

ADSORÇÃO DE CORANTE CATIÔNICO POR CARVÃO ATIVADO DE CASCA DE BANANA

A. M. BUGIERECK¹, S. M. BEHLING¹, M. A. FIORI^{1,2}, J. M. M. de MELLO^{1,2}, G. L. COLPANI¹, J. D. MAGRO^{1,2}

¹ Universidade Comunitária da Região de Chapecó, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia e Gestão da Inovação

² Universidade Comunitária da Região de Chapecó, Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais

E-mail para contato: alexandrbugiereck@unochapeco.edu.br

RESUMO – O desenvolvimento industrial tem aumentado de forma agressiva o número de contaminantes químicos em cursos hídricos. A busca por adsorventes alternativos com baixa toxicidade e de baixo custo tem se intensificado nos últimos anos. Neste trabalho o carvão ativado foi produzido a partir da casca de banana, sendo avaliada a sua eficiência como precursor de um adsorvente para a remoção do azul de metileno. O carvão foi preparado por duas rotas distintas, a ativação química, com uma solução aquosa de ácido fosfórico 1:1 e carbonização por 2 horas a 600 °C, e somente a carbonização por 2 horas a 400 °C. As cinéticas demonstraram que o modelo de pseudossegunda ordem adequou-se aos dados experimentais por apresentar a menor diferença entre a quantidade adsorvida calculada e a experimental. A amostra submetida à ativação química apresentou uma capacidade adsorviva no equilíbrio de 6,89 mg.g⁻¹, enquanto a amostra carbonizada atingiu 8,36 mg.g⁻¹. A isoterma de Freundlich apresentou melhor ajuste aos dados para a amostra ativada, com constante $K_F=107,168 ((\text{mg.g}^{-1}).(\text{L.mg}^{-1})^{1/n})$, enquanto a isoterma de Langmuir representou melhor a amostra somente carbonizada, com $K=0,038 \text{ L.mg}^{-1}$. Os resultados demonstraram que os carvões obtidos com ambas as rotas avaliadas são eficientes na remoção de corantes catiônicos.

1. INTRODUÇÃO

O crescimento econômico tem proporcionado à sociedade, bens de suma importância, tais como os alimentícios, de materiais e serviços. Em sentido oposto, costuma-se apontar em especial a atividade industrial como causa da degradação ambiental, sendo um dos temas que mais gera custos ao estado, e da mesma maneira preocupa as empresas atuantes no setor industrial (Aguiar *et al.*, 2002).

A remoção da cor dos efluentes é um dos grandes problemas enfrentados pelo setor têxtil. A elevada estabilidade biológica dos corantes dificulta sua degradação pelos sistemas de tratamento convencionais empregados pelas indústrias têxteis (Dallago e Smaniotto, 2005). As substâncias corantes contribuem significativamente para a poluição de recursos hídricos por dificultarem a penetração dos raios solares, prejudicando o metabolismo fotossintético de algumas

espécies; além disso, apresentam-se como recalcitrantes e potencialmente cancerígenos (Freire e Freitas, 2010).

O processo de adsorção envolve a transferência de massa de uma fase fluida para a superfície de um sólido, essa técnica de tratamento de efluentes vem sendo amplamente estudada por apresentar elevada eficiência e por ser economicamente viável no tratamento de efluentes. A utilização de materiais de baixo custo na fabricação do carvão ativado é uma alternativa para a utilização de rejeitos industriais alimentícios, que normalmente são descartados e acabam perdendo seu valor (Juchen *et al.*, 2013).

A banana é a segunda fruta mais produzida no Brasil, porém, a sua casca geralmente é descartada, ou em alguns casos, é utilizada na alimentação de animais ou eventualmente em compostagem, o uso destes resíduos permitiria a redução da poluição ambiental, agregando valor à cultura da banana (Bakry *et al.*, 1997; Embrapa, 2012).

