

ESTUDO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE CORANTES ORGÂNICOS SOBRE CARVÕES ATIVADOS COM ÁCIDO FOSFÓRICO OBTIDOS A PARTIR DO CAROÇO DE JACA (*ARTOCARPUS HETEROPHYLLUS*)

M. V. BORGES¹, M. F. ALVES², M. J. P. BRITO³, K. A. MONTEIRO^{4*}, G. S. NUNES⁵, F. W. A. JESUS⁶

^{1, 2,3}Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Mestrando do curso de Engenharia e Ciência de Alimentos

⁴Universidade Estadual do sudoeste da Bahia, Graduando do curso de Engenharia de Alimentos

⁵Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Professor titular do Departamento de Estudos Básicos e Instrumentais- DEBI.

⁶Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Professor Assistente do Departamento de Ciências Exatas e Naturais – DCEN

*e-mail: keivison_almeida@hotmail.com

RESUMO

Carvões ativados são materiais carbonosos com porosidade elevada, o que os tornam capazes de adsorver moléculas em fase gasosa e/ou líquida, e que pode ser produzido por diversos materiais como os resíduos de biomassa produzidos pelas industriais de alimentos. Portanto o presente estudo trata da produção de carvão ativado (CA) com a proposta de estudar a capacidade de adsorção de corantes orgânicos em solução aquosa sobre CA preparado a partir do caroço da jaca, avaliando o potencial de utilização deste resíduo como novo material precursor. Foram preparados carvões pelo método de ativação química, usando o agente químico ácido fosfórico (H_3PO_4) na razão de impregnação (Ri) de 1:1 (CA1) e 1:2 (CA2) (Ri= massa do caroço de jaca/ massa do ativante em solução). Após a obtenção as amostras de CA foram caracterizadas quanto ao teor de umidade, cinzas e pH e os resultados obtidos na razão de 1:1 e 1:2 foram 2,00% e 2,65% de umidade, 2,33% e 1,91% de cinzas e 2,58 e 3,35 de pH respectivamente. Depois da caracterização foram feitos os estudos do pH ótimo de adsorção, o estudo de massa dos carvões sobre a adsorção do azul de metileno (AM) a 50 mg L⁻¹ e a cinética, a partir disso verificou-se uma maior capacidade de adsorção usando-se massas a partir de 0,04g em solução de azul de metileno com pH8. Nos experimentos cinéticos que foram realizados para verificar o tempo necessário para se atingir o equilíbrio de adsorção, observou-se uma capacidade de remoção de até 99,9% de AM.

1 INTRODUÇÃO

A preocupação com o grande índice de perdas e desperdícios gerados pelas indústrias alimentícias tem levado à busca de alternativas viáveis de aproveitamento e geração de novos produtos para o consumo humano (PEREIRA et al., 2007) e para fins científicos.

Nesse sentido, devido à grande diversidade e quantidade de materiais lignocelulósicos produzidos (HAMEED & RAHMAN, 2008), intensificam-se os estudos para a produção de carvão ativado de diversas origens, já que as características dos resíduos vegetais são de alta qualidade e adsorvem uma

diversidade de gases e líquidos poluentes (GERGOVA & ESER, 1996).

Portanto a maioria dos estudos sobre o poder de adsorção dos resíduos foi realizada tendo como referência os desperdícios obtidos de resíduos de plantas não tratados tais como: farelo de trigo, casca do arroz, farelo de arroz, fibra do tronco de palmeira, casca de maracujá, durião, caroço de goiaba, grão de café, casca do feijão e casca de pomelo (HAMEED & RAHMAN, 2008) minimizando problemas ambientais e tornando-se uma alternativa economicamente viável para o reaproveitamento de diferentes resíduos agrícolas. No entanto, o uso de carvão ativado ainda é limitado devido ao seu alto custo, principalmente pelas elevadas temperaturas empregadas na sua obtenção, em torno de 700°C e mesmo assim ao se obter um carvão com boas característica de adsorção a partir desses resíduos de biomassa, todo esse processo se torna viável.

