ADSORÇÃO DE CORANTE TEXTIL UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO A PARTIR DA PALHA DE AZEVÉM

Taís Douglas Andrade [1]

Elenara Oliveira da Silva [2]

Ricardo Zottis [3]

Maele Costa dos Santos [4]

Emanuelle Burato de Araujo [5]

André Ricardo Felkl de Almeida [6]

Resumo:

O carvão ativado é um sólido poroso amplamente utilizado como adsorvente em processos de tratamento de efluentes industriais. Sua aplicação na adsorção se deve a esta operação ser muito eficiente para a retirada de substancias da fase líquida, como é o caso dos corantes presentes nos efluentes têxteis. Em vista disso, o presente trabalho objetivou a produção e caracterização de carvão ativado quimicamente com H3PO4 a partir da palha de azevém (Lolium multiflorum L.). O carvão ativado foi produzido por meio de ativação com solução de H3PO4 (40%) e pirólise em atmosfera inerte de nitrogênio na temperatura de 420°C. Foram realizadas a caracterização física e físico-química do material produzido e ensaio de isotermas para avaliação da capacidade de adsorção do corante azul de metileno pelo carvão ativado. Foram ajustados os modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich, Sips e Toth. Dentre estes o melhor ajuste foi obtido para o modelo de Langmuir com qmax de 8,28 mg de corante por g de adsorvente e uma eficiência de remoção do corante de até 99%. Em relação à caracterização pode-se salientar o resultado para a área superficial específica que foi de 14,5 m²/g.

Palavras-chave: Adsorção, azul de metileno, carvão ativado, palha de azevém.

Modalidade de Participação: Iniciação Científica

ADSORÇÃO DE CORANTE TEXTIL UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO A PARTIR DA PALHA DE AZEVÉM

[1] Aluno de graduação. taisandrade0912@gmail.com. Autor principal

[2] Pós graduanda em engenharia. elenara.oliveira93@gmail.com. Co-autor

[3] Mestrado em engenharia química. ricardozottis@unipampa.edu.br. Co-autor

[4] Graduanda em engenharia química. maeledossantoseq@gmail.com. Co-autor

[5] Graduanda em engenharia química. emanuellearaujob@gmail.com. Co-autor

[6] Docente. andre.almeida@unipampa.edu.br. Orientador

ADSORÇÃO DE CORANTE TEXTIL UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO A PARTIR DA PALHA DE AZEVÉM

1 INTRODUÇÃO

O carvão ativado faz parte de uma importante classe de sólidos porosos, que possuem uma ampla área de aplicações tecnológicas. Devido sua elevada área superficial e porosidade, ele possui alta capacidade de adsorver vapores, líquidos e gases (JABIT, 2007).

Conforme Hu *et al.* (2000) a produção do carvão ativado requer dois passos, a ativação da matéria prima e a carbonização deste material. Existem vários tipos de agentes ativantes, dentre eles os mais utilizados são H_3PO_4, $ZnCl_2$, KOH, NaOH, e em geral servem para aumentar a área superficial do carvão ativado.

Uma das finalidades do uso do carvão ativado é a adsorção. Este processo envolve a transferência de massa e permite avaliar a capacidade de um sólido (adsorvente) reter em sua superfície substancias presentes em soluções gasosas ou líquidas (adsorvato), permitindo a separação de componentes dessa solução. Quanto maior for a superfície do sólido mais favorável será a adsorção. Devido a alta capacidade de remoção de alguns componentes, a adsorção acaba sendo muito utilizada industrialmente para tratamento de efluentes têxteis, pois estes contêm uma grande quantidade de corantes (SCHNEIDER, 2008).

Segundo Rocha (2006) existem muitas pesquisas a procura de adsorventes alternativos, de baixo custo e grande disponibilidade. Aliado a esta busca tem-se a palha de azevém, como um resíduo agrícola sem valor comercial e de grande disponibilidade no Rio Grande do Sul devido a sua alta produção como gramínea forrageira (FONTANELI *et al*., 2012).