Desta forma, este trabalho apresenta resultados de estudos que confirmam a viabilidade da aplicação da casca de banana para produção de carvão ativado e sua aplicação como material adsorvente. O trabalho emprega duas rotas para a obtenção do adsorvente, empregando numa o ácido fosfórico para a ativação química e na outra somente carbonização.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Preparação das amostras

As cascas da banana *in natura*, que foram adquiridas no comércio local da cidade de Chapecó-SC, foram higienizadas, sendo posteriormente picadas e secas em um desidratador por 24 horas em temperatura de 60 °C. Após a secagem as cascas foram trituradas e peneiradas até granulometria menor que 0,6 mm. A farinha obtida, denominada por MP, foi armazenada sob refrigeração.

A MP foi submetida ao processo de ativação química com ácido fosfórico 1:1 por 1 hora (amostra C1), seca a 100 °C em estufa e submetida à carbonização em mufla à atmosfera ambiente por 2 horas a 600 °C com taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹. Uma segunda amostra da MP foi carbonizada a 400 °C por 2 horas (amostra C2), sem o tratamento químico por solução ácida e de acordo com as metodologias testadas por Colpani (2012). Após carbonização a amostra C1 foi submetida à lavagem com uma solução de bicarbonato de sódio 1% a 80 °C até a neutralização do pH, após foi seca a 100 °C em estufa até a sua massa permanecer constante. O carvão seco obtido foi macerado até apresentar-se como um pó fino.

2.2. Ensaios de cinética e Isoterma

Os estudos da cinética de adsorção foram realizados em batelada, utilizando-se 1 g de amostra de cada carvão em 500 mL de solução contendo 15 mg.L⁻¹ do corante azul de metileno em temperatura de 20 °C, sob constante agitação. A cada 5 minutos da primeira hora foram coletadas alíquotas da solução para medidas de concentração, sendo na sequência retiradas a cada meia hora até que o equilíbrio fosse atingido. A análise da concentração do corante azul de metileno na solução foi realizada no comprimento de onda de 665 nm em um espectrofotômetro UV-Visível (modelo SP 220, marca Biospectro).

As amostras foram submetidas a análises de adsorção no equilíbrio para obtenção de isotermas. Foi preparada uma solução de azul de metileno com 100 mg.L^{-1} , a qual foi transferida a 8 erlenmeyers, contendo 300 ml cada. Foram pesadas oito amostras de massa igual a 0,05 g à 0,4 g, com variação de 0,05 g, e estas colocadas nos erlemeyers. As amostras tiveram seu pH inicial avaliado e foram submetidas a agitação por 5 hem um *shaker* (modelo DST 01, marca Dist). Após a agitação e o equilíbrio atingido, foram recolhidos 5 mL de cada amostra, em triplicata, os quais foram submetidos a centrifugação por 7 minutos à 3600 rpm. Na sequência, as alíquotas foram quantificadas mediante a leitura da absorbância em 665 nm no espectrofotometro UV-Visível.

2.4. Análise morfológica

A morfologia dos materiais obtidos, amostras C1 e C2, foram caracterizadas através da microscopia eletrônica de varredura (MEV). As análises de microscopia eletrônica foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da Universidade Federal de Santa Catarina, utilizando o equipamento JEOL JSM-6390LV. No intuito de avaliar as alterações das estruturas devido aos diferentes parâmetros empregados, foram geradas microfotografias do material. O material em pó, previamente seco foi aderido a um suporte metálico (*stub*), com fita de carbono e recoberto com um filme de ouro, devido características isolantes do carvão. As ampliações aplicadas foram de 5000 vezes.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Análise morfológica

As micrografias foram obtidas para as amostras geradas nos processos com e sem ativação ácida. A Figura 1 apresenta as imagens de MEV para amostras de MP (a), amostras apenas carbonizadas (b) e amostras ativadas por ácido fosfórico (c).

