

II-215 - CARACTERIZAÇÃO DO BIOCARVÃO DE AÇAÍ PRODUZIDO EM GAZEIFICADOR E ESTUDO DE ADSORTIVO COM CORANTE TÊXTIL MODELO

Luciana de Kassia Arruda da Silva

Possui ensino médio / segundo grau pelo Colegio e curso Radier (2009). Graduação em Engenharia Química pela UFPE (2019). Tem experiência na área de Engenharia Química.

Thiago Sabino Pessoa

Possui graduação em ENGENHARIA QUÍMICA pela Universidade Federal de Pernambuco (2008). Mestrado em Engenharia Química pela UFPE (2019). Foi engenheiro trainee da CONCREMAT ENGENHARIA LTDA (2009 a 2010). Supervisor de processo de produção de cerveja na AMBEV (2010 a 2011). Professor do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Pernambuco (2011 atual).

Jorge Vinícius Fernandes Lima Cavalcanti

Possui graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal de Pernambuco (2005), Mestrado (2008) e Doutorado (2012) em Engenharia Química pela Universidade Federal de Pernambuco. Atualmente é Professor Adjunto do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco

Emerson Freitas Jaguaribe

Possui graduação em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal da Paraíba(1970), graduação em Licenciatura Em Matemática pela Universidade Federal da Paraíba(1970), mestrado em Engenharia Mecânica pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro(1972), doutorado em Doctorat Détat pela Université Paul Cézanne Aix Marseille III(1978), pós-doutorado pela University of Michigan(1982), pós-doutorado pela Yokohama National University(1986) e pós-doutorado pela Ecole Des Mines de Nancy(1991). Atualmente é professor titular da Universidade Federal da Paraíba.

Mauricio Alves da Motta Sobrinho ⁽¹⁾

Engenheiro Químico pela Universidade Católica de Pernambuco (Unicap); Doutorado em Engenharia de Processos pelo Institut National Polytechnique de Lorraine (França); Professor Associado da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE). Pesquisador 1D CNPq.

Endereço⁽¹⁾: Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Av. Prof. Moraes Rego, 1235, Recife, PE, Brasil, CEP: 50670-901

RESUMO

O setor têxtil é um dos que mais consome água no seu processo produtivo. Estima-se que de toda poluição da água causada pelas indústrias, cerca de 17 a 20% é fruto das indústrias têxteis. Para processar 1 tonelada de tecido são utilizados aproximadamente 1.000 m³ de água. Esse trabalho teve como objetivo avaliar a remoção do corante Azul de Metileno utilizando o carvão ativado quimicamente, produzido a partir de caroços de açaí, como adsorvente, e determinar os seus parâmetros cinéticos. O biocarvão foi obtido a partir da incineração dos caroços de açaí em um gaseificador a gás natural. Para a realização deste trabalho primeiro foi feita a caracterização do adsorvente. Em seguida foi feito o teste de adsorção inicial onde foi determinado que a massa ideal para realizar os experimentos era de 0,03 g. Em seguida foram avaliados os parâmetros cinéticos, tanto do carvão ativado como do não ativado. O modelo que mais se ajustou aos dados experimentais no estudo cinético foi o modelo pseudo-segunda ordem para os dois carvões utilizados. A capacidade de adsorção do biocarvão ativado foi de 158,32 mg.g⁻¹ e a constante de velocidade igual 1,09x10⁻¹g.mg⁻¹.min⁻¹

PALAVRAS-CHAVE: Efluente Têxtil, Adsorção, Carvão, Caroco Açaí.

INTRODUÇÃO

O açaí é um fruto que vem sendo bastante consumido nos últimos anos pelas suas propriedades nutricionais e funcionais. Além das consequências positivas derivadas da expansão da produção, como o desenvolvimento de APLs, crescimento da renda e empregos, houveram também aspectos negativos como o descarte dos resíduos no meio ambiente. Este último ocorre devido à uma má gestão dos mesmos. O principal rejeito desse fruto é o caroço, que corresponde a cerca de 85% do seu peso total (COSTA, 2014).