Em vista disso, o presente trabalho buscou utilizar a palha de azevém (um resíduo agrícola) para a produção de carvão ativado, aplicando como adsorvente do corante azul de metileno.

2 METODOLOGIA

Para a realização deste trabalho, utilizou-se como matéria-prima a palha de azevém (*Lolium multiflorum* L.) obtida na EMBRAPA/Pecuária Sul e moída em moinho de facas. Para a produção do carvão ativado a palha moída foi impregnada com uma solução de ácido fosfórico (40% em massa). A razão de impregnação foi de 1:1 (em massa) H_3PO_4/precursor. A amostra ficou em repouso à temperatura ambiente por 24 h e, posteriormente, foi seca em estufa a 105°C por 24 h. Como etapa subsequente, a amostra foi inserida no reator (52,97 g) onde foi realizada a pirólise numa temperatura de 420°C, por 30 minutos e com fluxo de nitrogênio. O carvão obtido foi neutralizado com solução de NaOH 20%.

O carvão produzido foi caracterizado quanto ao diâmetro de partícula (d_{ps}), massa específica real (ρ_r) e *bulk* (ρ_b), porosidade do leito de partículas (ε), análise imediata com os teores de umidade (U_{bu}), cinzas (C_Z), material volátil (M_V) e carbono fixo (C_F), análise térmica (TGA), área superficial específica (S), diâmetro médio de poros (d_p), volume total de poros (V_p) e morfologia. O d_{ps} foi obtido por peneiramento. Os valores de ρ_r foram obtidos por meio de picnometria gasosa. O gás inerte utilizado foi o hélio (pureza 6.0) a uma pressão de 17,5 psig. Já, o valor de ρ_b foi obtido por ensaio de proveta. A ε foi calculada a partir da relação entre ρ_r e ρ_b. A análise imediata foi realizada de acordo com as normas AOAC (1997), e ASTM D1762 – 84. A análise termogravimétrica foi realizada em uma termobalança, em atmosfera de nitrogênio gasoso a 50 mL/min, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min com um aquecimento de até 600°C. A área superficial específica, V_p e d_p foram obtidos pelo método de BET (Brunauer - Emmet - Teller) com analisador de área superficial. Este método utiliza a adsorção física de N_2 (gasoso) em diversas pressões a temperatura de 77 K. A amostra foi

desgaseificada a 100ºC por 15 h. Foram obtidas imagens em microscópio estéreo (MOTIC K SERIES) para visualização da morfologia.

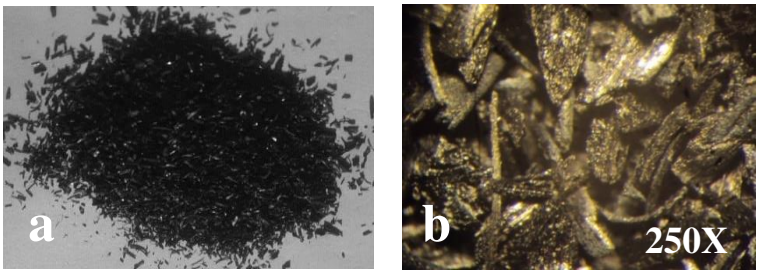
Realizou-se o estudo de isotermas de adsorção do corante azul de metileno pelo carvão ativado produzido. Foram utilizadas 8 amostras em duplicata com 0,5 g de carvão em 25 mL de solução do corante azul de metileno em diferentes concentrações (25, 35, 50, 60, 80, 100, 125 e 150 mg/L). As amostras foram agitadas a 150 rpm por 2 h para alcançar o equilíbrio e foram centrifugadas por 20 min a 3000 rpm. Realizou-se a leitura das absorbâncias em espectrofotômetro UV-Vis a 660 nm para posterior cálculo da concentração remanescente de corante na solução.

