofotometria de absorção: princípios gerais*. FOA-UNESP. 2017
- SILVA, M. V. R. *Adsorção de cromo hexavalente por carvão ativado granulado comercial na presença de surfactante aniônico*, Universidade Federal do Pará, Belém, 2012.