Por ser um material rico em carbono, mais de 48% de sua composição (PEREIRA, 2013), o caroço do açaí pode ser utilizado na produção de biossorvente (biocarvões), com a finalidade de remover, por exemplo, corantes de águas contaminadas. Esta aplicação é bastante relevante, visto que no Brasil, segundo a Associação Brasileira de Indústrias Têxteis (ABIT, 2017), estão presentes cerca de 29 mil indústrias formais desse tipo, sendo esse um dos setores que mais consomem água no seu processo produtivo. Um dos componentes do efluente final é o corante, uma substância difícil de ser degradada, visto que é formado por uma complexa estrutura. Alia-se à esta característica o fato de ser resistente à luz, à temperatura e aos oxidantes convencionais (BHARATHI; RAMESH, 2013).

A adsorção é um dos processos utilizados para remover esse tipo de poluente, porém tem como desvantagem o custo do seu principal insumo, o carvão. Daí, surge a necessidade de procurar alternativas menos onerosas e sustentáveis para retirar esse poluente das águas.

Nesse contexto, pode-se inferir que a aplicação do caroço de açaí como adsorvente é uma alternativa para a sua destinação final, sendo assim uma via de grande relevância para minimizar os impactos ambientais negativos tanto na produção do fruto como no descarte do efluente têxtil. Ressalta-se ainda a redução da poluição causada pelos corantes e o reuso do efluente, obtida com o uso do adsorvente de baixo custo obtido.

Diversas pesquisas já foram feitas utilizando diferentes resíduos, obtendo resultados significativos na remoção dos corantes. Dentre os resíduos utilizados, pode-se destacar a casca de tamarindo (CUNHA; LOPES; BARROSO, 2017), de laranja (BARNARDINO et al., 2016), de maçã (ENNIYA; JOURANI, 2017), entre outros.

A produção de carvão ativado se dá de forma simples, basta carbonizar a matéria prima rica em carbono e, em seguida, realizar a ativação (YANG, 2003). O objetivo da carbonização é eliminar os componentes voláteis, para que isso ocorra, aquece-se a matéria prima à uma temperatura entre 400 e 500 °C. Já a ativação tem o objetivo de criar mais poros no material resultando em um carvão com uma porosidade e área superficial maior (YANG, 2003).

A ativação pode ser física ou química. Na ativação física é feita uma gaseificação parcial a 800 - 1000 °C na qual o material carbonizado é oxidado com dióxido de carbono e vapor ou etapa garante que os poros se desenvolvam de modo uniforme ao longo do carvão (YANG, 2003).

Na ativação química, primeiro recobre-se a matéria prima com ácido fosfórico, hidróxido de potássio ou cloreto de zinco os quais se classificam como agentes desidratantes (SCHIMMEL, 2008). Em seguida é feita a carbonização a 500 - 900 °C. Para remover o reagente que ainda resta no material, utiliza-se ácido ou faz-se a lavagem do carvão com água (YANG, 2003).

Este trabalho tem por objetivo estudar o uso do carvão de açaí para adsorção do corante azul de metileno (AM). Para tanto, serão avaliadas as características do biocarvão, realizado o estudo de massa e pH, além de se determinar os parâmetros cinéticos dos modelos de adsorção.

