

II-103 - REMOÇÃO DE MALATION PRESENTE EM SOLUÇÃO AQUOSA POR ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO A PARTIR DO ENDOCARPO DO COCO

Selêude Wanderley da Nóbrega⁽¹⁾

Professora do Centro de Tecnologia da Universidade Federal de Alagoas.

Nely Targino do Vale Cerqueira

Professora da Universidade Estadual de Alagoas.

Milena Ferreira de Lima Souza

Aluna do Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal de Alagoas.

Maritza Montoya Urbina

Professora do Centro de Tecnologia da Universidade Federal de Alagoas.

Christiano Cantarelli Rodrigues

Professor do Centro de Tecnologia da Universidade Federal de Alagoas.

Endereço⁽¹⁾: Av Professor Vital Barbosa, Nº 657 - Ponta Verde - Maceió - AL - CEP: 57.035-400 - Telefone: (82) 3214-1661 - e-mail: swm@ctec.ufal.br.

RESUMO

O rápido crescimento e desenvolvimento das populações têm levado ao crescimento das necessidades humanas em diversos setores, como bens, serviços, medicamentos, alimentos etc. Esta necessidade conduz ao aparecimento de compostos químicos que além de trazerem benefícios ao homem, também podem trazer problemas quando manipuladas e descartadas no meio ambiente de forma inadequada. Dentre estes compostos, os Interferentes Endócrinos (IE's), representados por uma vasta quantidade de substâncias químicas naturais ou sintéticas que mimetizam ou interferem na ação normal de todos os hormônios endócrinos, têm causado grande preocupação e atraído o interesse de muitos pesquisadores. Neste sentido, este trabalho teve como finalidade produzir, caracterizar e aplicar o carvão ativado produzido a partir do endocarpo do coco, como adsorvente de defensivos agrícolas com características de interferentes endócrinos, mais especificamente o Malation. O carvão ativado foi produzido por ativação química com o uso dos ativantes cloreto de zinco ($ZnCl_2$) e ácido fosfórico (H_3PO_4). A caracterização dos carvões ativados indicou que os carvões apresentam características favoráveis para serem usados como adsorventes, com destaque para a área superficial específica em torno de $1600m^2g^{-1}$ e um maior rendimento de produção, em torno de 30%. Os ensaios de adsorção do Malation realizados em sistema de banho finito usando os carvões produzidos apresentaram uma eficiência global de remoção deste poluente em torno de 55 a 70%, com capacidades de adsorção entre 35 e 135 miligramas de Malation por grama de carvão ativado usado. Os resultados da adsorção foram ainda avaliados usando modelos cinéticos. Esta avaliação indica que o modelo de Elovich foi o que apresentou melhor ajuste, com coeficientes de correlação R^2 em torno de 0,82 para os ensaios com Malation. Assim, de forma geral, os carvões ativados produzidos e testados apresentam potencialidade para serem usados como adsorventes no tratamento de água contaminada com Malation.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorção, carvão ativado, pesticidas.

INTRODUÇÃO

O rápido crescimento e desenvolvimento das populações têm levado ao crescimento das necessidades humanas em diversos setores, como bens, serviços, medicamentos, alimentos etc. Esta necessidade conduz ao aparecimento cada vez mais de novos compostos químicos sintetizados pelo homem. Estas substâncias, além de trazerem benefícios ao homem, também podem trazer problemas quando manipuladas e descartadas no meio ambiente de forma inadequada.

Dentre os vários tipos de substâncias existentes, um grupo de produtos químicos vem se destacando devido ao seu grande volume de produção e variedade de aplicação. Estes produtos são os Interferentes Endócrinos

(IE's), representados por uma vasta quantidade de substâncias químicas naturais ou sintéticas que mimetizam ou interferem na ação normal de todos os hormônios endócrinos (ELOBEID e ALLISON, 2008).

Existe uma quantidade crescente de compostos químicos que são classificados como IE's, dentre estes temos o BTEX, plastificantes, fármacos, defensivos agrícolas, etc. Uma característica geral destes poluentes orgânicos é a presença de um ou mais anéis cílicos, ausência de grupos funcionais polares e um número variável de substituintes halogenados, geralmente cloro. Devido a estas características eles são persistentes no meio ambiente. Seus efeitos sobre os seres humanos, a fauna e ao meio ambiente em geral tem sido objeto de muita atenção por parte da comunidade científica e, tem causado preocupação devido a sua toxicidade que pode causar sérios danos aos seres vivos e ao meio ambiente em geral (SHATALOV et al., 2004).