O carvão ativado tem sido utilizado como sorvente para muitas finalidades. Tem-se verificado as mais diversas aplicações na remoção de contaminantes em soluções aquosas, bem como em processos de purificação de gases. Alguns trabalhos relatados em literatura são: remoção de metais pesados em soluções aquosas, tais quais íons de cobre (SAMPAIO, MEDEIROS e CONRADO, 2010) e chumbo (MOHAMMADI et al, 2010), adsorção de corantes (AUTA & HAMEED, 2011; ROCHA et al, 2012) e adsorção dos gases metano (ALMANSA, MOLINA-SÁBIO E RODRIGUEZ-REINOSO, 2004), entre outros.

No processo de preparação do carvão ativado, os dois métodos mais comumente utilizados são as ativações químicas ou físicas. A ativação física é o processo pelo qual o precursor desenvolve uma estrutura porosa, aumentando sua área superficial, pela ação de um tratamento térmico a uma temperatura que pode variar na faixa de 700 – 1000°C sob o

fluxo de um apropriado gás oxidante, vapor de água, CO₂ ou ar atmosférico, usados individualmente ou combinados. Já na ativação química que tem sido objeto de diversos estudos são utilizados reagentes ativantes com propriedades ácidas, tais como ZnCl₂, H₃PO₄, HCl e H₂SO₄ ou reagentes com propriedades básicas como KOH e NaOH. O que estes agentes têm em comum é a capacidade desidratante que influencia na decomposição por pirólise, inibindo a formação de betuminosos no interior dos poros (SCHETTINO, 2004). A ativação química apresenta algumas vantagens quando comparado à ativação física, como por exemplo, uso de menor temperatura de pirólise, maior rendimento e obtenção de material com maior área superficial específica (PEREIRA et al., 2008).

O fenômeno de adsorção ocorre porque átomos da superfície têm uma posição incomum em relação aos átomos do interior do sólido. Os átomos da superfície apresentam uma força resultante na direção normal à superfície, para dentro, a qual deve ser balanceada. A tendência a neutralizar essa força gera uma energia superficial, atraindo e mantendo na superfície do adsorvente as moléculas de gases ou de substâncias de uma solução com que estejam em contato. Durante o processo, as moléculas encontradas na fase fluida são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas, tais quais ligações de Hidrogênio, ligações covalentes, interações dipolo-dipolo, forças de van der Waals, ligações eletrostáticas, entre outras (CAMARGO et al, 2005).

As características do carvão ativado são influenciadas, principalmente, pelo material precursor escolhido e pelo método utilizado na sua preparação. A jaca é um fruto comercializado e consumido quase que exclusivamente na forma *in natura* o que leva a um índice elevado de perda na pós-colheita. Esse fato evidencia a necessidade de processos

simples e baratos que possam oferecer para os produtores aproveitarem melhor o fruto da jaqueira (MELO et al., 2006).

Ainda não existem trabalhos que utilizem o caroço da jaca como matéria prima para a obtenção de carvão ativado na remoção de corantes orgânicos em meio aquoso.

Diante do exposto, este trabalho teve como proposta estudar a capacidade de adsorção de corantes orgânicos em solução aquosa sobre CA preparado a partir do caroço da jaca, avaliando o potencial de utilização deste resíduo de biomassa como novo material precursor.

2 MATERIAL E MÉTODOS

O caroço da jaca foi coletado em estabelecimentos da cidade de Itapetinga. O fruto foi despolpado e o caroço foi retirado para a sua utilização no processo de obtenção do carvão. A secagem do caroço se deu pelo acondicionamento em estufa para a perda de umidade à 90°C por 12 horas, em seguida passou pelo moinho para a sua pulverização. A massa pulverizada foi impregnada com o agente ativante ácido fosfórico (H_3PO_4) na razão de impregnação (R_i) 1:1 e 1:2 (R_i = massa do caroço de jaca/ massa do ativante em solução). Para a impregnação com o determinado agente ativante, a mistura foi aquecida a 80°C, sob agitação, por 1 hora e meia, em seguida as amostras foram secas a 110°C, em estufa, por 14 horas, e armazenadas em um dessecador. O material impregnado foi carbonizado em mufla a uma temperatura de 600°C, numa taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹, com tempo de residência de 120 minutos. As amostras foram lavadas com solução de HCL 2,5% (m/v) e, depois com água destilada quente por algumas vezes e, finalmente, com água fria, até o pH da água de lavagem ficar igual ao pH inicial da água (aproximadamente neutro). Em seguida, as amostras foram secas, em estufas a 110°C, por

4 h e finalmente, pesadas para determinar o rendimento (Equação 1) e realização das suas caracterizações de umidade (método direto), cinzas (ASTM D2866-94) e pH (método potenciométrico), também foram realizados o estudo de pH, o estudo de massa e o experimento cinético dos carvões.

$$\frac{M_f}{M_i} \times 100 = \% \text{ do rendimento} \quad (1)$$

em que, M_f = massa final e M_i = massa inicial.