MATERIAIS E MÉTODOS

PRODUÇÃO DO BIOCARVÃO

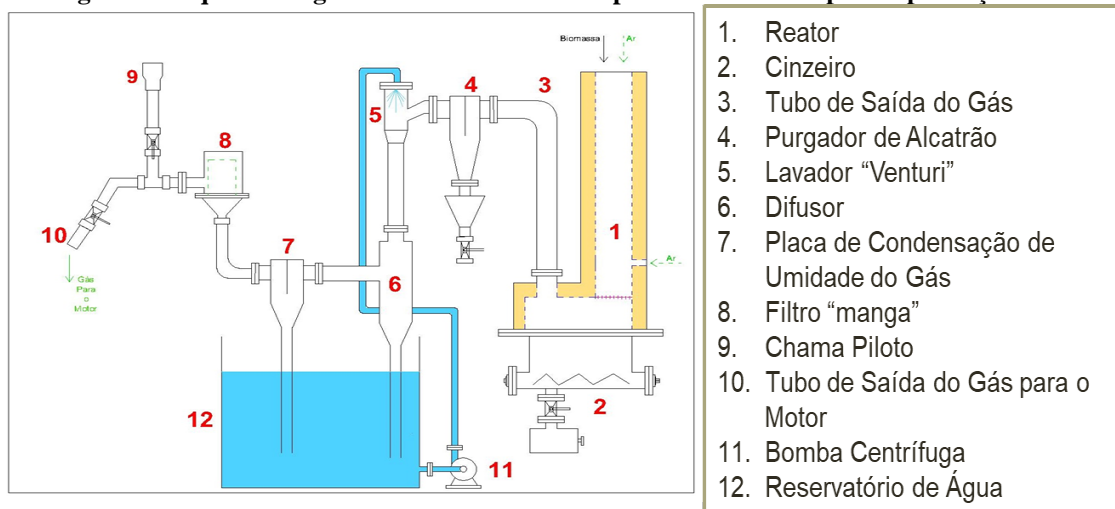
O biocarvão utilizado no experimento foi obtido a partir do caroço do açaí em um gaseificador a gás natural (Figura 1). O resíduo do açaí foi coletado no município de Belém (PA) e o gaseificador encontra-se instalado no Laboratório de Carvão Ativado da UFPB (João Pessoa - PB). O primeiro passo para a produção do carvão foi secar a matéria-prima ao sol por 4 dias. Em seguida, o material foi introduzido no gaseificador de leito

fixo, co-corrente com acendedor a gás, o qual possui topo aberto para alimentação. A massa de material adicionado desce pela ação da gravidade enquanto o material vai sendo gaseificado. O rendimento do processo foi igual a 9,1%, ou seja para cada quilo que caroço foram produzidos 91 g de carvão.

ATIVAÇÃO DO BIOCARVÃO

Inicialmente foi feita uma mistura do biocarvão com hidróxido de sódio, com 99% de pureza. Em seguida o material foi colocado em uma mufla onde foi gradativamente aquecido até 400°C permanecendo nesta temperatura por 1 hora. Após esse tempo passou novamente por um aumento gradativo de temperatura até atingir a temperatura final de 700°C na qual permaneceu por mais uma hora. Após resfriado, o material foi lavado com água destilada e a solução foi mantida sob agitação de 210 rpm em uma mesa agitadora (marca Quimis, modelo Q225M) por 20 minutos e filtrada logo em seguida. O material retido no papel de filtro foi seco em estufa à uma temperatura de 105°C durante 12 horas. Obtendo-se, então, o biocarvão ativado quimicamente. Para garantir uma uniformidade da granulometria do biocarvão após ser seco na estufa ele foi passado em uma peneira (marca Telatest) de 100 Mesh.

Figura 1: Esquema do gaseificador com seus componentes utilizado para a produção do carvão



Fonte: SILVA (2017)

CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

Para caracterizar o adsorvente foram realizados os ensaios BET, Microscopia eletrônica de varredura, Espectroscopia na região do infravermelho e Ponto de carga zero.

ESTUDO DE MASSA DO ADSORVENTE

Foi preparada uma solução do corante AM de concentração igual a 50 mg.L⁻¹. Colocou-se 25 mL dessa solução em 4 erlenmeyers os quais continham 0,03; 0,05; 0,07 e 0,1 g do adsorvente. A mistura foi mantida, durante 1 h, sob agitação de 300 rpm em uma mesa agitadora (marca Quimis, modelo Q225M). Após esse tempo cada amostra foi filtrada e utilizando um espectrofotômetro UV-visível a concentração final do corante ainda presente em cada amostra foi determinada. O estudo foi realizado em triplicata.

