

OBTENÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DO BAGAÇO DA CASCA DE ACÁCIA-NEGRA E SUA APLICAÇÃO COMO ADSORVENTE

V. C. ARABIDIAN¹, S. F. LÜTKE¹, F. S. GRASEL², T. R. S. CADAVAL Jr¹ e L. A. A. PINTO¹

¹ Universidade Federal do Rio Grande, Escola de Química e Alimentos

² TANAC S.A.

E-mail para contato: viarabidian@hotmail.com

RESUMO – No presente trabalho, foram produzidos carvões ativados a partir do bagaço da casca de acácia-negra por ativação química utilizando ZnCl_2 . Para verificar a significância dos fatores de estudo, foi realizado um delineamento experimental fatorial fracionário. Os carvões ativados obtidos foram avaliados quanto a capacidade de adsorção dos corantes azul de metileno e amarelo tartrazina. Os fatores que mais influenciaram a capacidade de adsorção foram a temperatura de carbonização, o tempo de carbonização e o percentual de agente ativante. Os fatores temperatura de carbonização e percentual de agente ativante apresentaram efeito positivo na capacidade de adsorção de ambos os corantes. Já o tempo de carbonização apresentou efeito negativo para a capacidade de adsorção do corante azul de metileno e efeito positivo para a capacidade de adsorção do corante amarelo tartrazina. As maiores capacidades de adsorção dos carvões ativados foram de $87,74 \text{ mg g}^{-1}$ e de $27,70 \text{ mg g}^{-1}$ para o azul de metileno e para o amarelo tartrazina, respectivamente.

1. INTRODUÇÃO

O carvão ativado é um material carbonáceo, que possui uma elevada área superficial e uma estrutura de poros bem desenvolvida (micro, meso e macroporos), podendo conter a presença de grupos funcionais em sua superfície (Bahtnagar *et al.*, 2013). Devido a estas características, o carvão ativado é um excelente material para ser utilizado em operações de adsorção, sendo um dos adsorventes mais comumente empregados no tratamento de efluentes contendo corantes (Gopinathan *et al.*, 2017).

No entanto, os carvões ativados comerciais disponíveis ainda são considerados de elevado custo, uma vez que os materiais precursores empregados para sua produção são relativamente caros (Chen *et al.*, 2010). Nesse contexto, a utilização de resíduos lignocelulósicos como materiais precursores para produção de carvão ativado vem desempenhando um importante papel, uma vez que se tratam de matérias-primas abundantes e de baixo custo, tornando-se uma alternativa economicamente viável aos carvões ativados comerciais produzidos atualmente (Demirbas, 2009; Deng *et al.*, 2011).

Um material precursor promissor para a produção de carvão ativado é o bagaço da casca de acácia-negra. A extração do tanino a partir da casca de acácia-negra gera uma grande quantidade de bagaço, o qual acaba sendo destinado à compostagem orgânica, combustão ou dispostos em aterros, gerando custos para as indústrias (Linhares *et al.*, 2016). Dessa forma, torna-se interessante a busca de alternativas que visem transformar esse resíduo, agregando valor ao mesmo.

O objetivo do presente trabalho foi produzir carvões ativados, em diferentes condições, a partir do bagaço da casca de acácia-negra e aplicá-los na adsorção dos corantes azul de metileno e amarelo tartrazina, comparando-os com o carvão ativado comercial.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Material

O bagaço da casca de acácia-negra, utilizado como material precursor para a produção do carvão ativado foi cedido pela empresa TANAC/RS, sendo este proveniente do processo de extração de taninos.

Os corantes utilizados nos ensaios de adsorção foram o azul de metileno (AM) (índice de cor 52015, massa molar $319,8 \text{ g mol}^{-1}$, λ_{max} 664 nm, pureza 99%), fornecido pela empresa Plury Química (Brasil) e o amarelo tartrazina (AT) (índice de cor 19140, massa molar $534,4 \text{ g mol}^{-1}$, λ_{max} 425 nm, pureza 85%), fornecido pela empresa Duas Rodas Ltda. (Brasil).

Para comparação das capacidades de adsorção dos carvões ativados (CA) obtidos, foi utilizando carvão ativado comercial (CAC), fornecido pela empresa Vetec (Brasil), o qual possui diâmetro médio de partícula (D_p) de $68 \pm 6 \text{ }\mu\text{m}$, área superficial específica (A_s) de $650,0 \pm 10,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, esfericidade (ϕ) de $0,75 \pm 0,05$ e massa específica (ρ) de $1100 \pm 10 \text{ kg m}^{-3}$.