Um grande problema relacionado à presença dos IE's no meio ambiente é que os métodos convencionais de tratamento de água como coagulação, precipitação e lodo ativado não são efetivos na remoção destas substâncias. Neste sentido, alguns métodos de tratamento vêm sendo desenvolvidos ou aperfeiçoados com o objetivo de tratar de modo eficiente a água contaminada com IE's. Alguns exemplos destes métodos de tratamento são: adsorção em carvão ativado granular, filtração em membrana, osmose reversa, membranas para nanofiltração, troca iônica e processos de oxidação avançados com UV e ozônio (CHANG et al., 2009).

A adsorção vem sendo cada vez mais utilizada em todo mundo para remoção de diversos tipos de poluentes entre eles os IE's (ALI et al., 2012). O método de adsorção tem no adsorvente um dos seus principais componentes. Dentre os diversos tipos de adsorventes, naturais ou sintéticos, o carvão ativado vem sendo usados em diversos sistemas de adsorção. Este material é um adsorvente bastante versátil, podendo ser usado em sistemas líquidos ou gasosos, e apresenta a vantagem de possibilitar a recuperação do poluente retirado do efluente, através da dessorção, caso seja de interesse. Os Carvões ativados fornecem retenção eficiente de IE's, devido à sua estrutura microporosa, que confere a este adsorvente uma alta área superficial específica, com valores que podem chegar a $2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (TAHAR et al., 2013).

Os carvões ativados comerciais em geral são preparados a partir de madeira. Entretanto, o aumento no custo de produção leva a busca de novos precursores para este tipo de adsorvente. Entre os precursores de baixo custo incluem-se vários resíduos de biomassa, como casca de coco, sisal, juta, bagaço de cana, caroço de frutas, entre outros. A seleção do precursor para o desenvolvimento de adsorventes de baixo custo depende de muitos fatores, principalmente que este deve ser livremente disponível, barato e não ser perigoso para a natureza.

Assim, é importante estudar o uso de novos precursores na produção de carvão ativado e sua utilização na remoção de poluentes orgânicos que afetam o meio ambiente e a saúde humana. Neste contexto, este trabalho foi realizado com o objetivo de produzir, caracterizar e aplicar o carvão ativado produzido a partir de material natural vegetal, o endocarpo do coco, como adsorvente de defensivos agrícolas com características de interferentes endócrinos, mais especificamente o Malation, com a finalidade de proteção do meio ambiente.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os carvões ativados usados neste estudo foram produzidos a partir do endocarpo do coco, que é a parte lenhosa e mais dura da casca do coco. A matéria-prima foi triturada com a finalidade de reduzir e homogeneizar o tamanho das partículas do material. A ativação química consistiu da impregnação prévia do material carbonáceo (precursor) com um agente químico ativante, seguido de tratamento térmico e posterior lavagem do material obtido, com a finalidade de remover agentes químicos remanescentes. Neste trabalho foram utilizados como agentes ativantes o cloreto de zinco (ZnCl_2) e o ácido fosfórico (H_3PO_4).

A ativação iniciava com a secagem do precursor (endocarpo do coco) em estufa a 105°C por 24 h, seguida de sua impregnação com o agente ativante, por imersão deste material numa solução concentrada de cloreto de zinco ou ácido fosfórico. A razão mássica entre o agente químico ativante e o precursor foi de 2,5 vezes. A mistura da solução de agente ativante e precursor era mantida em agitação constante, em uma temperatura de 80°C por um período de 2 h, seguida de secagem em estufa a 105°C por 24 h. Após a impregnação, o material era carbonizado no forno tubular com atmosfera inerte de nitrogênio (N_2) em diferentes temperaturas e tempos. As informações das condições de carbonização estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Condições dos ensaios de carbonização e ativação.

Material Precursor	Temperatura de Ativação (°C)	Rampa de aquecimento (°C/min)	Patamar de Aquecimento com N ₂ (h)	Agente Ativante
Endocarpo do coco	600	5	3	ZnCl ₂
	450	5	3	H ₃ PO ₄

Após a carbonização, o material era lavado para a retirada do agente ativante remanescente, secado e pesado para determinar o rendimento de produção. Todo o material produzido era armazenado para posterior caracterização e utilização nos ensaios de adsorção.

