

Utilização de carvão ativado sintetizado a partir de semente de maracujá para remoção de azul de metileno em solução aquosa

Use of activated charcoal synthesized from passion fruit seed to remove methylene blue in aqueous solution

RESUMO

José Eurico Bento Guimaraes
joseguimaraes@alunos.utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil

Fernanda Lini Seixas
fernandalini@outlook.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil.

Indiana Bersi Duarte
Ind_yana@hotmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil.

Rúbia Michele Suzuki
rubiasuzuki@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil.

Corantes provenientes de processos industriais são as principais fontes de poluição da água. As complexas estruturas aromáticas e as propriedades xenobióticas dos corantes os tornam difíceis de serem degradados. O presente estudo teve como objetivo avaliar a capacidade de adsorção do corante azul de metileno em solução aquosa com carvão granular vegetal comercial (CGVC) e com mais dois carvões produzidos partir da semente de maracujá, um ativado via forno mufla por pirólise (CVFM) e outro ativado com forno micro-ondas (CAFMO). Os resultados mostram que a capacidade de adsorção de azul de metileno, foi similar para os três tipos de carvões $7,97 \text{ mg g}^{-1}$, $7,96 \text{ mg g}^{-1}$ e $7,59 \text{ mg g}^{-1}$, respectivamente, para CGVC, CVFM e CAFMO. As isotermas de adsorção ajustaram-se aos modelos de Freundlich e Langmuir.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorção. Corantes. Resíduos agroindustriais.

ABSTRACT

Dyes from industrial processes are the main sources of water pollution. The complex aromatic structures and xenobiotic properties of dyes make them difficult to degrade. The present study aimed to evaluate the adsorption capacity of methylene blue dye in aqueous solution with commercial granular charcoal (CGVC) and with two more charcoals produced from passion fruit seed, one activated by pyrolysis muffle furnace (CVFM) and another activated with a microwave (CAFMO). The results show that the adsorption capacity of methylene blue was similar for the three coal types 7.97 mg g^{-1} , 7.96 mg g^{-1} and 7.59 mg g^{-1} , respectively, for CGVC, CVFM and CAFMO. Adsorption isotherms fitted to the Freundlich and Langmuir models.

KEYWORDS: Adsorption. Dyes. Agro-industrial waste.

Recebido: 19 ago. 2019.

Aprovado: 01 out. 2019.

Direito autoral: Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



INTRODUÇÃO

A adsorção é uma das técnicas que tem sido empregada com sucesso na efetiva remoção de corantes. Este processo encontra grande aplicação industrial, pois associa custos operacionais relativamente baixos e elevadas taxas de remoção. E em alguns casos possibilita a recuperação do corante sem alterar sua identidade química por ser um método não destrutivo (FUNGARO, 2009).

O processo da adsorção que utiliza carvão ativado é eficaz para a remoção de contaminantes de águas residuárias, entretanto, seu alto custo promove a busca de alternativas por adsorventes mais baratos (REIS, 2015).

Os resíduos agrícolas são os mais comuns materiais brutos estudados para este fim, visto que eles são abundantes, usualmente acessíveis em larga quantidade e de custo inferior comparados a outros materiais para manufaturar uma diversidade de tipos de adsorvente (PINTO, 2012). O objetivo principal deste trabalho é estudar a adsorção em sistema batelada e com agitação de uma solução sintética de azul de metileno por carvões ativados produzidos a partir de sementes de maracujá.

MATERIAIS E METODOS

Para a preparação do carvão do ativado, inicialmente as sementes de maracujá foram submetidas a uma pirólise sob um fluxo de nitrogênio (150 mL min^{-1}) com uma rampa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ e patamar de 2 h a $500 \text{ }^\circ\text{C}$. O carvão assim obtido foi submetido a uma ativação química com NaOH 1:3 (g carvão: g reagente). Posteriormente, foi submetido a dois processos distintos de ativação, sendo um processo em forno micro-ondas, utilizando um reator de cerâmica com tampa de silicone, com potência de 600 W e tempo de exposição de 4,23 min, conforme metodologia proposta por Foo et al. (2013) e outro processo em forno mufla a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ e tempo de exposição de 60 min segundo metodologia proposta por Schettino Jr.(2004), com modificações em ambas metodologias.

