

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO SINTETIZADO A PARTIR DA CASCA DO MARACUJÁ AMARELO (*Passiflora edulis*) VISANDO À REMOÇÃO DE FENOL

T. F. SOUZA¹, E. de JESUS¹

¹ Universidade Federal de Sergipe, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: tiagofs799@gmail.com

RESUMO – Neste estudo, carvão ativado sintetizado a partir da casca do maracujá amarelo foi caracterizado e utilizado em testes preliminares de remoção de fenol de soluções aquosas. Logo, análises de área superficial e volume dos poros, MEV, FRX, determinação do pH ponto de carga zero foram realizadas, bem como testes em banho finito de remoção de fenol. O carvão ativado apresentou área superficial de $464,4830 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, volume dos poros de $0,2880 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e diâmetro médio dos poros de $3,173 \text{ nm}$. A maior remoção de fenol de soluções aquosas em carvão ativado sintetizado a partir da casca do maracujá amarelo (*Passiflora edulis*) foi $81,6 \%$, em pH 2 que coincidentemente foi determinado como o pH ponto de carga zero do carvão.

1. INTRODUÇÃO

O carvão ativado tem sido amplamente utilizado no processo de adsorção de compostos orgânicos (Dabrowski *et al.*, 2005; Beker *et al.*, 2010; Lorenc-Grabowska *et al.*, 2013; Giraldo e Moreno-Piraján, 2014). Esse material possui, geralmente, elevada área superficial, alta porosidade e uma variedade de grupos funcionais em sua estrutura o que lhe confere uma capacidade de adsorção elevada se comparada com a de outros materiais (Guilarduce *et al.*, 2006; Dabrowski *et al.*, 2005).

A matéria-prima utilizada na produção de carvão ativado deve possuir alto teor de carbono, baixo custo, ter disponibilidade, ser de fácil ativação e ter baixa degradabilidade durante o armazenamento (Inglezakis e Pouloupoulos, 2006; Dabrowski *et al.*, 2005). Os resíduos agroindustriais estão sendo amplamente utilizados em estudos como material precursor para produção de carvão ativado (Jaguaribe *et al.*, 2005; Adinaveen *et al.*, 2013; Fernandez *et al.*, 2014; Köseglu e Basa, 2015). A casca do maracujá amarelo (*Passiflora edulis*) é um material carbonáceo, altamente disponível no Brasil, em especial na região nordeste nos estados da Bahia, Sergipe e Ceará. Portanto, esse resíduo agroindustrial apresenta potencial para ser utilizado como matéria-prima na obtenção do carvão ativado.

A obtenção do carvão ativado é realizada a partir de duas etapas básicas, a carbonização da matéria precursora através da pirólise e a ativação propriamente dita (Schneider, 2008). A ativação pode ser realizada através de uma rota química ou física (Jaguaribe *et al.*, 2005). No processo de ativação física, o material carbonizado é gaseificado, geralmente, com vapor

d'água, ou dióxido de carbono. Na ativação química, o material precursor é impregnado com um agente químico capaz de oxidá-lo e desidratá-lo durante o processo de pirólise, sendo o H_3PO_4 , $ZnCl_2$ e KOH os agentes químicos mais comumente utilizados.

Nesse contexto, este trabalho teve como âmago a sintetização e caracterização de carvão ativado produzido a partir da casca de maracujá amarelo, bem como o desenvolvimento de estudos preliminares de remoção de fenol de soluções aquosas.