ESTUDO CINÉTICO

Foi preparada uma solução do corante com concentração de 50 mg.L⁻¹. Um volume de 25 mL dessa solução foi transferido para os erlenmeyers de 25 mL com 0,03 g do adsorvente não ativado e 0,03 g do adsorvente ativado cada. A solução foi mantida sob agitação de 300 rpm em uma mesa agitadora (marca Quimis, modelo Q225M) por intervalos diferentes de tempo. Os tempos de análise foram 5; 10; 20; 30; 40; 60; 90 e 120 minutos. Após o tempo determinado para cada amostra, elas foram filtradas e com auxílio de um espectrofotômetro quantificadas. Para determinação da etapa controladora da adsorção em estudo os dados experimentais foram ajustados aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem através de uma regressão não-linear e os parâmetros $q_{máx}$, K_1 e K_2 foram determinados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

Ponto de Carga Zero (PCZ)

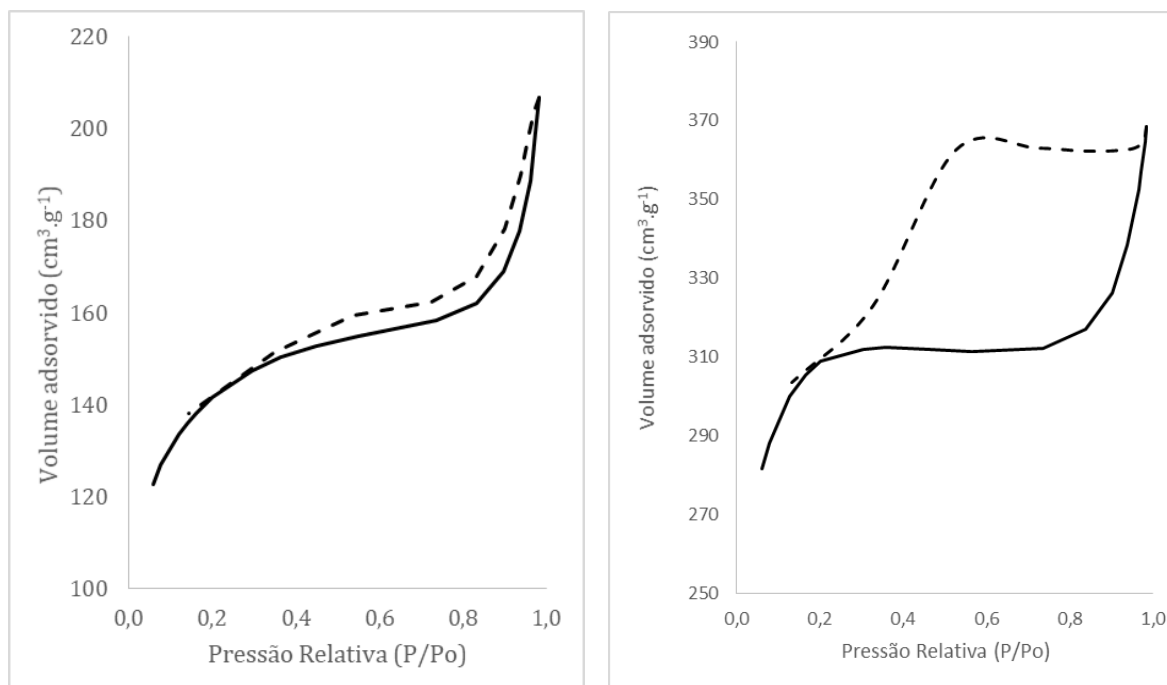
O valor encontrado para o PCZ do biocarvão ativado de açaí foi igual a 9,76. Segundo Boneto (2016), o corante AM é catiônico. Nesse caso, para aumentar a interação entre adsorvato e adsorvente pode-se ajustar o pH das soluções do corante para um valor acima do PCZ, tornando a superfície do adsorvente carregada negativamente.