A partir dos dados dos experimentos ajustaram-se os modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich, Sips e Toth. Para avaliar a qualidade dos ajustes fez-se uso da tabela de ANOVA, bem como os parâmetros estatísticos de coeficiente de correlação (R^2), erro médio relativo (P_p) e qui-quadrado (X^2).

3 RESULTADOS e DISCUSSÃO

Na Figura 1 são apresentadas as imagens do carvão produzido e utilizado como adsorvente (a) e com um aumento de 250X (b).

Figura 1 - Carvão ativado em tamanho real (a) e com aumento de 250X (b).



Fonte: Autores, 2018.

O carvão apresentou um rendimento de 61%, valor este acima aos encontrados por outros autores para materiais fibrosos. Cambuim (2009) obteve um rendimento de 44% para o carvão produzido a partir do endocarpo do coco da Bahia e ativado com H_3PO_4. Na Tabela 1 são apresentados os resultados para a caracterização do carvão ativado.

Tabela 1 - Caracterização do carvão ativado.

Parâmetros	Valores
d_{ps} (µm)	342,19
ρ_r (kg/m³)	1514,3 ± 3,6
ρ_{bulk} (kg/m³)	157,57 ± 3,7
ε	0,89
U_{bu} (%)	3,07 ± 0,07
C_Z (%)	29,17 ± 1,32
M_V (%)	32,12 ± 1,36
C_F (%)	35,62 ± 0,13
S (m²/g)	14,50
d_p (Å)	69,66
V_p (cm³/g)	252,50

Fonte: Autores, 2018.

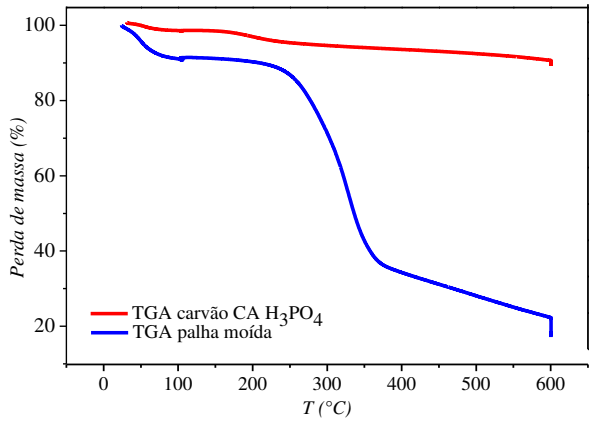
Observando a Tabela 1, nota-se que o carvão produzido apresentou um diâmetro de partícula de 342,19 µm. O valor obtido para a massa específica real foi de 1514,3 kg/m³, sendo este coerente para carvões ativados. Rocha (2006), por exemplo, obteve valores de massa específica entre 1000 e 1700 kg/m³ para carvões ativados produzidos a partir de resíduos agrícolas. Os valores obtidos para os teores de voláteis, carbono fixo, e cinzas foram de 32%, 35% e 29% respectivamente, valores estes que estão diretamente relacionados às condições de processo. Quanto maior a temperatura utilizada na pirólise maior serão os teores de cinzas e de carbono fixo (consequentemente maior massa específica) e menor o teor de matéria volátil. A porosidade do leito de partículas apresentou um valor elevado, em torno de 0,89 para o carvão ativado com o ácido fosfórico.

A área superficial específica do carvão ativado foi de 14,5 m²/g e é um dos parâmetros mais importantes na determinação de sua capacidade adsortiva do carvão, pois quanto maior seu valor maior será a adsorção (SAI e KRISHNAIAH, 2005).

Outro fator fundamental na adsorção é a distribuição do diâmetro do poro. De acordo Jankowska (1991) os poros de um carvão ativado podem ser classificados em microporos, mesoporos ou macroporos dependendo do tipo de sua matéria prima, tipo de ativação e outros parâmetros utilizados para sua fabricação. O carvão estudado é do tipo mesoporoso, tendo seu diâmetro do poro maior que 20 Å e menor que 500 Å.

Na Figura 2 são apresentadas as curvas das análises termogravimétricas para o carvão ativado e a palha de azevém moída.