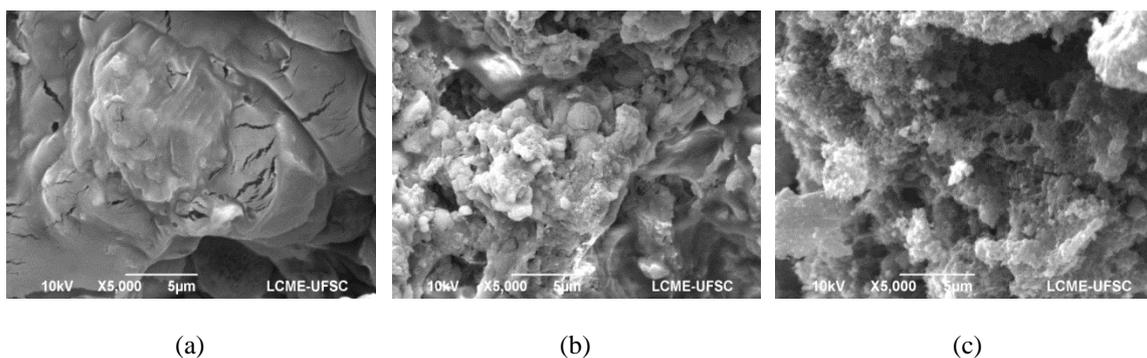


Figura 1–Micrografias de MEV com ampliação de 5.000 vezes para (a) MP, (b) amostra somente carbonizada – C2 - e (c) amostra ativada e carbonizada-C1.

Foi observado um aumento da densidade dos poros após o processo de ativação do carvão (C1), quando comparado à matéria-prima (MP), sendo notado que o tratamento ácido gerou poros menores e bem distribuídos por toda a superfície do carvão, isso ocorre devido à agressividade do ácido fosfórico e também pela ação deste que atua como um catalisador para promover a ruptura de ligações aril-éter, formando ésteres fosfóricos pela ligação do agente ativador com os grupos hidroxila da lignina na superfície do material precursor do carvão ativado. Estas reações provocam

o afastamento das cadeias e geram a expansão da estrutura e a redistribuição dos carbonos remanescentes, ocorrendo a posterior polimerização destes grupos fosfatos com o aumento de temperatura, aumentando o volume de mesoporos. Após a remoção do ácido, a matriz apresentará um estado expandido com uma estrutura de poros disponíveis para os fenômenos de adsorção (Nahil, 2012).

A amostra C2, também apresenta porosidade superior à MP, pois conforme Clark (2010) uma vez que a carbonização causa a volatilização de compostos voláteis e gases leves, uma estrutura porosa primária será originada.

3.2. Cinética de adsorção

As cinéticas de adsorção foram estudadas no intuito de compreender o mecanismo que rege os fenômenos de adsorção nos carvões obtidos. Na análise cinética, os resultados foram ajustados pelos modelos de cinética de pseudo-primeira ordem e pseudossegunda ordem.

Na Figura 2 estão apresentadas as dependências da concentração do corante na solução em função do tempo para as amostras C1 e C2.

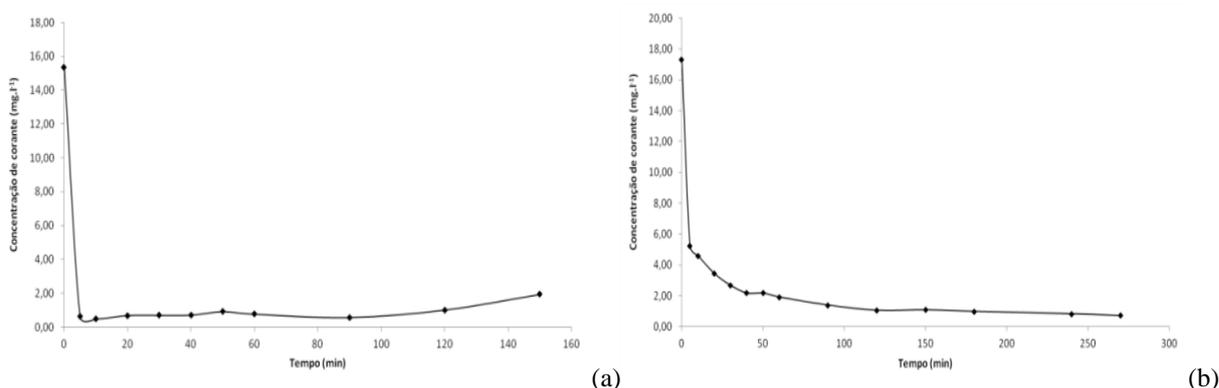
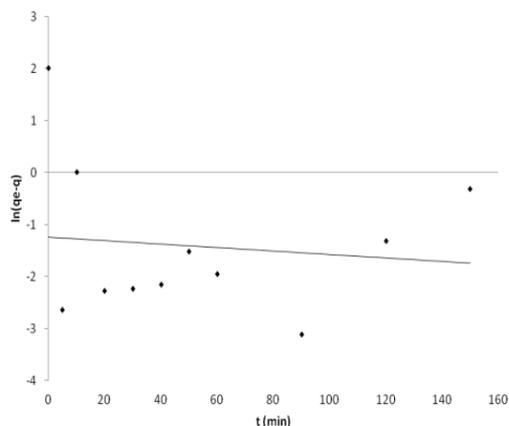