2.2. Preparação do Material Precursor

O bagaço da casca de acácia-negra foi triturado em moinho de facas (modelo Willey, nº 3, EUA) e lavado com água à quente e com etanol à quente, sendo ambas as lavagens realizadas sob agitação constante por 2 h, para remover os resíduos de taninos e outras impurezas solúveis. Após as lavagens, o bagaço foi filtrado a vácuo, seco em estufa a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h e separado entre peneiras (série Tyler), sendo utilizada a fração passante na malha 35 mesh e retida na malha 48 mesh.

2.3. Produção do Carvão Ativado

Para a produção do carvão ativado, o bagaço da casca de acácia-negra foi inicialmente impregnado com ZnCl_2 . Para a impregnação, o bagaço foi imerso no agente ativante previamente diluído em água deionizada e mantido sob agitação constante a temperatura ambiente. Após a impregnação, o material foi filtrado a vácuo, seco em estufa a $110 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h e submetido à carbonização em forno mufla. Para o estudo das condições de produção de carvão ativado a partir do bagaço da casca de acácia-negra, foi realizado um delineamento experimental fatorial fracionário 2^{4-1} . Os fatores de estudo foram: temperatura de

carbonização (T_c), tempo de carbonização (t_c), percentual de agente ativante em relação a massa do material precursor (%AT) e tempo de imersão no agente ativante (t_i), de acordo com a Tabela 1. As respostas foram as capacidades de adsorção no equilíbrio (q_e) dos corantes estudados.

Tabela 1 – Matriz do delineamento fatorial fracionário 2^{4-1} para a produção de carvão ativado, na forma codificada e com os valores reais.

EXP	T_c (°C)	t_c (h)	%AT (m/m)	t_i (h)
1	-1 (500)	-1 (2)	-1 (5)	-1 (12)
2	+1 (700)	-1 (2)	-1 (5)	+1 (24)
3	-1 (500)	+1 (4)	-1 (5)	+1 (24)
4	+1 (700)	+1 (4)	-1 (5)	-1 (12)
5	-1 (500)	-1 (2)	+1 (20)	+1 (24)
6	+1 (700)	-1 (2)	+1 (20)	-1 (12)
7	-1 (500)	+1 (4)	+1 (20)	-1 (12)
8	+1 (700)	+1 (4)	+1 (20)	+1 (24)

Para remover o excesso de Zn e reduzir o teor de cinzas, os carvões ativados obtidos foram lavado com HCl 0,5 M a 95 °C por 30 min sob agitação constante. Após foram filtrados a vácuo e lavados diversas vezes com água deionizada a quente, até atingir pH neutro e não serem detectados íons cloreto. O material resultante foi seco em estufa a 110 °C por 24 h.

2.4. Ensaios de adsorção

Os ensaios de adsorção foram realizados utilizando-se soluções de 100 mg L⁻¹ dos corantes, na temperatura de 25 °C, sob agitação de 150 rpm e pH 6,5 (pH da própria solução dos corantes). O pH da solução não se alterou durante a operação. O adsorvente foi adicionado na concentração de 1 g L⁻¹ e o tempo de contato foi de 24 h. Todos os experimentos foram realizados em triplicata. A quantidade de corante remanescente na fase aquosa foi determinada por espectrofotometria (Quimis, Q108, Brasil). A capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) foi determinada pela Equação 1.

$$q_e = \left(\frac{C_0 - C_e}{m} \right) V \quad (1)$$

onde C_0 e C_e são as concentrações do adsorbato inicial e no equilíbrio, respectivamente (mg L⁻¹), m é a massa do adsorvente (g) e V é o volume da solução (L).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

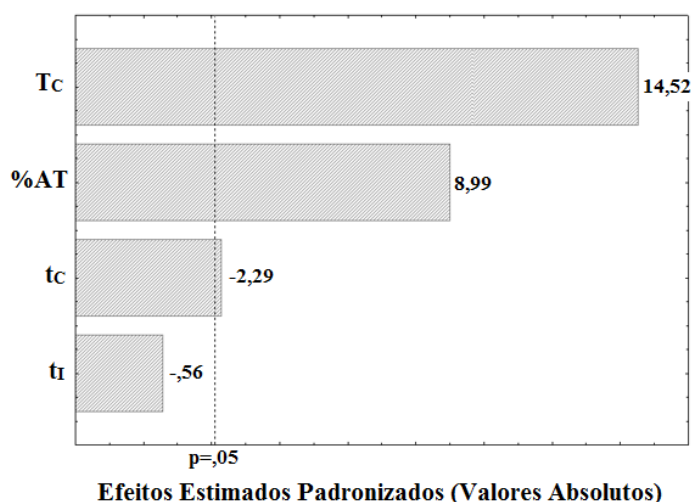
Os resultados das capacidades de adsorção do corante AM para os carvões ativados obtidos de acordo com a matriz do delineamento experimental fatorial fracionário 2^{4-1} são apresentados na Tabela 2 e o diagrama de Pareto, onde pode ser observada a significância dos fatores de estudo, é mostrado na Figura 1.