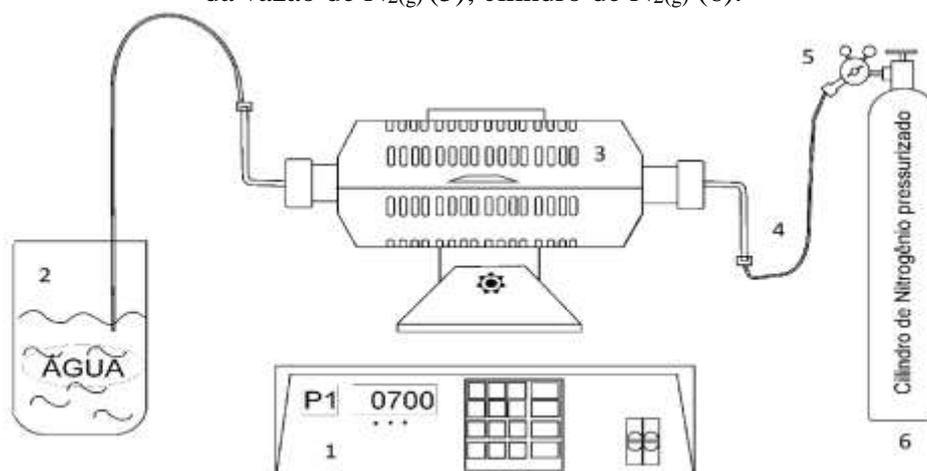
2. METODOLOGIA

A metodologia utilizada para produzir o carvão ativado a partir da casca do maracujá amarelo, para caracterização do adsorvente e para os testes preliminares de remoção de fenol de soluções aquosas estão descritas nas seções que seguem.

2.1. Obtenção do carvão ativado

A casca do maracujá amarelo (*Passiflora edulis*) após a lavagem com água destilada, trituração e secagem passou por um pré-tratamento antes da carbonização com uma solução do agente ativante H_3PO_4 P.A. 85% (NEON). A ação desse reagente se deu a uma temperatura de $85\text{ }^\circ\text{C}$, durante uma hora, em um becker. Foi utilizado 150 mL de H_3PO_4 85% para cada 15 g do material precursor. Nesta etapa o material permaneceu sob agitação constante para garantir uniformidade na mistura e a plena ação do agente químico sobre a matéria-prima. Após isto, o resíduo sólido impregnado com o agente ativante, material úmido de cor preta, foi colocado em cadinhos e seco em estufa por um período de 24 hora a $85\text{ }^\circ\text{C}$. Após a secagem o material foi carbonizado em um reator tubular, acoplado a um forno elétrico EDGCON 10P, de acordo com ilustração esquemática da Figura 1, a temperatura máxima de $700\text{ }^\circ\text{C}$, empregando-se uma razão de aquecimento de $15\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ por duas horas sob taxa de nitrogênio de 1 L min^{-1} para tornar o ambiente inerte. Após a carbonização e ativação, o carvão ativado obtido foi lavado a quente com água destilada até o pH da água de lavagem não apresentar variação significativa. A finalidade da lavagem foi a retirada do excesso do reagente utilizado no pré-tratamento, bem como a remoção das impurezas provenientes do processo carbonização e ativação.

Figura 1 – Esquemática do processo de produção do carvão ativado: controlador do forno do elétrico (1); saída dos gases (2); forno elétrico (3); entrada de $N_{2(g)}$ (4); controlador da vazão de $N_{2(g)}$ (5); cilindro de $N_{2(g)}$ (6).



2.2. Caracterização do carvão ativado

A caracterização do carvão ativado foi realizada a partir das análises de determinação da área superficial específica e volume de poros, MEV e a análise química FRX.

Determinação da área superficial e volume dos poros: A determinação da área superficial e volume dos poros do carvão ativado foi realizada em um analisador de área superficial, volume e distribuição de poros Micromeritics, modelo ASAP 2020. Foi utilizado o princípio de Brunauer-Emmett-Teller (BET), segundo Jaguaribe *et al.* (2005), na determinação das características texturais do adsorvente.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV): Foram obtidas as micrografias de varredura eletrônica do carvão ativado antes do processo de adsorção. As análises foram feitas em microscópio eletrônico de varredura da marca LEO, modelo 1430 VP, sob vácuo, com aceleração de feixe de 5 kV. Todas as amostras foram previamente metalizadas com ouro (espessura média de 11 nm). Esta análise se justifica para verificar visualmente a forma e estrutura do adsorvente.

Fluorescência de Raios X (FRX): A composição química do adsorvente antes da adsorção foi determinada através da análise química de Fluorescência de Raios X. A amostra de adsorvente foi previamente misturada com ácido bórico e em seguida prensada, obtendo-se uma pastilha consistente. Em seguida a amostra foi colocada em uma cubeta e inserida no espectrofotômetro FRX Bruker S8 Tiger para que a análise química fosse realizada.