Para avaliação da capacidade de remoção de corantes, inicialmente foi feita uma curva analítica para o corante AM em diferentes concentrações (0, 2, 4, 8, 10, 15 e 20 mg.L⁻¹). Posteriormente foi realizado um estudo para determinar o pH ótimo de adsorção usando 0,05g de amostra de CA com valores de pH variando entre 2 e 10 em uma solução de AM com concentração de 50 mg.L⁻¹. Assim foi feito o estudo de massa dos carvões para avaliar a maior capacidade de remoção do adsorbato em estudo. Os experimentos foram conduzidos com o volume de 10,00 mL da solução de AM a 50 mg.L⁻¹, adicionando diferentes quantidades de amostra de carvão (0,01-0,05g). A porcentagem de AM removido foi calculada pela Equação 2:

$$\% \text{ removido} = \frac{(C_0 - C_E)}{C_0} \cdot 100 \quad (2)$$

em que, C_0 é a concentração inicial do AM (mg.L⁻¹) e C_E a concentração de AM no equilíbrio (mg.L⁻¹). Os estudos foram conduzidos em tubos fechados, sob agitação por 24 h, em temperatura ambiente. Os experimentos cinéticos foram realizados sob agitação, com uma massa de carvão em contato com 10,00 mL de uma solução de AM a 50 mg.L⁻¹, por períodos de 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 210 e 240 minutos, à

temperatura ambiente. Ao término de cada intervalo, a mistura foi centrifugada, e foram feitas leituras da solução sobrenadante em espectrofotômetro UV/VIS. Os experimentos cinéticos indicaram o tempo necessário para os adsorventes atingirem o equilíbrio nas condições experimentais do estudo.

3 RESULTADO E DISCUSSÃO

O caroço de jaca passou pelo processo de secagem para a retirada de umidade presente no caroço *in natura* e assim foi pulverizado em um moinho de facas para o posterior processo de impregnação, carbonização e lavagem para a obtenção do carvão ativado (**Figura 1**).

Figura 1 – Caroço de jaca seco e pulverizado (1), amostra após o processo de impregnação (2), amostra após a carbonização (3) e amostra após o processo de lavagem e secagem (4).



Fonte: Próprio autor.

Este processo apresentado na Figura 1 foi realizado para as duas razões de impregnação 1:1 e 1:2, ambos apresentarão mesmo comportamento durante este processo já que os mesmos foram produzidos com o mesmo agente ativante, com isso pode-se obter um rendimento de 14,54% para o CA1 e de

15,50% para o CA2 (**Tabela 1**), sendo que o rendimento foi maior para a amostra CA2 devido a maior quantidade do reagente utilizado.

Tabela 1 - Dados de caracterizações obtidos para o carvão ativado na razão de impregnação 1:1 (CA1) e na razão de impregnação 1:2 (CA2).

	CA1	CA2
Rendimento (%)	14,54	15,50
Umidade (%)	2,00	2,65
Cinzas (%)	2,33	1,91
pH	2,58	3,35

Fonte: Próprio autor.

Nas determinações de umidade, cinzas e pH das amostras de CA apresentaram resultados semelhantes com valores para CA1 e CA2 de 2,00 e 2,65% de umidade, 2,33 e 1,91% de cinzas e 2,58 e 3,35 de pH, respectivamente (**Tabela 1**). Geralmente as cinzas são indesejáveis em carvão ativado, pois podem alterar o pH das soluções e contaminá-las com sais, por isso o processo de lavagem da amostra carbonizada se torna essencial no processo de obtenção do carvão, pois ela retira o excesso do reagente ativante utilizado no processo de impregnação e reduz a porcentagem de cinzas presente nas amostras. Segundo Barros² um bom carvão não deve exceder a 3% - 4% de cinzas e nem mais que 8% de umidade. Valores muito altos e, portanto, muito diferentes do esperado podem promover um carvão com baixa capacidade de remoção, já que os resultados destas caracterizações estão diretamente relacionados com a estrutura das partículas de carvão formadas durante todo o processo de obtenção. Nos resultados encontrados do pH, como o agente ativante foi um reagente com propriedades ácidas isso promoveu um carvão com caráter também ácido.