Tabela 2 – Matriz para a capacidade de adsorção do corante AM.

CA	T _C (°C)	t _c (h)	%AT (m/m)	t _i (h)	q (mg g ⁻¹)*
1	-1 (500)	-1 (2)	-1 (5)	-1 (12)	24,33 ± 0,54
2	+1 (700)	-1 (2)	-1 (5)	+1 (24)	50,82 ± 0,74
3	-1 (500)	+1 (4)	-1 (5)	+1 (24)	16,23 ± 0,60
4	+1 (700)	+1 (4)	-1 (5)	-1 (12)	45,86 ± 0,64
5	-1 (500)	-1 (2)	+1 (20)	+1 (24)	38,59 ± 0,57
6	+1 (700)	-1 (2)	+1 (20)	-1 (12)	84,74 ± 0,63
7	-1 (500)	+1 (4)	+1 (20)	-1 (12)	28,06 ± 0,70
8	+1 (700)	+1 (4)	+1 (20)	+1 (24)	83,46 ± 0,47

*média ± desvio padrão (n=3).

Figura 1 – Diagrama de Pareto para a resposta capacidade de adsorção do corante AM



Pode-se observar na Figura 1 que variáveis temperatura de carbonização (T_C), tempo de carbonização (t_c) e percentual de agente ativante em relação ao material precursor (%AT) foram significativas ao nível de 95% de confiança (p<0,05). As variáveis temperatura de carbonização e percentual de agente ativante apresentaram efeito positivo na capacidade de adsorção, já a variável tempo de carbonização apresentou efeito negativo.

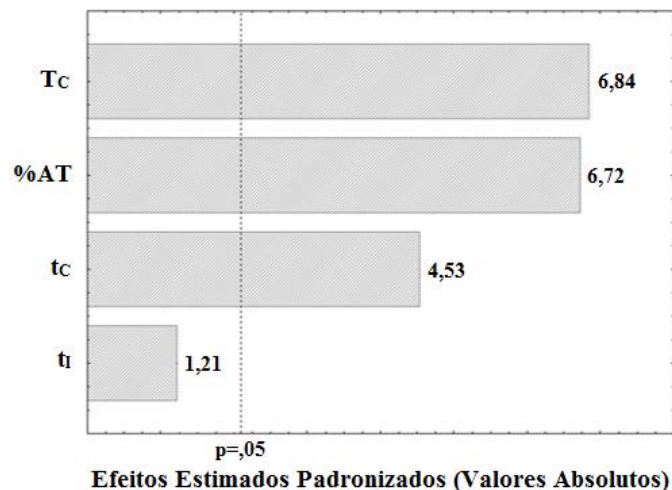
As capacidades de adsorção do corante AT para os carvões ativados obtidos de acordo com a matriz do delineamento experimental fatorial fracionário 2⁴⁻¹ são apresentados na Tabela 3 e o diagrama de Pareto é mostrado na Figura 2.

Tabela 3 – Matriz para a capacidade de adsorção do corante AT.

CA	T _C (°C)	t _c (h)	%AT (m/m)	t _i (h)	q (mg g ⁻¹)*
1	-1 (500)	-1 (2)	-1 (5)	-1 (12)	12,35 ± 0,50
2	+1 (700)	-1 (2)	-1 (5)	+1 (24)	16,69 ± 0,52
3	-1 (500)	+1 (4)	-1 (5)	+1 (24)	19,05 ± 0,82
4	+1 (700)	+1 (4)	-1 (5)	-1 (12)	20,90 ± 0,66
5	-1 (500)	-1 (2)	+1 (20)	+1 (24)	14,68 ± 0,62
6	+1 (700)	-1 (2)	+1 (20)	-1 (12)	16,51 ± 0,48
7	-1 (500)	+1 (4)	+1 (20)	-1 (12)	13,95 ± 0,66
8	+1 (700)	+1 (4)	+1 (20)	+1 (24)	27,70 ± 0,40

*média ± desvio padrão (n=3).

Figura 2 – Diagrama de Pareto para a resposta capacidade de adsorção do AT.



Pode ser observado na Figura 2 que as variáveis temperatura de carbonização (T_C), percentual de agente ativante em relação à massa do material precursor (%AT) e tempo de carbonização (t_C) foram significativas ao nível de 95% de confiança ($p < 0,05$), sendo que todas apresentaram efeito positivo na capacidade de adsorção.