A substância usada neste trabalho como poluente foi o Malation, adquirido em lojas de defensivos agrícolas e tinham padrão comercial. A solução com Malation foi preparada a partir da diluição do Malation em água destilada com concentração em torno de 200mg/L. A solução foi usada com o pH original (pH=4). A determinação da concentração foi feita através da determinação do COT (carbono orgânico total) em um equipamento TOC - VCSN Shimadzu.

Os carvões ativados foram caracterizados para determinar algumas de suas características química, físicas e texturais. A caracterização dos carvões ativados foi realizada a partir de métodos amplamente divulgados e discutidos na literatura e abrangeu os seguintes pontos: análise imediata para determinação do teor de carbono fixo e cinzas; pH no ponto de carga zero (pH_{PZC}); análise textural através da adsorção do nitrogênio (N₂) a 77K para determinação da área superficial específica, volume de poros e distribuição de poros.

Os carvões ativados produzidos e caracterizados foram testados em ensaios de adsorção em banho finito. Os ensaios tiveram como finalidade coletar dados experimentais para a construção das curvas cinéticas e determinação da eficiência de remoção do Malation pelos carvões produzidos.

Os ensaios cinéticos foram realizados em sistema de banho finito com 1L da solução contendo Malation, com concentração de 200mg/L. Esta solução foi colada em um reator e mantida em agitação. À solução foi adicionada uma massa de 1g de carvão ativado e iniciava-se a contagem do tempo de adsorção. Após o início do ensaio, amostras eram retiradas em tempos pré-determinados para a determinação da concentração do poluente remanescente na solução. O ensaio teve um tempo de duração de 48h. Os valores das concentrações determinados nos ensaios foram usados para calcular a capacidade de adsorção dos carvões em função do tempo de adsorção e eficiência de remoção do poluente nos tempos de 24h e 48h através da Equação 1. Este procedimento foi utilizado para todas as amostras de carvões produzidas. Os dados experimentais obtidos nos ensaios cinéticos foram comparados com modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich (OZACAR E SENGIL, 2005; HO E MCKAY, 1999a E 1999b; CHOY *et al.*, 1999).

$$\text{Eficiência(\%)} = \left(\frac{c_0 - c_t}{c_0} \right) \cdot 100 \quad \text{equação (1)}$$

Todos os dados obtidos nos ensaios realizados foram avaliados e discutidos, e os resultados obtidos são apresentados em gráficos e tabelas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os carvões produzidos foram caracterizados e os resultados são apresentados nas Tabelas 2 e 3. O rendimento obtido, em torno de 30%, é compatível para a produção de carvão a partir de resíduos agrícolas. A Tabela 2 mostra que o pH_{PZC} medido ficou entre 2 e 6, conferindo aos carvões um caráter ácido. Esta característica ácida tem relação com o tipo de agente ativante (ZnCl₂ e H₃PO₄) que têm características ácidas, e em alguma medida transferem estas características para a superfície dos carvões produzidos. A característica ácida ou básica da superfície de um carvão ativado é de grande importância para sua aplicação como adsorvente. Esta

característica interfere na capacidade que o carvão ativado tem de trocar íons durante o processo de adsorção em fase líquida, uma vez que as espécies iônicas têm na interação eletrostática o principal mecanismo de adsorção (CARROTTA et al., 2008).

Tabela 2 - Rendimento, teor de carbono, cinzas e pH_{PZC} dos carvões produzidos.

Carvão	Rendimento (%)	Teor de C (%)	Cinzas (%)	pH _{PZC}
C600ZnCl ₂	32,0	89,2	0,9	6,20
C450H ₃ PO ₄	34,0	82,5	8,3	2,40

A Tabela 3 apresenta os resultados das características texturais dos carvões produzidos obtidos a partir da análise da Figura 1 que representa os dados da adsorção do nitrogênio (N₂) a 77K pelos carvões ativados, usando o método de BET. As altas quantidades adsorvidas de N₂ apresentadas na Figura 1 indicam que os carvões avaliados tem uma alta área superficial. Os valores das áreas calculados em torno de 1600m²/g, conferem a estes carvões potencialidade para uso como adsorvente. O aparecimento de uma alta área superficial específica está relacionado ao processo de ativação química. Os agentes químicos ativantes, em geral, são substâncias desidratantes que influenciam na decomposição pirolítica da matéria-prima e inibe a formação de alcatrão, proporcionando uma melhora nas características texturais dos carvões produzidos. O ZnCl₂ inicialmente degrada o material celulósico do precursor e na carbonização acontece a desidratação, favorecendo a queima e aromatização da estrutura do carvão com posterior formação da estrutura porosa. Este comportamento alarga os espaços entre as camadas de carbono proporcionando assim uma maior microporosidade do carvão e consequentemente uma maior área superficial específica (NAMASAVAYAM et al., 2007). A Tabela 3 apresenta os resultados para a análise da porosidade. Os valores de 54% para o carvão C450H₃PO₄ e 57% para o carvão C600ZnCl₂ conferem a estes carvões a característica de carvões microporosos. Comportamento semelhante ao apresentado pelo ZnCl₂ também acontece com o H₃PO₄ quando usado como agente ativante (FIERRO et al., 2006). Assim, de forma geral, carvões ativados quimicamente apresentam melhores características texturais do que carvões ativados fisicamente.