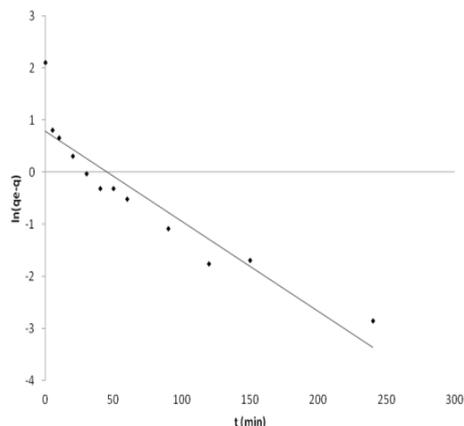
Figura 2 – Concentração de corante na solução em função do tempo. (a) com carvão ativado com ácido fosfórico 1:1 por 1 hora (amostra C1) e (b) carvão apenas carbonizado a 400°C por 2 horas (amostra C2).

Como pode ser visto na Figura 2, para C1 a remoção de corante ocorreu com eficiência de aproximadamente 98% em apenas 20 min, com uma pequena oscilação posterior devido a fraca dessorção em função de variações no pH, pois conforme Annadurai *et al.* (2002) este precursor sofre efeito significativo na adsorção do corante azul de metileno devido mudanças no pH. A amostra C2, por sua vez, apresentou aproximadamente 96% de eficiência na remoção do corante, atingindo o equilíbrio após 270 minutos.

As linearizações da relação entre a concentração e o tempo são apresentadas nas Figuras 3 e 4, representando respectivamente os modelos de pseudo-primeira e pseudossegunda ordem. Conforme observado nos resultados dos modelos cinéticos propostos, os dados experimentais obtidos apresentaram melhor ajuste ao modelo de pseudossegunda ordem.

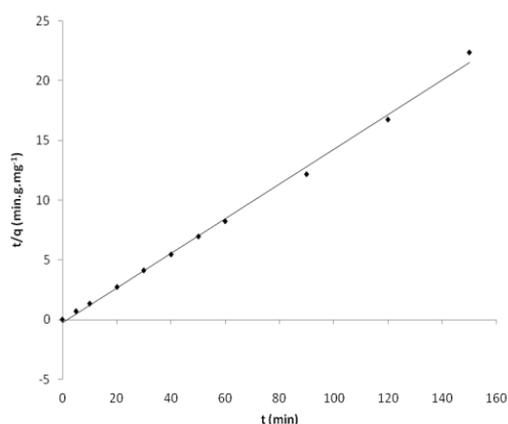


(a)

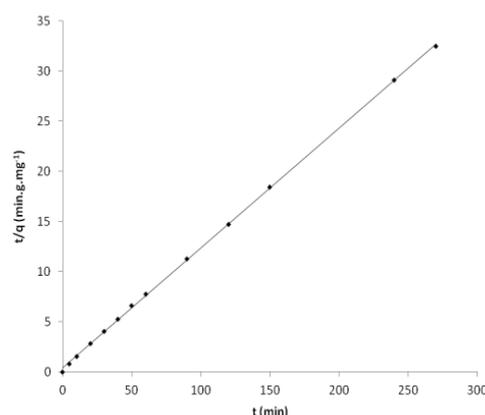


(b)

Figura 3 - Linearizações para o modelo de pseudo-primeira ordem, (a) resultados obtidos com carvão ativado com ácido fosfórico 1:1 por 1 hora e (b) com carvão somente carbonizado a 400°C por 2 horas.