Os carvões ativados passaram por lavagem com ácido clorídrico (0,1 M), e posteriormente lavados repetidas vezes com água deionizada até um pH em torno de 6 e 7, em seguida o material foi seco em estufa a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas. Os materiais obtidos foram submetidos a um peneiramento, utilizando-se para testes amostras retidas entre as aberturas de 0,053 a 0,150 mm para o CAFMO e 0,090 a 0,150 mm para o CAFM. Para comparação foi utilizado um carvão granular vegetal comercial (CGVC) produzido pela Indústria Química Carbomafra com granulometria entre 0,425 e 0,833 mm.

A solução estoque do corante azul de metileno foi preparada pela dissolução do corante em pó da marca Anidril em água deionizada na concentração de 1 g L^{-1} e as soluções usadas no teste cinético e na isoterma foram obtidas por diluição da solução estoque ambos os testes foram realizados em duplicata.

A remoção do azul de metileno em solução aquosa foi realizada por processos descontínuos segundo a metodologia de Baytar et al. (2018) com algumas adaptações. Foram colocadas em erlenmeyers de 250 ml a solução de azul de metileno com concentração de 20 mg L^{-1} em contato com 0,05 g de carvão e

agitadas na incubadora shaker da marca Cienlab à 150 rpm e temperatura de 30°C, por intervalos de tempo de 10, 30, 60, 90, 120, 150, 180 e 210 min.

Após o tempo de contato desejado, as amostras foram retiradas da agitação, o sobrenadante foi separado por centrifugação e a concentração do corante nesta solução foi determinada por espectrofotometria UV-Visível (Equipamento da marca Agilent Technologies Cary 60 UV-Vis modelo G6850A) no comprimento de onda correspondente à absorvância máxima, $\lambda_{\max} = 665 \text{ nm}$, não foi realizado o ajuste do pH inicial, porém mediu-se o pH com auxílio de um potenciômetro registrando aproximadamente 5.

A capacidade de adsorção do adsorvente, $q_t \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$, foi calculada conforme a equação:

$$q_t = \frac{V(C_0 - C_t)}{m} \quad (1)$$

onde V (L) é o volume da solução de corante, $C_0 \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$ é a concentração inicial da solução de corante, $C_t \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$ é a concentração da solução de corante obtida após um tempo t e m (g) é a massa de carvão.

O tempo de equilíbrio utilizado para obtenção das isotermas foi determinado a partir da cinética de adsorção. Para construção das isotermas de adsorção procedeu-se da mesma forma, apenas variando-se a concentração inicial da solução de corante (10, 20, 30, 40, 50, 60 mg L^{-1}).

Os dados de adsorção foram analisados usando-se os modelos de Langmuir e Freundlich que são os mais frequentemente usados para descrever isotermas para aplicações em tratamento de águas e efluentes (FUNGARO, 2009). Desta forma, os dados experimentais foram ajustados a estes modelos, que podem ser representados pelas Eq (2) e Eq (3), respectivamente.

$$q_e = k_F \cdot C_e^n \quad (2)$$

Sendo $q_e \text{ (mg adsorvato/mg sólido)}$ é a quantidade adsorvida na fase sólida, C_e a concentração na fase líquida no equilíbrio (g L^{-1}) e k_F e n os parâmetros empíricos de Freundlich.

$$q_e = \frac{q_{\max} \cdot b_L \cdot C_e}{1 + b_L \cdot C_e} \quad (3)$$

Sendo q_e a quantidade adsorvida na concentração de equilíbrio, q_{\max} a quantidade máxima adsorvida, b_L constante de equilíbrio de Langmuir e C_e é a concentração de adsorvato no fluido.

O parâmetro de equilíbrio R_L (fator de separação) permite prever a forma da isoterma de adsorção de Langmuir, indicando se a adsorção é favorável ou desfavorável e pode ser calculado pela Eq (4).

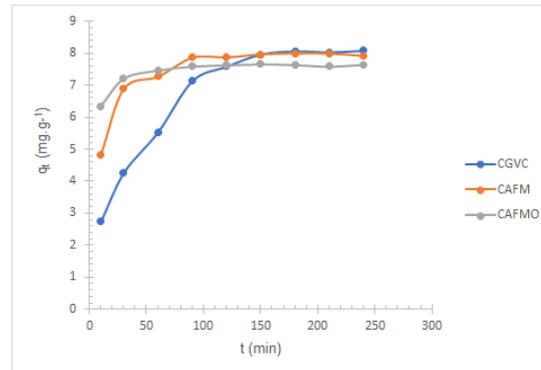
$$R_L = \frac{1}{1 + b_L \cdot q_{\max}} \quad (4)$$

Sendo q_{\max} a quantidade máxima adsorvida, b_L constante de equilíbrio de Langmuir.