Figura 2 - Análise termogravimétrica para o carvão ativado produzido e para a palha de azevém moída.



Fonte: Autores, 2018.

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas a fim de analisar as características de degradação térmica do material das amostras em função da variação de temperatura. Observando a Figura 2, nota-se que o primeiro pico de degradação ocorre até a temperatura de 100°C para os dois materiais, este relacionado a perda de água. A palha moída apresentou um pico maior de degradação. O segundo evento de perda de massa para a palha moída, foi em aproximadamente 250°C apresentando um ombro de degradação, que pode ser atribuído à degradação da hemicelulose, seguida da celulose. O pico em torno de 355°C, pode ser atribuído a degradação da lignina e outros resíduos. Conforme Yang *et al.* (2007), para a decomposição de materiais lignocelulósicos as faixas de temperaturas entre 220 e 315°C correspondem à degradação da hemicelulose, entre 315 e 400°C de celulose, e entre 100 e 900°C a degradação da lignina.

O carvão apresentou menor perda de massa, observando-se a ausência do pico da hemicelulose e celulose para o carvão, indicando que os compostos foram volatilizados durante

a carbonização do material (CAMINO *et al.,* 2001).

Na Tabela 2 são apresentados os valores dos parâmetros de ajuste dos modelos de isotermas de Freundlich, Sips, Langmuir e Toth para a adsorção com o carvão ativado.

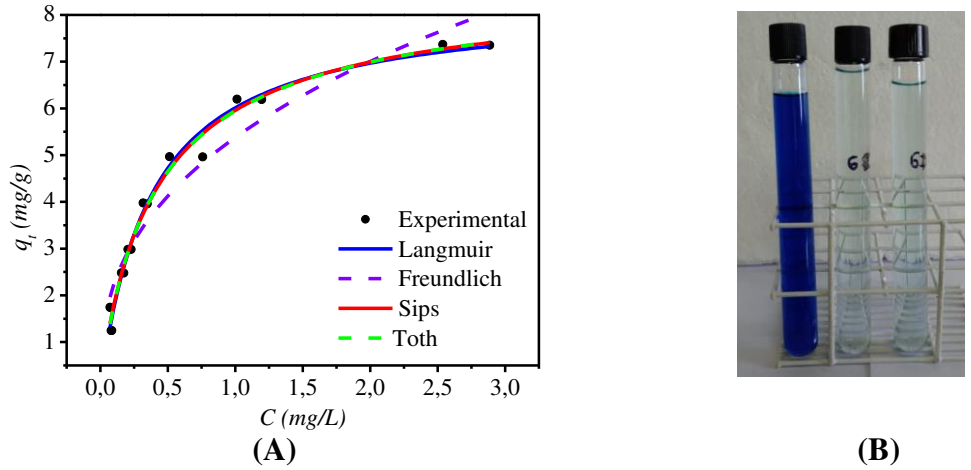
Tabela 2 - Valores obtidos para os ajustes dos modelos de isotermas.

Modelo	Freundlich	Sips	Langmuir	Toth
Parâmetros	n = 2,62 ± 0,19 K_F = 5,37 ± 0,16	q_{max}= 8,67 ± 0,56 K_s= 2,19 ± 2,19 n_s= 1,08 ± 1,08	q_{max} = 8,28 ± 0,23 K_L= 2,64 ± 0,19	q_{max} =8,84 ± 0,79 b= 2,85 ± 0,36 d = 0,85 ± 0,15
R^2	0,9382	0,9867	0,9858	0,9866
X^2	0,2904	0,0676	0,0664	0,0676
$Pp\%$	16,09	8,02	7,82	7,99
MQ_R/MQ_r	212,7	480,5	977,1	480,6
$F\ (R,r)$	3,58	3,81	4,6	3,69
MQ_{faj}/MQ_{ep}	15134	3882	3427	3880
$F\ (faj,ep)$	3,58	3,69	3,58	3,69

Fonte: Autores, 2018.