(a)



(b)

Figura 4 - Linearizações para o modelo de pseudossegunda ordem. (a) resultados obtidos com carvão ativação com ácido fosfórico 1:1 por 1 hora e (b) com carvão somente carbonizado a 400°C.

A avaliação de ajuste estatístico dos modelos foi realizada pela comparação dos coeficientes de determinação (R^2), e pelos valores de q_e calculados com o ajuste dos modelos e de q_e obtidos a partir dos resultados experimentais, para os modelos de pseudo-primeira e pseudossegunda ordem. A amostra C2 obteve um q_e igual a $8,30 \text{ mg.g}^{-1}$, muito próximo ao calculado ($q_{e \text{ calc}} = 8,36 \text{ mg.g}^{-1}$). Para a amostra C1 obteve-se experimentalmente um q_e com valor de $7,43 \text{ mg.g}^{-1}$, enquanto que o respectivo q_e calculado foi de $6,89 \text{ mg.g}^{-1}$.

Os resultados demonstram que o mecanismo cinético que melhor representou o processo de adsorção de azul de metileno no precursor estudado foi o de adsorção de pseudossegunda ordem, por apresentar o melhor ajuste aos dados experimentais, bem como os menores desvios entre a quantidade adsorvida calculada e experimental no equilíbrio. Conduzindo a possibilidade de uma adsorção química com possível formação de complexos ou grupos superficiais, ocorrendo devido ao mecanismo de pareamento iônico (Ho e McKay, 1999). Este mecanismo afeta a possibilidade de reutilização do adsorvente devido a difícil remoção do corante da sua superfície.

3.3. Isoterma de adsorção

As isotermas de adsorção do azul de metileno foram obtidas para avaliar a relação de equilíbrio entre a quantidade de material adsorvido e a concentração na fase fluida, sob temperatura constante. A forma da função da isoterma é determinada pelo mecanismo de adsorção e pode ser usada para sugerir o tipo de adsorção que ocorre entre o adsorvente e o adsorbato.

O equilíbrio de adsorção de azul de metileno foi expresso em termos de isotermas de adsorção, sendo linearizado pelos modelos de Langmuir e Freundlich, conforme Figuras 5 e 6.

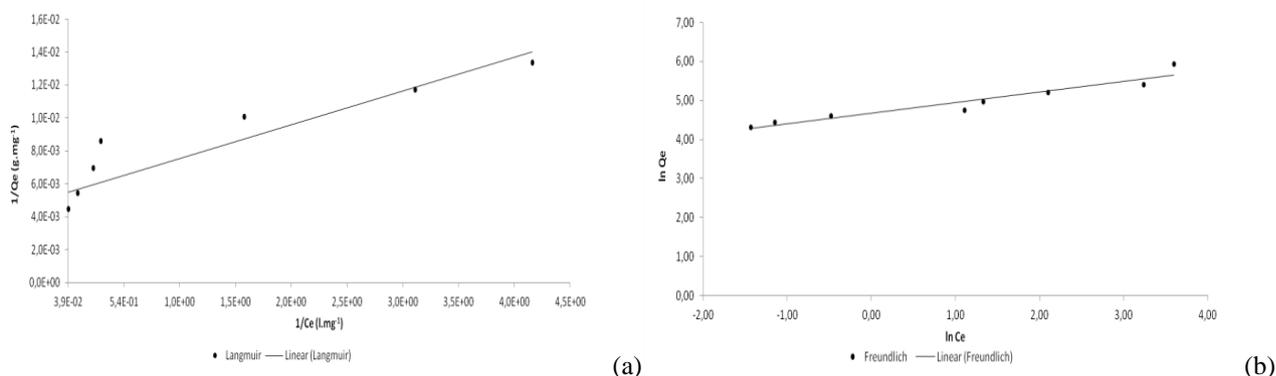


Figura 5 - Linearizações da isoterma de adsorção para o carvão ativado com ácido fosfórico 1:1 por 1 hora em $pH_{inicial} = 6,0$. (a) Isoterma de Lagmuir; (b) Isoterma de Freundlich.