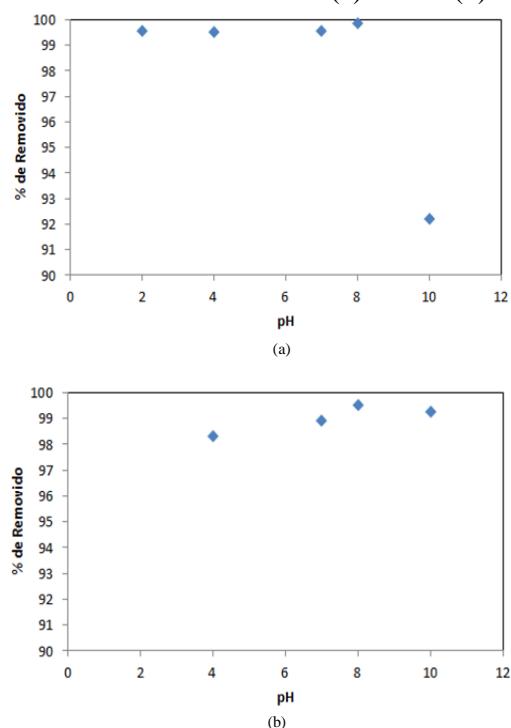
Conforme Luis (2009), diversas variáveis devem ser analisadas no processo de adsorção, bem como a afinidade entre o

adsorvente e o adsorbato, o pH da solução, o tempo de contato, a quantidade de material utilizado, entre outros fatores, que devem ser estudados de forma a se obter um processo de adsorção eficiente.

Portanto após o processo de obtenção e caracterização também foram realizados os estudos de pH, massa e cinética para verificar a capacidade de remoção deste carvão produzido a partir deste resíduo de biomassa que foi o caroço de jaca.

Na análise do pH ótimo de adsorção as amostras CA1 e CA2 apresentaram maior absorção em solução de azul de metileno com concentração de 50 mg.L^{-1} no pH 8, onde apresentou uma adsorção de mais de 99% do corante em questão (**Figura 2**). Como os carvões apresentaram caráter ácido, o processo de adsorção foi favorecido pela solução com pH alcalino, portanto ocorreu maior interação entre o adsorbato e o adsorvente devido a diferença de cargas negativas e positivas entre eles.

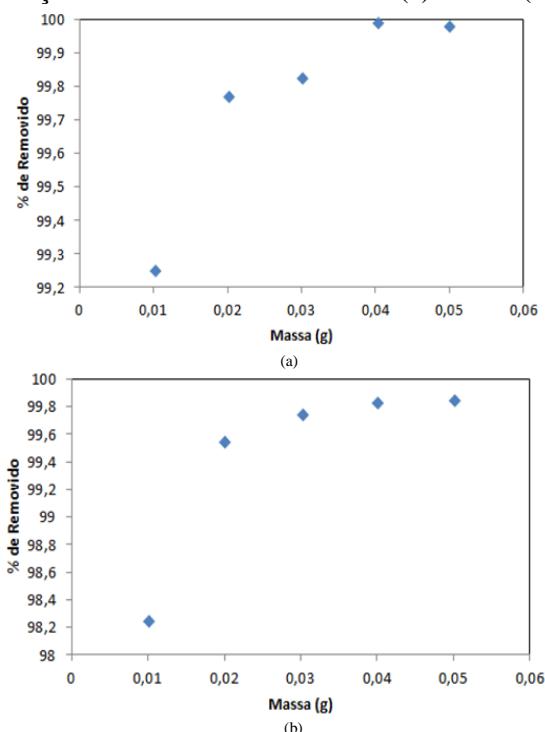
Figura 2 - Estudo do pH ótimo de adsorção do corante AM nas amostras CA1 (a) e CA2 (b).



Fonte: Próprio autor.