2.3. Determinação da concentração de fenol de soluções aquosas

A concentração de fenol em soluções aquosas foi determinada por espectrofotometria de absorção atômica. As absorbâncias das amostras contendo fenol foram medidas em espectrofotômetro UV-Visível da Biospectro, modelo SP-220. O comprimento de onda utilizado foi 270 nm. A curva de calibração foi obtida utilizando soluções padrão de fenol na faixa de 5 a 150 mg L⁻¹. Os valores de concentração das amostras contendo fenol foram estimados através da curva de calibração.

2.4. Determinação do pH ponto de carga zero (pH_{pcz})

O pH do ponto de carga zero (pH_{pcz}) do carvão ativado foi determinado através de medidas do pH da água destilada antes e após o contato com o adsorvente. Foram adicionados 0,05 g do adsorvente em 50 mL de água com pH inicial da água destilada variando de 2 a 10. O pH inicial da água destilada foi ajustado com soluções de ácido clorídrico (0,1 mol L⁻¹) e hidróxido de sódio (0,1 mol L⁻¹). Estas soluções ficaram sob agitação de 150 rpm em agitador Nova Ética, Modelo 109, por 12 horas. O pH_{pcz} foi obtido pelo gráfico (pH_{final} - pH_{inicial}) em função do pH_{inicial}, na interseção da curva com o eixo pH_{inicial}.

2.5. Efeito do pH na remoção de fenol de soluções aquosas

Foram realizados testes em triplicata variando o pH inicial da solução aquosa contendo fenol a fim de analisar a influência desse parâmetro no processo de adsorção. Os valores de pH utilizados foram 2, 4, 6, 8 e 10. A massa de adsorvente utilizada foi 0,05 g e o volume de solução

aquosa contendo fenol foi 50 mL. A concentração inicial de fenol utilizada foi de 20 ppm. As soluções ficaram sob agitação constante de 150 rpm por um período de 3 horas, sendo a temperatura de processo de 25 °C. A porcentagem de remoção de fenol de soluções aquosas foi determinada pela Equação 1, em que C_i (mg L⁻¹) é a concentração inicial da amostra contendo fenol e C_f (mg L⁻¹) a concentração da amostra após o processo de adsorção.

$$\% \text{ Remoção de fenol} = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} 100 \quad (1)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados e as discussões referentes a caracterização do carvão ativado produzido a partir da casca do maracujá amarelo (*Passiflora edulis*) e dos testes preliminares de remoção de fenol estão dispostos nas seções subseqüentes.

3.1. Determinação da área superficial e volume dos poros

A Tabela 1 ilustra as propriedades físicas do carvão ativado a partir da casca de maracujá amarelo. Tais propriedades foram medidas usando a adsorção N_{2(g)} a 77 K, de acordo com Jaguaribe *et al.* (2005).

Tabela 1 - Propriedades físicas do carvão ativado produzido a partir da casca do maracujá amarelo (*Passiflora edulis*)

Propriedades	Valores
Área superficial específica (S _{BET}) (m ² g ⁻¹)	464,4830
Volume total de poros (cm ³ g ⁻¹)	0,2880
Tamanho médio das partículas (nm)	12,918
Diâmetro médio dos poros (nm)	3,173