Área Superficial e Volume Poroso (BET)

Através do método BET determinou-se a área superficial do adsorvente, ativado e não ativado, assim como o volume e diâmetro dos seus poros. O resultado dessa análise está apresentado na Figura 2 e na Tabela 1.

Ambas isotermas de dessorção apresentaram histerese indicando a presença de mesoporos, sendo essa característica comprovada através do diâmetro dos poros dos adsorventes. Os mesoporos têm a capacidade de acomodar grandes moléculas, como a de corantes, por exemplo. A ativação, porém, não contribuiu para aumentar a área superficial nem o volume dos poros. Esse fato, pode ter ocorrido devido a temperatura de ativação utilizada ou até mesmo devido a proporção entre o agente ativador e a massa do carvão. Foi observado um aumento do diâmetro dos poros, o que resultou em uma menor área superficial. O tratamento químico empregado na ativação também pode ter solubilizado constituintes do carvão, aumentando a sua porosidade e diminuindo a área superficial, como poderá ser observado nas imagens de microscopia eletrônica de varredura.

Figura 2 : Isotermas de adsorção e dessorção do carvão de açaí com (a) e sem (b) ativação química



De acordo com Alothman (2012), as isotermas para os dois carvões são do tipo IV, segundo IUPAC, típicas para materiais não porosos ou macroporosos.

A Histerese do carvão é do tipo H2, atribuída a materiais que são frequentemente desordenados, onde a distribuição do tamanho e forma dos poros não é bem definida e também é indicativa de contrações de gargalo. Já a histerese para o carvão ativado (Figura 7a), é do tipo H3, características de materiais que não apresentam adsorção limitante em P/P_o elevadas, o que é observado com agregados não rígidos de partículas tipo placa. A curva de dessorção da histerese de H3 contém uma inclinação associada à uma força no loop de histerese, devido ao chamado efeito de resistência à tração (Alothman, 2012).

Tabela 1: Resultado da Análise no microporosímetro para os carvões de açaí com e sem ativação química

Parâmetro	ativado	sem ativação
Área superficial BET (m ² /g)	491,92	1056,13
Volume poroso (cm ³ /g)	0,319863	0,564085
Diâmetro médio do poro (Å)	26,0092	21,3642