RESULTADO E DISCUSSÃO

A influência do tempo de contato dos adsorventes analisados com a solução de corante está apresentada na Figura 1. Após um período de aproximadamente 150 min o sistema atinge o equilíbrio para as amostras CGVC e CAFM e de 90 min para a amostra CAFMO, nestas condições a capacidade máxima de corante adsorvida foi, respectivamente, 7,97 mg g⁻¹, 7,96 mg g⁻¹ e 7,59 mg g⁻¹.

Figura 1- Quantidade de corante adsorvido em função do tempo de contato

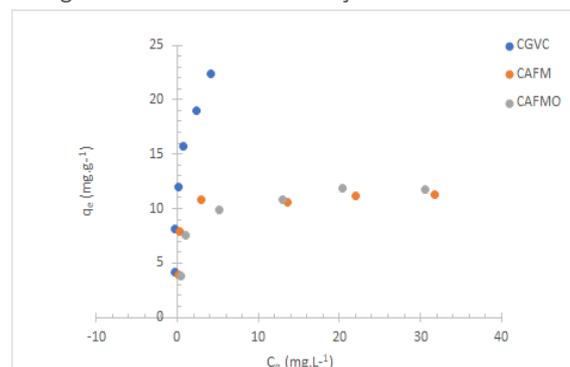


Fonte: Autoria própria (2019).

Os valores foram similares para os três tipos de carvão, porém se comparado a outros estudos o valor é inferior, uma hipótese seria o valor de pH usado no início do teste de adsorção, pois nos estudos de adsorção como a de BAYTA et al.(2018) e a de NEVES et al.(2015) o pH inicial foram alcalinos 8 e 9, respectivamente, e o presente trabalho utilizou pH inicial ácido de aproximadamente 5.

A Figura 2 mostra as isotermas de adsorção do azul de metileno para os carvões em estudo em seus respectivos tempos de equilíbrio.

Figura 2- Isoterma de adsorção do corante



Fonte: Autoria própria (2019).

As isotermas de adsorção representam o resultado da interação entre o adsorvente e o adsorbato até o ponto de equilíbrio das fases. O formato da curva da isoterma obtida mostra que é concernente a uma isoterma favorável, visto que neste tipo de curva, maiores valores de q_e são obtidos para menores valores de C_e, ou seja, o adsorbato permanece no material adsorvente (DE COSTA, 2015).

A Figura 3 ilustra a forma linearizada destas equações e as tabelas 1 e 2 apresentam o comparativo de alguns dos parâmetros das isotermas de Freundlich e Langmuir, respectivamente. Diante desses dados é possível notar que ambas as

amostras de carvão ativado se ajustam melhor à isoterma de Freundlich, enquanto a amostra de carvão ativado comercial de ajusta melhor à isoterma de Langmuir.

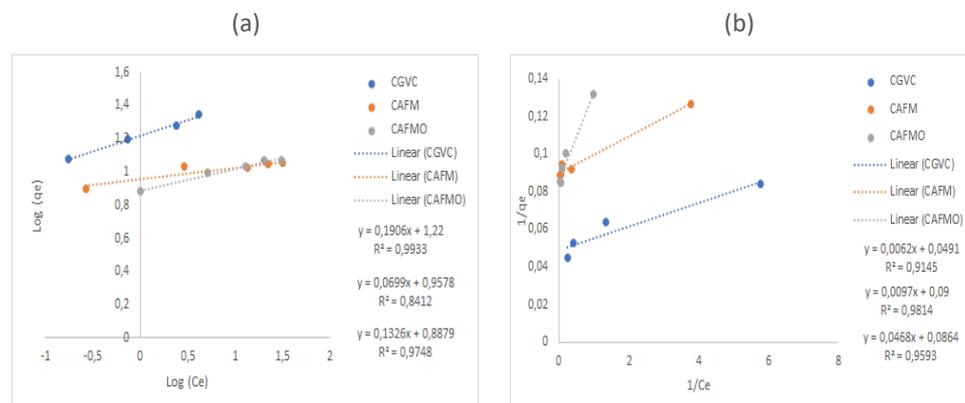
Tabela 1 – Parâmetros dos modelos de Freundlich para azul de metileno para os carvões

Adsorvente	Constantes de isoterma de Freundlich		
	K_F ($\text{mg g}^{-1}(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$)	n	R^2
CGVC	16,5959	5,2466	0,9933
CAFM	9,074	14,3062	0,8412
CAFMO	7,725	7,5415	0,9748

Fonte: Autoria própria (2019).