Fonte: Elaborada pelo autor

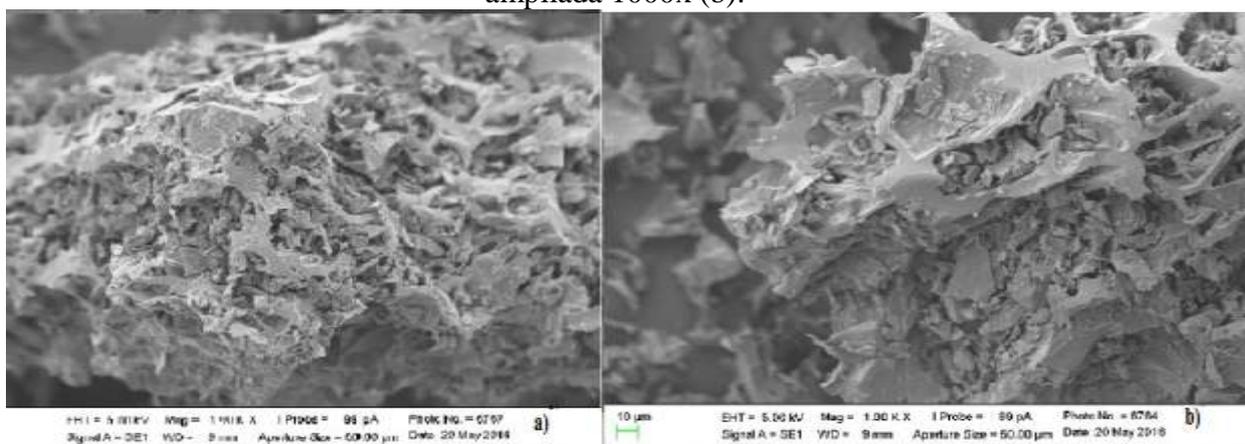
O carvão ativado apresenta uma área superficial específica (S_{BET}) de 464,4830 m² g⁻¹, vide Tabela 1. Segundo Inglezakis e Pouloupoulos (2006), os carvões ativados comerciais apresentam, geralmente, área superficial entre 300 e 1500 m² g⁻¹, logo o carvão ativado produzido a partir da casca do maracujá amarelo apresenta área superficial específica dentro dessa faixa, indicando que a obtenção do carvão se enquadrou nos processos convencionais de produção. O material apresentou volume total de poros igual a 0,2880 cm³ g⁻¹.

O tamanho médio das partículas e o diâmetro médio dos poros para o carvão foram, respectivamente, 12,918 nm e 3,173 nm. De acordo com Inglezakis e Pouloupoulos (2006), o material poroso pode ser dividido em três classes de acordo com o diâmetro (d) dos poros: macroporoso (d > 50 nm), mesoporoso (2 < d < 50 nm) e microporoso (d < 2 nm). De acordo com essa classificação, o carvão ativado produzido a partir da casca do maracujá amarelo é predominantemente mesoporoso.

3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As características morfológicas do carvão ativado produzido a partir da casca de maracujá amarelo antes de serem realizados quaisquer testes de remoção estão ilustradas na Figura 2, que correspondem as micrografias de varredura eletrônica do material.

Figura 2 - Micrografias de Varredura Eletrônica do carvão ativado produzido a partir da casca do maracujá amarelo antes de serem realizados testes de remoção: ampliada 1000x (a), ampliada 1000x (b).



Fonte: Elaborada pelo autor

Ao analisar a Figura 2, nota-se que o material possui uma superfície extremamente irregular e porosa, indicando a presença de uma área superficial específica razoavelmente elevada e como consequência um provável potencial adsorptivo elevado. Foi visto no item 3.1. que o carvão ativado apresenta uma área superficial específica (S_{BET}) de $464,4830 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, o que corrobora com a análise discutida acima sobre as características morfológicas deste material.

3.3. Fluorescência de Raios X (FRX)

O ensaio utilizando a técnica de FRX permitiu determinar os constituintes inorgânicos do carvão ativado produzido a partir da casca do maracujá amarelo antes do processo de adsorção a partir da análise dos principais óxidos que constituem esse material. A Tabela 2 ilustra as porcentagens em massa dos principais óxidos constituintes da amostra de carvão.