Com o resultado do estudo de pH foi então realizado o estudo de massa com o intuito de identificar qual massa de carvão em gramas é suficiente para adsorver o máximo de corante presente na solução, portanto, a solução do corante azul de metileno foi preparada na concentração 50 mg.L^{-1} e com pH 8, assim após o tempo de 24 horas de contato entre o adsovente e o adsorbato pode-se perceber um comportamento semelhante da porcentagem de remoção para os dois carvões, ambos (CA1 e CA2) apresentaram valores de até 99,9% de remoção a partir da massa 0,04g (**Figura 3**) onde a porcentagem de remoção se manteve constante. Assim não se torna necessário a utilização de uma massa maior de carvão, pois ele não vai conseguir adsorver mais do que este valor encontrado de remoção.

Figura 3 - Efeito da massa de carvão sobre adsorção do AM das amostras CA1 (a) e CA2 (b).



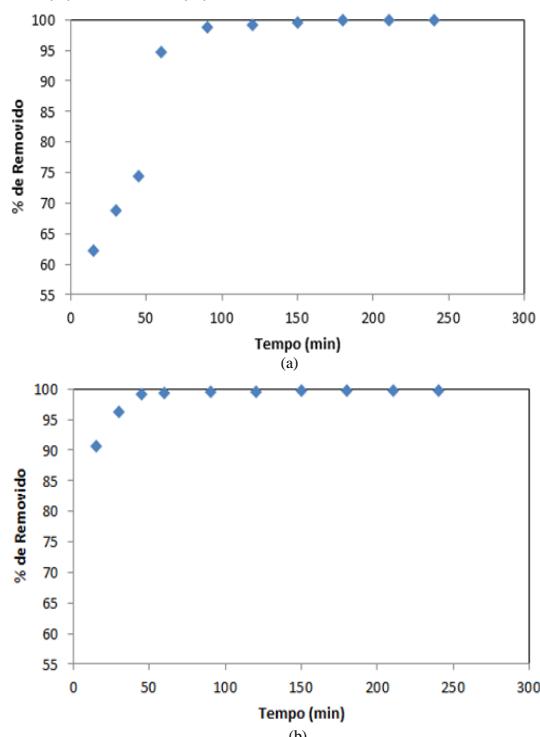
Fonte: Próprio autor.

Em fim, com os resultados obtidos do estudo de pH e estudo de massa, foi realizado

o experimento cinético, os carvões foram então colocados em contato com a solução de azul de metileno, nas condições estabelecidas anteriormente, e assim foi avaliado o tempo necessário para que o carvão promova o máximo de adsorção do corante.

Na figura 4 pode ser observado que a amostra CA1 apresentou uma porcentagem máxima de remoção de AM após o tempo de contato de 180 min, tendo um comportamento constante após esse tempo. Já a amostra CA2 apresentou uma porcentagem máxima de remoção alcançando o equilíbrio após 150 min, nos tempos de 15, 30 e 45 minutos este carvão com maior quantidade de agente ativante (CA2) apresentou-se maior eficiência do que o CA1, pois 90 % de AM foi removido a partir do tempo de 15 minutos de contato.

Figura 4 - Perfil cinético para as amostras CA1 (a) e CA2 (b).



Fonte: Próprio autor.

É possível verificar também que após esse tempo de 150 min de contato a

porcentagem de remoção se manteve constante, portanto para estes carvões nestas condições de produção e com as características de umidade, cinzas e pH definidas pelo trabalho, o tempo de 150 minutos com uma massa de carvão de 0,04g em solução com pH 8 é o suficiente para prover 99,9% de remoção do AM.

4 CONCLUSÕES

No estudo de pH, o pH ótimo de absorção foi 8 para os determinados carvões.

No experimento cinético a porcentagem de remoção foi de aproximadamente 99,9% para os dois carvões, apresentando variação no tempo necessário para se obter máxima adsorção e em que as concentrações se mantiveram constantes, que foi nos tempos de 180 min para o CA1 e 150 min para o CA2, sendo que o CA2 conseguiu adsorver no tempo de 15 min uma porcentagem já considerada alta com aproximadamente 90% de remoção.

Devido à porcentagem de remoção ser praticamente a mesma no final dos tempos analisados, se torna mais viável a utilização do carvão ativado na razão de impregnação de 1:1, pois este ao utilizar uma menor quantidade do reagente ativante apresentaria um menor custo, e promoveria a mesma porcentagem de remoção sendo apenas necessário deixar o material em um maior tempo de contato.