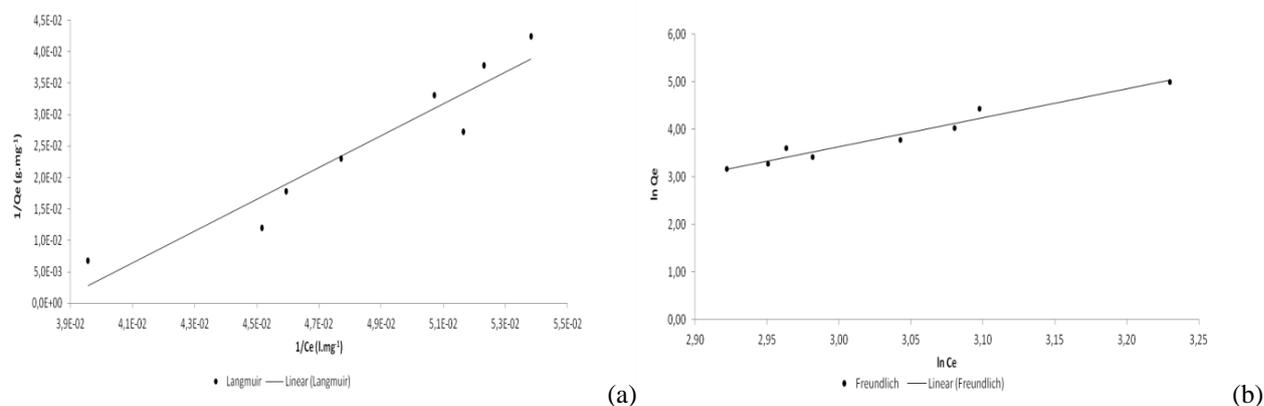


Figura 6 - Linearizações da isoterma de adsorção para o carvão carbonizado a 400 °C em $pH_{inicial} = 6,0$. (a) Isoterma de Lagmuir; (b) Isoterma de Freundlich.

As análises demonstraram que a isoterma de Freundlich foi o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais, ou seja, a adsorção ocorre por multicamadas, não existindo limite para saturação e sendo possível o completo preenchimento dos poros.

As Tabelas 1 e 2 apresentam os valores para os parâmetros ajustados das isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich para os dois carvões obtidos, respectivamente.

Tabela 1 - Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich para o carvão ativado com ácido fosfórico 1:1 por 1 hora

Langmuir			Freundlich			
q_{\max} (mg.g ⁻¹)	K (L.mg ⁻¹)	R ²	1/n	n	$K_F ((\text{mg.g}^{-1}).(\text{L.mg}^{-1}))^{1/n}$	R ²
185,185	2,700	0,805	0,27	3,67	107,168	0,918

Tabela 2- Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich para o carvão carbonizado a 400 °C

As Langmuir			Freundlich			
q_{\max} (mg.g ⁻¹)	K (L.mg ⁻¹)	R ²	1/n	n	$K_F ((\text{mg.g}^{-1}).(\text{L.mg}^{-1}))^{1/n}$	R ²
10,288	0,038	0,904	6,057	0,16	$4,85 \times 10^{-7}$	0,957

As análises gráficas demonstram que a isoterma de Freundlich é adequada para o carvão ativado, sendo tal observação corroborada pelo valor de n entre 1 e 10, conforme observado por Colpani (2012) em suas pesquisas.