Tabela 2 - Composição química do carvão ativado produzido a partir da casca do maracujá amarelo obtida através da técnica de Fluorescência de Raio X (FRX)

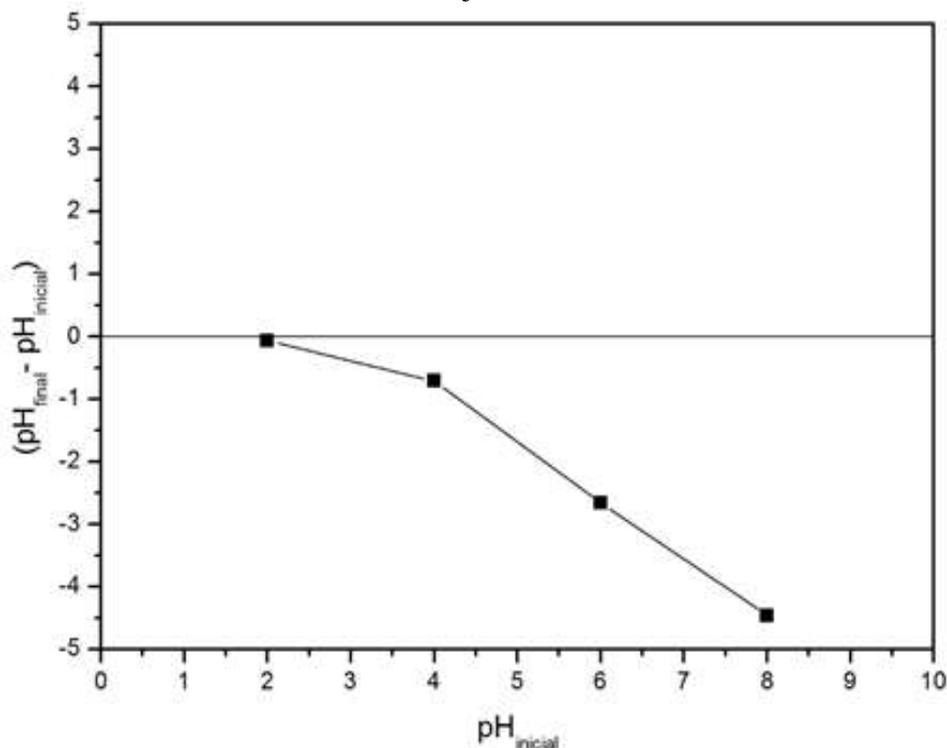
Elementos	Composição dos óxidos no carvão ativado (%)
P ₂ O ₅	92,58
CaO	3,20
SO ₃	1,89
MgO	1,07
SiO ₂	0,74
Al ₂ O ₃	0,38
Fe ₂ O ₃	0,15

A análise dos resultados presentes na Tabela 2 indicam a presença do fósforo como principal constituinte inorgânico do carvão ativado produzido a partir da casca do maracujá amarelo. Tal elemento foi utilizado como agente ativante durante o processo de produção do carvão, e, segundo Gondim *et al.* (2005), o fósforo é o principal micronutriente presentes na casca do maracujá amarelo, logo a composição majoritária deste elemento no carvão ativado é justificável. Os elementos ferro, cálcio e magnésio são micronutrientes absorvidos pelo material precursor (maracujá amarelo) durante sua formação e se mantiveram no carvão ativado após seu processo de síntese.

3.4. Determinação do pH ponto de carga zero (pH_{pcz})

O ponto de carga zero é definido como o pH em que a superfície do adsorvente possui carga neutra (Guilarduce *et al.*, 2006). A Figura 3 ilustra o gráfico de $(\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{inicial}})$ em função do $\text{pH}_{\text{inicial}}$ para o carvão ativado produzido a partir da casca do maracujá amarelo.

Figura 1- Ponto de carga zero (pH_{pcz}) do carvão ativado produzido a partir da casca do maracujá amarelo.



Fonte: Elaborada pelo autor

Analisando a Figura 3 pode-se afirmar que o adsorvente possui uma superfície ácida, pois o pH_{pcz} obtido experimentalmente foi, aproximadamente, igual a 2. Este resultado sugere que a superfície do carvão ativado seja caracterizada por uma elevada quantidade de grupos funcionais ácidos em detrimento dos grupos básicos.