Tabela 3 - Propriedades texturais dos carvões produzidos.

Propriedade	Carvão		
	C450H ₃ PO ₄	C600ZnCl ₂	
A _{BET} (m ² g ⁻¹)	1620	1600	
V _{TP} (cm ³ g ⁻¹)	1,02	0,99	
Método D.R.	V _{MT} (cm ³ g ⁻¹)	0,55	0,56
	V _{MM} (cm ³ g ⁻¹)	0,47	0,43
	Microporosidade (%)	54	57

A_{BET}: área de BET; V_{TP}: Volume total de poros; V_{MT}: volume de microporos total;
V_{MM}: volume de meso e macroporos total.

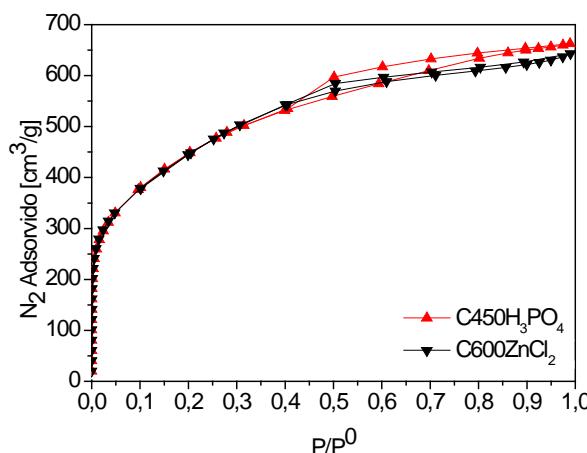


Figura 1 - Isotermas de adsorção de N₂ a 77K pelos carvões ativados C450H₃PO₄ e C600ZnCl₂.

Após a caracterização, os carvões ativados foram usados como adsorventes no tratamento do Malation. A Figura 2 apresenta os resultados da eficiência de remoção para ensaios de 24 e 48h. Os resultados indicam que a eficiência de remoção ficou entre 55 e 70%, valores considerados satisfatórios para as condições usadas, quando comparados com resultados encontrados na literatura. Observa-se também nesta figura que os dois carvões apresentam desempenhos semelhantes, independente do tipo de agente ativante.

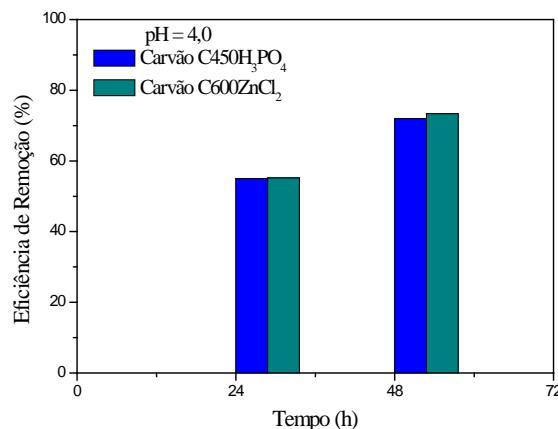


Figura 2 - Eficiência de remoção do Malation: $C_0 = 200\text{mg/L}$; $m_c = 1,0\text{g}$; $V_s = 1,0\text{L}$.

Os dados da adsorção também foram usados para avaliar a cinética de adsorção. A Figura 2 mostra as curvas da cinética de adsorção. Os resultados indicam valores para a capacidade de adsorção entre 35 e 135mg/g que podem ser considerados satisfatórios se comparados a resultados da literatura em condições semelhantes. A capacidade de adsorção não foi afetada pelo tipo de agente ativante usado. O conhecimento da capacidade de adsorção é essencial para a aplicação de um adsorvente no tratamento de poluentes. Este parâmetro possibilita fazer uma avaliação da quantidade de adsorvente a ser usado em um tratamento bem como uma estimativa do tempo de operação da unidade de adsorção. Estas informações são de grande importância para uma avaliação da viabilidade técnica e econômica do uso de um determinado tipo de adsorvente.