Quanto a temperatura de carbonização, foi observado que o aumento desta, de 500 para 700 °C, ocasionou um aumento na capacidade de adsorção de ambos os corantes. Esse comportamento deve-se ao fato de que com aumento da temperatura de carbonização, mais matéria volátil foi liberada, resultando no desenvolvimento de um maior número de poros (Mohanty *et al.*, 2005). Em relação ao tempo de carbonização, o aumento de 2 para 4 h ocasionou a diminuição da capacidade de adsorção do corante AM e o aumento da capacidade de adsorção do corante AT. Esse comportamento pode ser devido a eliminação, em maiores tempos de carbonização, de grupos funcionais presentes na superfície do carvão ativado, como os grupos quinona e lactona, os quais possuem maior interação com o corante AM. O aumento do percentual de agente ativante, de 5 para 20 %, levou a um aumento da capacidade de adsorção de ambos os corantes. A impregnação de ZnCl₂ no material precursor leva a dilatação da estrutura da celulose. Dessa forma, um maior percentual de ZnCl₂ leva a formação de mais cavidades (Demiral e Demiral, 2008). O tempo de imersão do material precursor no agente ativante não influenciou significativamente a capacidade de adsorção dos corantes. Isso deve-se, provavelmente, ao fato de que o tempo de 12 h foi suficiente para que o agente ativante impregnasse no material precursor.

A Tabela 4 apresenta uma comparação das capacidade de adsorção do CA 6 e do CA 8, que apresentaram as melhores capacidades de adsorção dos corantes AM e AT, respectivamente, com o carvão ativado comercial (CAC). O CA 6 apresentou-se como um adsorvente promissor para remoção do corante AM de meios aquosos, uma vez que sua capacidade de adsorção foi próxima a do CAC. Já o CA 8 mostrou-se menos eficiente na remoção do corante AT, uma vez que sua capacidade de adsorção foi consideravelmente inferior quando comparado a capacidade de adsorção do CAC para esse mesmo corante.

Tabela 4 – Comparação da capacidades de adsorção dos CA obtidos com o CAC.

Adsorvente	q (mg g ⁻¹)*	
	AM	AT
CA 6	84,74 ± 0,63	-
CA 8	-	27,70 ± 0,40
CAC	98,26 ± 0,71	71,41 ± 0,58

* média ± desvio padrão (n=3).

4. CONCLUSÕES

Os resultados do planejamento fatorial fracionário indicaram que os fatores significativos na produção de carvão ativado a partir do bagaço da casca de acácia-negra foram temperatura de carbonização, tempo de carbonização e percentual de agente ativante. Os fatores temperatura de carbonização e percentual de agente ativante apresentaram efeito positivo na capacidade de adsorção de ambos os corantes. Já o fator tempo de carbonização apresentou efeito negativo na capacidade de adsorção do AM e efeito positivo a capacidade de adsorção do AT. Comparativamente ao carvão ativado comercial (CAC), o CA obtido a partir do bagaço da casca de acácia mostrou-se promissor na adsorção do corante AM e uma baixa eficiência na adsorção do corante AT.

5. REFERÊNCIAS

- BHATNAGAR, A.; HOGLAND, W.; MARQUES, M.; SILLANPAA, M. An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications. *Chem. Eng. J.*, v. 219, p. 499-511, 2013.
- CHEN, S.; ZHANG, J.; ZHANG, C.; YUE, Q.; LI, Y.; LI, C. Equilibrium and kinetic studies of methyl orange and methyl violet adsorption on activated carbon derived from *Phragmites australis*. *Desalination*, v. 242, p. 149-156, 2010.
- DEMIRAL, H.; DEMIRAL, I. Surface properties of activated carbon prepared from wastes. *Surf. Interface Anal.*, v. 40, p. 612-615, 2008.
- DEMIRBAS, A. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review. *J. Hazard. Mat.*, v. 167, p. 1-9, 2009.
- DENG, H.; LU, J.; LI, G.; ZHANG, G.; WANG, X. Adsorption of methylene blue on adsorbent materials produced from cotton stalk. *Chem. Eng. J.*, v. 172, p. 326-334, 2011.
- GOPINATHAN, R.; BHOWAL, A.; GARLAPATI, C. Thermodynamic study of some basic dyes adsorption from aqueous solutions on activated carbon and new correlations. *J. Chem. Thermodyn.*, v. 107, p.182-188, 2017.
- 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 química. *Sci. Cum Ind.*, v. 4, p. 74-79, 2016.
- MOHANTY, K.; JHA, M.; MEIKAP, B. C.; BISWAS, M. N. Preparation and characterization of activated carbons from *Terminalia arjuna* nut with zinc chloride activation for the removal of phenol from wastewater. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 44, 4128-4138, 2005.