NOMENCLATURA

AM = Azul de metileno

C_0 = Concentração inicial do AM ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

CA = Carvão ativado

CA1 = Carvão ativado na razão de impregnação de 1:1

CA2 = Carvão ativado na razão de impregnação de 1:2

C_E = Concentração de AM no equilíbrio
(mg.L^{-1})

M_f = Massa final

M_i = Massa inicial

R_i = Razão de impregnação

REFÉRENCIAS

ALMANSA, C.; MOLINA-SÁBIO, M.; RODRIGUEZ-REINOSO, F. "Adsorption of methane into ZnCl₂-activated carbon derived discs", **Microporous and Mesoporous Material**. v. 76. p. 185- 191. 2004.

ASTM D2866-94, **Standard test method for total ash content of activated carbon**, 1999.

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", **Chemical Engineering Journal**. v. 171. p. 502-509. 2011.

BARROS, S.V. S. **Avaliação da biomassa de espécies exóticas e nativas como fonte alternativa para geração de energia**. 2006, Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Amazonas, Manaus, AM, 2006.

CAMARGO, J. R.; GODOY, E. J. R.; EBINUMA, C. D. "An evaporative and desiccant cooling system for air conditioning in humid climates" **Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering**. v. 27. p. 243-247. 2005.

GERGOVA, K., ESER, S., Effects of activation method on the pore structure of activated carbons from apricot stones. **Carbon**, v.34, p.879-888.1996.

HAMEED, B.H., RAHMAN, A.A. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared

from biomass material, **Journal of Hazardous Materials**. v.160, p.576-581. 2008.

LUIS, P. M. S. S. **Remoção de cor por efluentes têxteis por adsorção em materiais inorgânicos de origem natural**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente). Universidade do Porto. Porto, Portugal. 245 p. 2009.

MELO, G. L.; VIEIRA, G.; ARAÚJO, A.; SOUZA. I. V de.; LACERDA, T. Caracterização das propriedades físicas e físico-químicas da jaca in natura e desidratada. 2006. In: XII SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UESC CIÊNCIAS AGRÁRIAS, **Anais**. Santa Cruz: Universidade Estadual de Santa Cruz, p. 114 – 115. 2006.

MOHAMMADI, S. Z.; KARIMI, M. A.; AFZALI, D.; MANSOURI, F. Removal of Pb (II) from aqueous solutions using activated carbon from Sea-buckthorn stones by chemical activation. **Desalination**. v. 262. p. 86-93. 2010.

PEREIRA, E., OLIVEIRA, C.A., VALLONE, A., SAPAG, K., PEREIRA, M., Preparação de carvão ativado em baixas temperaturas de carbonização a partir de rejeitos de café: Utilização de FeCl como agente ativante. **Química Nova**. V. 31, p. 1296-1300. 2008.

PEREIRA, L. G. R.; MARTINS M. R.; AZEVÊDO J. A. G.; OLIVEIRA L. S.; BARREIROS D.C.; FERREIRA A. L.; BRANDÃO L. G. N.; FIGUEIREDO, M. P. Composição bromatológica e cinética de fermentação ruminal in vitro da jaca dura e mole (*Artocarpus heterophyllus*). **Livestock Research for Rural Development**. v. 19, p.65-76,2007.

ROCHA, O. R. S., NASCIMENTO G. E., CAMPOS N. F., SILVA V. L., DUARTE M.

M. M. B. Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R, **Revista Química Nova.** v. 35. p. 1369-1374. 2012.

SAMPAIO, L. R.; MEDEIROS, E. P.; CONRADO, L. S. Produção de bioadsorventes obtidos da torta de mamona para remoção de íons cobre em soluções aquosas. 2010. In: IV Congresso Brasileiro de Mamona e I Simpósio Internacional de Oleaginosas Energéticas. 2010, João Pessoa. **Inclusão social e energia: anais.** Campina Grande: Embrapa Algodão, 2010.

SCHETTINO JR, M. A. **Ativação química do carvão de casca de arroz utilizando NaOH.** 2004, Dissertação (Mestrado em Física). Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória. 79 p. 2004.

AGRADECIMENTOS

A Universidade Estadual do sudoeste da Bahia - UESB pela concessão da bolsa para a realização do trabalho.