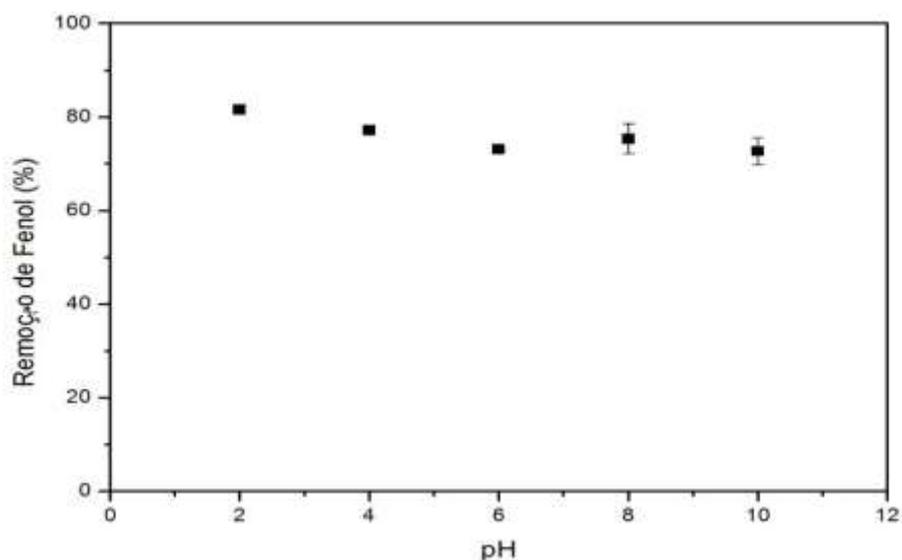
Em soluções com pH inferior a 2, a superfície do carvão ativado produzido a partir da casca do maracujá amarelo estará carregada positivamente, favorecendo a sorção de espécies aniônicas a fim de balancear as cargas positivas presentes em sua superfície. Por outro lado, em

soluções cujo pH é superior a 2, a superfície do adsorvente estará carregada negativamente, sorvendo preferencialmente espécies catiônicas.

3.5. Influência do pH na remoção de fenol de soluções aquosas

No processo de adsorção, alterações no pH da solução que contém o adsorvato podem gerar modificações na carga superficial do adsorvente e na forma como o adsorvato se encontra em solução, podendo aumentar ou diminuir a atração entre a espécie a ser adsorvida e a superfície do adsorvente. Logo, é necessário determinar em qual pH da solução há uma maior interação entre adsorvato e o adsorvente que favoreça o processo e qual o comportamento adsorptivo do material quando há uma variação nesse parâmetro. A Figura 4 ilustra os resultados obtidos para a remoção de fenol de soluções aquosas em função do pH.

Figura 2 - Efeito do pH na remoção de fenol de soluções aquosas. Condições experimentais: concentração inicial de fenol de 20 mg L^{-1} ; quantidade de adsorvente utilizada de 0,05 g; temperatura de $25 \pm 1^\circ\text{C}$; velocidade de agitação de 150 rpm; tempo de contato de 180 min.



Fonte: Elaborada pelo autor

De acordo com os resultados ilustrados na Figura 4, o aumento do pH não levou a um aumento na remoção de fenol de soluções aquosas, sendo a máxima remoção obtida em pH igual a 2, cujo valor foi aproximadamente 81,6 %, indicando que o carvão ativado produzido a partir da casca de maracujá amarelo é eficiente na remoção de fenol de soluções aquosas. É válido ressaltar que a diferença entre a máxima e a mínima remoção de fenol obtida em função do pH foi 10,88 %.

O fenol estará completamente dissociado em soluções aquosas quando o pH da mesma for próximo de 10, pois seu pK_a a 25°C é aproximadamente 9,89, logo, à medida em que o pH diminui o grau de ionização do fenol também decresce (Vidic *et al.*, 1993). O carvão ativado utilizado no teste de remoção de fenol aqui discutido apresentou pH_{pzc} igual a 2, neste pH a

superfície do adsorvente possui carga nula. De acordo com o que foi explicitado anteriormente e sabendo que a maior remoção de fenol foi obtida em pH igual a 2, pode-se afirmar que a adsorção de fenol de soluções aquosas em carvão ativado produzido a partir da casca de maracujá (*Passiflora edulis*) não é significativamente influenciada pela carga superficial do adsorvente.