A isoterma de Langmuir não representa de forma adequada o processo, por não considerar as interações laterais atrativas, cargas superficiais e heterogeneidade do carvão ativado quimicamente. No entanto, o precursor somente carbonizado apresentou um valor desfavorável para a isoterma de Freundlich, e um valor de q_e próximo ao q_{\max} , o que representa que este carvão possui uma isoterma de adsorção somente em monocamada, como prevê o modelo de Langmuir. Pode-se perceber que nos testes cinéticos este atingiu aproximadamente o limite máximo de adsorção, atingindo uma adsorção no equilíbrio próxima à determinada pela isoterma de Langmuir como sendo máxima.

4. CONCLUSÕES

O adsorvente apresentou as melhores características superficiais quando o processo de ativação ocorreu a 600 °C, com uma razão de ácido fosfórico e água igual a 1:1 e tempo de ativação de 1 hora, corroborado pelas informações morfológicas por MEV.

O modelo cinético que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de pseudossegunda ordem por apresentar o melhor ajuste aos dados experimentais e os menores desvios entre a quantidade adsorvida calculada e experimental no equilíbrio. No entanto, apesar de o melhor ajuste ter sido a isoterma de Freundlich para a amostra C2, os dados encontrados para os coeficientes apresentam uma adsorção desfavorável em multicamadas, levando a conclusão de que este carvão possui adsorção somente em monocamadas, no qual após ser atingida a capacidade máxima não haverá mais adsorção, o que foi verificado durante os testes cinéticos. Os resultados apresentados neste trabalho indicam a casca de banana como um adsorvente alternativo de baixo custo com grande potencial para remoção de azul de metileno e outros corantes catiônicos presentes em corpos d'água e em efluentes.

5. REFERÊNCIAS

AGUIAR, M. R. M. P. de; NOVAES, A. C; GUARINO, A. W. S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. *Quím. Nova*, São Paulo, v. 25, n. 6b, 1145-1154, 2002.

ANNADURAI, G.; JUANG, R. S.; LEE, D. J. Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. *J. of Hazard. Mater.*, B92, pg. 263-274, 2002.

BAKRY, F.; CARREL, F.; CARUANA, M. L.; COTE, F. X.; JENNY, C.; TEZENAS, D. H. *Les bananiers. L'amélioration des plantes tropicales*. A. Cherrier et al. Eds., Montpellier, France, Cirad-Orstom, collection Repères, 1997, pp.109-139.

CLARK, H. L. M. *Remoção de Fenilalanina por Adsorvente Produzido a partir da Torta Prensada de Grãos Defeituosos de Café*. Belo Horizonte: Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos da Faculdade de Farmácia da Universidade Federal de Minas Gerais, 2010. 115 p.

COLPANI, G. L. *Preparação e caracterização de adsorventes para a remoção de surfactantes aniônicos em águas residuárias*. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, 2012.

DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, A. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. *Quím. Nova*, São Paulo, v.28, n.3, 433-437, 2005.

EMBRAPA. *Cultivo de Banana em Rondônia*. EMBRAPA Rondônia. Sistemas de Produção, 2. Versão Eletrônica Dez. 2005. Disponível em: <<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Banana/CultivodaBananaRO/index.htm>>. Acesso em: 27 de Outubro de 2012.

FREIRE, F. B.; FREITAS, S. L. de. Avaliação da remoção de cor de um efluente têxtil sintético. *Eng. Amb. - Espírito Santo do Pinhal*, v. 7, n. 3, jul./set. 2010.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.*, v. 34, pg. 451-465, 1999.

JUCHEN, P.T.; GOBI, F. P.; HONORIO, G. C.; GONÇALVES, G. C.; VEIT, M. T. *Aplicação do palito de erva-mate como adsorvente no processo de adsorção do corante azul de metileno*. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Centro de Engenharias e Ciências Exatas. U T F P, Processos Químicos, Anais do V SEQ, Simpósio de Engenharia Química, Maringá – PR, 2013.

NAHIL, M. A.; WILLIAMS, P. T. Pore Characteristics of Activated Carbons from the Phosphoric Acid Chemical Activation of Cotton Stalks. *Biomass and Bioenergy*, v. 37, p. 142-149, 2012.