A isoterma de Freundlich é um modelo de adsorção empírico para a sorção não ideal. O expoente n dá uma indicação se a isoterma é favorável ou desfavorável. Valores de n no intervalo de 1 a 10 representam condições de adsorção favorável (BAYTAR, 2018), como é o caso do valor encontrado para o presente trabalho de n para o CAMFO e o CGVC.

Figura 3- Ajuste dos modelos de Freundlich (a) e Langmuir (b) para a isoterma de adsorção do corante



Fonte: Autoria própria (2019).

Tabela 2 – Parâmetros dos modelos de Langmuir para azul de metileno para os carvões

Adsorvente	Constantes da isoterma de Langmuir			
	$q_{\text{máx}}$ (mg g^{-1})	b_L (L mg^{-1})	R^2	R_L
CGVC	11,5741	0,0005	0,9145	0,9942
CAFM	11,1111	0,0009	0,9814	0,9900
CAFMO	20,3666	0,0023	0,9593	0,9552

Fonte: Autoria própria (2019).

Visto que o R_L para os três tipos de adsorvente foi menor que um, indicando assim, sistemas de adsorção favoráveis, no qual o soluto prefere a fase sólida em detrimento da fase fluida.

CONCLUSÃO

Os resultados mostram que os adsorventes utilizados apresentam um comportamento similar ao CGVC no processo de adsorção do corante Azul de metileno. As capacidades de adsorção do corante azul de metileno foram 7,97 mg. g⁻¹, 7,96 mg. g⁻¹ e 7,59 mg. g⁻¹ para os adsorventes CGVC, CAFM e CAFMO, respectivamente, atingindo o equilíbrio em aproximadamente 150 min (CGVC e CAFM) e 90 min (CAFMO). Portanto, é possível salientar que a semente de maracujá, uma biomassa residual, apresenta-se como matéria-prima de grande potencial para a produção de carvão ativado.

AGRADECIMENTO

Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Universidade Estadual de Maringá (UEM), pela disponibilidade do espaço físico e dos equipamentos, além de fornecer materiais imprescindíveis para a realização do trabalho.

REFERÊNCIAS

BAYTAR, O.; SAHIN, O.; SAKA, C. **Sequential application of microwave and conventional heating methods for preparation of activated carbon from biomass and its methylene blue adsorption**: Applied Thermal Engineering 138, 2018. p. 542 – 551.

DE COSTA, P. D.; FURMANSKI, L. M.; DOMINGUINI, L. **Produção, Caracterização e Aplicação de Carvão Ativado de Casca de Nozes para Adsorção de Azul de Metileno**: Rev. Virtual Quim. Vol 7 No. 4. 2015. p.1272-1285.

FOO, K.Y. et al. Bioresource Technology, v.133, p. 599-605, 2013.

FUNGARO, D. A.; BRUNO, M. **Utilização de zeólitas sintetizadas a partir de cinza de carvão para remoção de azul de metileno em água**: Orbital 1(1). 2009. p. 49-63.

NEVES, U. M.; SILVA, N. C.; REIS, A. S. **Produção de carvão ativado a partir de casca de arroz**: DESAFIOS: Revista Interdisciplinar da Universidade Federal do Tocantins – V. 2, Nº Especial, 2015. p. 89-103.

PINTO, M. V. S.; SILVA, D. L. S.; SARAIVA, A. C. F. **Obtenção e caracterização de carvão ativado de caroço de buriti (*Mauritia flexuosa L. f.*) para a avaliação do processo de adsorção de cobre (II)**: ACTA Amazonica vol. 42(4) 2012. p. 541 – 548.

SCHETTINO JR, M. A. **Ativação química do carvão de casca de arroz utilizando NaOH**, Dissertação (Mestrado em Física) – UFES. Vitória, p.32-44, 2004.