Analisando-se os parâmetros estatísticos da Tabela 2, nota-se que o melhor ajuste foi obtido pelo modelo de Langmuir, com elevado valor de R^2 e menores valores de X^2, Pp. A constante K_L deste modelo está relacionada com a energia livre de adsorção, e quanto maior for este valor mais eficiente é o adsorvente (NASCIMENTO *et al.,* 2014). O valor de q_{max} obtido foi de 8,28 mg/g, demonstrando boa capacidade de adsorção do carvão tratado com H_3PO_4. Este fato pode ser explicado devido a um aumento na área superficial e no volume dos poros deste carvão após o uso do H_3PO_4 como agente ativante, resultando numa maior capacidade de adsorção para o corante azul de metileno (SILVA e OLIVEIRA, 2012). O modelo de Freundlich não apresentou ajuste satisfatório a partir da análise dos parâmetros estatísticos. Na Figura 3 podem ser observadas as curvas correspondentes aos ajustes dos modelos de Langmuir, Freundlich, Sips, Toth, e as amostras das soluções após o processo de adsorção.

Figura 3 - (A) Ajustes dos modelos de isotermas aos dados experimentais (B) Amostras após adsorção comparadas com a solução inicial de 100 mg/L.



Fonte: Autores, 2018.

Na Figura 3 (B) é possível observar uma elevada remoção do corante presente em solução, apresentando uma eficiência de até 99%. Ainda na Figura 3 (A), onde são apresentadas

as curvas dos ajustes, pode-se classificar a isoterma de Langmuir como do tipo L (subgrupo 2) de acordo com a classificação de Giles *et al.* (1960).

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados para a caracterização do carvão ativado demonstraram similaridade com a literatura. Para as de isotermas de adsorção observa-se que o modelo de isoterma que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o modelo de Langmuir com q_{max} de adsorção do corante de 8,28 mg/g. A isoterma obtida apesentou uma eficiência de remoção do corante de até 99% e um aspecto de tipo L segundo a classificação de isotermas para sistemas sólido-líquido.

REFERÊNCIAS

CAMINO, G.; SCHEIRS, J.; TUMIATTI, W. Overview of water evolution during the thermal degradation of celulose. **European Polymer Journal,** v. 37, p. 933-942, 2001.
FONTANELI, R. S.; SANTOS, H. P.; FONTANELI, R. S. Forrageiras para Integração Lavoura-Pecuária-Floresta na Região sul-brasileira. 2ª ed. Brasília: EMBRAPA, 2012.

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal Chemical Society**, p. 3973-3993, 1960.

HU, Z.; SRINIVASAN, M. P.; NI, Y; Novel activation process for preparing higlymicroporous and mesoporous activated carbons. 2000 10f. China.

JABIT, N. B.; The production and characterization of activated carbono using local agricultural waste through chemical activation process. 2007. 118f. Dissertação (Mestrado).

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A. DE L.; VIDAL, C. B.; MELO, D. DE Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: Aspectos Teóricos e Aplicações Ambientais**. Ceará: UFC, 2014.

ROCHA, WELCA DUARTE DA. Carvão ativado a partir de resíduos agrícolas e suas aplicações na adsorção de íons metálicos. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral) – Universidade Federal de Ouro Preto, MG. 2006.

SAI, P. M. S.; KRISHNAIAH, K., Development of the pore-size distribution in activated carbon produced from coconut shell char in a fluidized-bed reactor, Industrial Eng. Chemistry. Resourch, 44: 51, 2005.

SCHNEIDER, E. D. Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado. 2008. 93f. Dissertação (mestrado em engenharia química), CECE – Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Toledo.

SILVA, W. L. L.; OLIVEIRA, P. Modificação das características de adsorção do bagaço de cana para remoção de azul de metileno de soluções aquosas. **Scientia Plena**, v. 8. n. 9, 2012.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D.H.; ZHENG, C. Characteristics of Hemicellulose, Cellulose and Lignin Pyrolysis. **Fuel,** v. 86, p. 1781-1788, 2007.