A Figura 3 mostra ainda a curva de ajuste do modelo de Elovich usado para representar a cinética de adsorção e a Tabela 4 mostra os parâmetros de ajuste deste modelo. Os resultados indicam que o modelo de Elovich pode ser usado para representar os dados experimentais obtidos, apresentando um coeficiente de correlação R^2 em torno de 0,80.

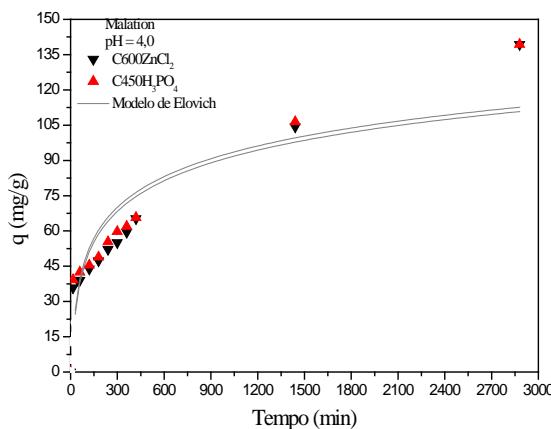


Figura 3 - Cinética de adsorção do Malation: $C_0 = 200\text{mg/L}$; $m_c = 1,0\text{g}$; $V_s = 1,0\text{L}$.

Tabela 4 - Parâmetros de ajuste do modelo de Elovich para as cinéticas de adsorção
do Malation: $C_0 = 200\text{mg/L}$; $m_c = 1,0\text{g}$; $V_s = 1,0\text{L}$.

pH	Carvão	α	β	R^2_{Ajustado}
4	C ₆₀₀ ZnCl ₂	2,38	0,053	0,823
	C ₄₅₀ H ₃ PO ₄	2,60	0,053	0,825

O coeficiente de correlação R^2 indica quanto da variabilidade dos dados experimentais o modelo utilizado pode explicar. Os resultados apresentados na Figura 3 mostram ainda, que a falta de ajuste pode ter relação com o fato dos ensaios não terem alcançado o equilíbrio ao fim de 48 horas de ensaio. O tempo para um sistema de adsorção alcançar o equilíbrio é dependente de diversos parâmetros, com destaque para as interações entre a substância a ser adsorvida e o adsorvente. Esta interação depende das propriedades químicas do adsorvato e químicas e texturais do adsorvente. O fato de o equilíbrio não ter sido alcançado de forma plena ao fim de 48 horas de ensaio, é um indicativo de que o processo de adsorção tem como um dos seus mecanismos a difusão nos poros do adsorvente, que em geral acontece de forma mais lenta. Assim, é possível que modelos desenvolvidos a partir da teoria da difusão apresentem resultados mais adequados. Contudo este tipo de modelo não foi usado neste trabalho.

O ajuste com o modelo de Elovich possibilita ainda fazer uma comparação entre os resultados experimentais e os valores previstos pelo modelo. A Figura 4 mostra os resultados desta comparação. Observa-se que de uma forma geral existe satisfatória concordância entre o valor experimental e o valor previsto pelo modelo. Este comportamento indica que o modelo de Elovich pode ser usado para prever a capacidade de adsorção do Malation pelo carvão usado.

Os resultados obtidos mostram, que de uma forma geral, os carvões produzidos têm potencialidade para uso como adsorvente no tratamento do Malation, com desempenho considerado satisfatório quando comparados com estudos similares encontrados na literatura.

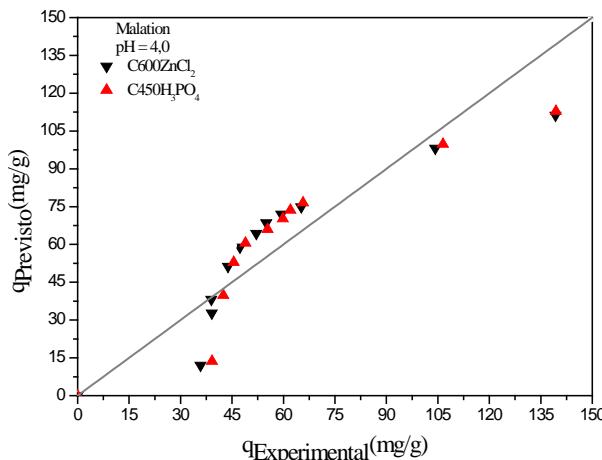


Figura 4 - Comparação entre os valores previstos pelo modelo de Elovich e experimentais das capacidades de adsorção do Malation.

CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos pode-se concluir que os carvões produzidos apresentam rendimento em massa em torno de 30%, têm caráter ácido com pH_{PZC} entre 2 e 6 e teores de carbono fixo e cinzas compatíveis com carvões produzidos com precursores de mesma origem. Quanto as propriedades texturais, os carvões são micropororosos e apresentam área superficial específica em torno de $1600\text{m}^2/\text{g}$.

A eficiência de remoção do Malation ficou entre 55 e 70%, com capacidades de remoção entre 35 e 135mg/g. Os dados obtidos para a cinética de adsorção não apresentaram ajuste aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, sendo ajustados apenas pelo modelo cinético de Elovich, com coeficientes de

correlação ajustado (R^2) em torno de 0,80. Contudo, este ajuste indica que ao final de 48H de adsorção o equilíbrio possivelmente não foi atingido.

Assim, de uma forma geral, pode-se concluir que os carvões ativados produzidos e testados apresentam potencialidade para serem usados como adsorventes no tratamento de água contaminada com Malation.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALI, I.; ASIM, M.; KHAN, T. A.. Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. *Journal of Environmental Management* 113, 170-183, 2012.
2. CARROTTA, P. J. M; NABAISA, J. M. V.; NUNES, O.; CARROTTA, M. L. R.; GARCIA, A. M.; DÍAZ-DÍEZB, M. A.. Production of activated carbons from coffee endocarp by CO₂ and steam activation. *Fuel Processing Technology* 89, P. 262 – 268, 2008.
3. CHANG, H.; CHOO, K.; LEE, B.; CHOI, S.. The methods of identification, analysis, and removal of endocrine disrupting compounds (EDCs) in water. *Journal of Hazardous Materials* 172, 1–12, 2009.
4. CHOY, K.K.H.; MCKAY, G.; PORTER, J.F.. Sorption of acid dyes from effluents using activated carbon. *Resources, Conservation and Recycling* 27, p. 57-71, 1999.
5. DANIEL, C. I. L.. Remoção de fenol em solução aquosa por adsorção em carvão ativado. Dissertação de Mestrado. Departamento de Química, Faculdade de Ciência e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, p.154, Lisboa, Portugal, 2009.
6. ELOBEID, M. A.; ALLISON, D. B.. Putative environmental-endocrine disruptors and obesity: a review. *Current Opinion in Endocrinology, Diabetes & Obesity* 15, 403–408, 2008.
7. FIERRO, V.; TORNE-FERNANDEZ, V.; CELZARD, A.. Kraft lignin as a precursor for microporous activated carbons prepared by impregnation with ortho-phosphoric acid: Synthesis and textural characterisation. *Microporous and Mesoporous Materials* 92, p. 243–250, 2006.
8. HO, Y.S.; MCKAY, G.. A kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith. *Resources, Conservation and Recycling* 25, p. 171-193, 1999a.
9. HO, Y.S.; MCKAY, G.. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry* 34, p. 451-465, 1999b.
10. NAMASAVAYAM, C.; SANDEETHA, D.; GUNASEKARAN, R., Removal de anions, Heavy metals, organics and dyes from water by adsorption onto a new activated carbon from Jatropha Husk, an agro-industrial solid waste. *Trans IChemE, Part B, Process Safety and Environmental Protection*, 85(B2): 181, 2007.
11. OZACAR, M; SENGIL, I.A.. A kinetic study of metal complex dye sorption onto pine sawdust. *Process Biochemistry* 40, p. 565-572, 2005.
12. SHATALOV, V.; BREIVIK, K.; BERG, T; DUTCHAK, S.; PACYNA, J.. Persistent organicpollutants, Ch. 8, EMEP Assessment Part I European Perspective. In: Lövblad, , 2004
13. TAHAR, A.; CHOUBERT, J.; COQUERY, M.. Xenobiotics removal by adsorption in the context of tertiary treatment: a mini review. *Environmental Science and Pollution Research* 20, 5085-5095, 2013.