4. CONCLUSÃO

Pôde-se, através dos resultados expostos e discutidos neste trabalho, compreender as características morfológicas do carvão ativado sintetizado a partir da casca do maracujá amarelo, bem como assimilar de forma preliminar o comportamento adsorptivo desse material na remoção de fenol de soluções aquosas.

O carvão ativado obtido a partir da casca do maracujá amarelo (*Passiflora edulis*) apresentou área superficial específica (S_{BET}) de $464,4830 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, tamanho médio de partículas de 12,918 nm e diâmetro médio dos poros de 3,173 nm, o que tornou plausível classificá-lo como um material predominantemente mesoporoso. O principal constituinte inorgânico determinado no carvão foi o fósforo (na forma de P_2O_5). O pH ponto de carga zero obtido para o carvão ativado foi igual a 2, sendo neste mesmo pH obtida a maior remoção de fenol de soluções aquosas, cujo valor foi aproximadamente 81,6 %, indicando assim que este material possui um elevado potencial de remoção de fenol de soluções aquosas.

5. REFERÊNCIAS

- ADINAVEEN, T.; KENNEDY, L. J.; VIJAYA, J. J.; SEKARAN, G. Studies on structural, morphological, electrical and electrochemical properties of activated carbon prepared from sugarcane bagasse. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 19, p. 1470-1476, 2013.
- BEKER, U.; GANBOLD, B.; DERTLI, H.; GULBAYIR, D. D. Adsorption of phenol by active carbon: Influence of active methods and solution pH. *Energy Conversion and Management*, v. 51, p. 235-240, 2010.
- DABROWSKI, A.; PODKOSCIENLNY, P.; HUBICKI, Z.; BARCZAK, M. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon: a critical review. *Chemosphere*, v. 58, p. 1049-1070, 2005.
- FERNANDEZ, M. E.; NUNELL, G. V.; BONELLI, P. R. Activated carbon developed from orange peels: Batch and dynamic competitive adsorption of basic dyes. *Industrial Crops and Products*, v. 62, p. 437-445, 2014.
- GIRALDO, L.; MORENO-PIRAJÁN, J. C. Study of adsorption of phenol on activated carbons obtained from eggshells. *Journal of Analytical and applied Pyrolysis*, v. 106, p. 41-47, 2014.
- GONDIM, J. A. M.; MOURA, M. F. V.; DANTAS, A. S.; MEDEIROS, R. L. S.; SANTOS, K. M. Composição centesimal e de minerais em cascas de frutas. *Ciência e Tecnologia Alimentos*, v. 25, p. 825-827, 2005.
- GUILARDUCI, V. V. S.; MESQUITA, J. P.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. *Química Nova*, v. 29(6), p. 1226-1232, 2006.

- INGLEZAKIS, V. J.; POULOPOULOS, S. G. *Adsorption, ion Exchange and catalysis: Design of operations and environmental applications*. Elsevier, 6^o edição, 2006.
- JAGUARIBE, E. F.; MEDEIROS, L. L.; BARRETO, M. C. S.; ARAUJO, L. P. The performance of activated carbons from sugarcane bagasse, babassu, and coconut shells in removing residual chlorine. *Brazilian Journal of Chemical Society*, v. 22, p. 41-47, 2005.
- KÖSEOGLU, E.; AKMIL-BASAR, C. Preparation, structural evaluation and adsorptive properties of activated carbon from agricultural waste biomass. *Advanced powder Technology*, v. 26, p. 811-818, 2015.
- LORENC-GRABOWSKA, E.; GRYGLEWICZ, G.; DIEZ, M. A. Kinetics and equilibrium study of phenol adsorption on nitrogen-enriched active carbons. *Fuel*, v. 114, p. 235-243, 2013.
- SCHNEIDER, E. L. *Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado*. Tese de Mestrado, UNIOESTE, Toledo-PR, 2008.
- VIDIC, R. D.; SUIDAN, M. T.; BRENNER, R. C. Oxidative coupling of phenols on activated carbon: impact on adsorption equilibrium. *Environmental Science Technology*, v. 27, p. 2079-2085, 1993.