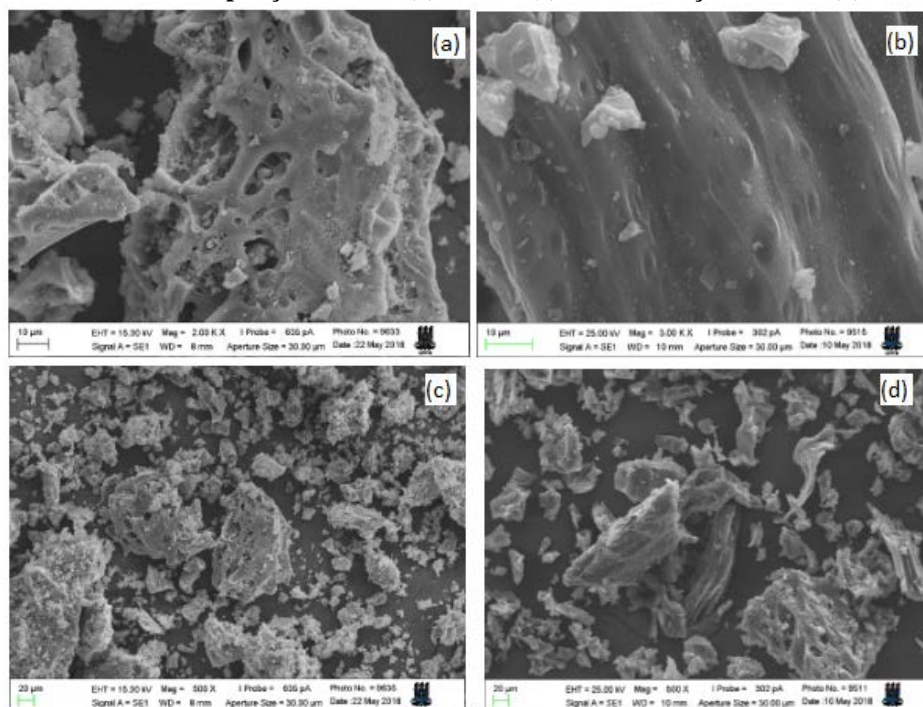
Para um melhor aproveitamento do carvão, faz-se necessário realizar outros ensaios variando a relação entre a massa de NaOH e de carvão, além da temperatura final de aquecimento. Para que, ao ser ativado seja obtida uma área superficial maior resultando em uma biocarvão capacidade de adsorção ainda maior. Como será verificado posteriormente, mesmo com uma menor área superficial, o carvão ativado apresentou maior capacidade de adsorção, possivelmente ao aumento de sítios ativos.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Através das imagens do MEV na ampliação de 2000x (Figura 3a) das amostras é possível observar uma estrutura meso e macroporosa, com formação de agregados nas superfícies maiores. Webb e Orr (1997) citam que os poros com diâmetro < 20 Å são chamados de microporos e os que possuem diâmetro > 500 Å são designados macroporos. Entre os dois tem-se os mesoporos.

Já as imagens com menor ampliação (Figura 3c) das amostras permitem inferir sobre a grande variabilidade do tamanho das partículas, parâmetro que influenciará na área superficial e, conseqüentemente, na capacidade de adsorção deste material.

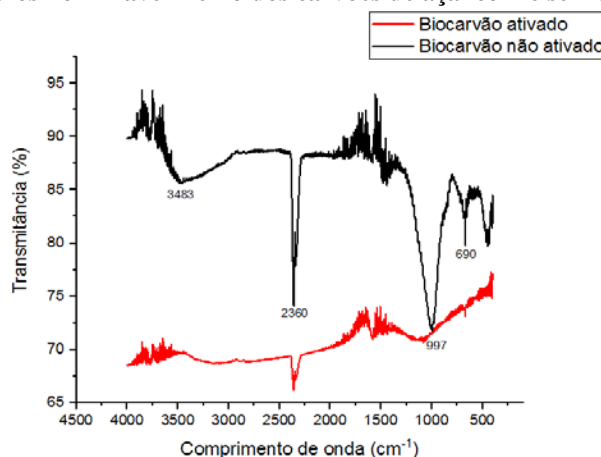
Figura 3: Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do carvão de açaí ativado quimicamente com ampliação e 2000x (a) e 500 x (c) e sem ativação a 3000x (b) e 500x(d)



Espectroscopia na região do infravermelho

Analisando o espectro de infravermelho (Figura 4) do biocarvão de açaí percebe-se que ocorreram algumas mudanças estruturais após a ativação.

Figura 4: Espectros no infravermelho dos carvões de açaí com e sem ativação química



O carvão não ativado apresentou sinais em 3483 cm^{-1} representando estiramento do grupo OH que foi perdido após a ativação. De acordo com ZHONG *et al.* (2012) *apud* SILVA (2015) a presença do pico em 2360 cm^{-1} pode ser devido a presença de material lignocelulósico o qual ainda continuou presente no carvão após a ativação. Em 997 cm^{-1} o pico observado representa dobramentos fora do plano do grupo alceno que foi perdido durante a ativação. Foi observado também uma banda em 690 que desapareceu após a ativação e podem ser atribuídas a dobramentos fora do plano de aromáticos.

ESTUDO DE MASSA DO ADSORVENTE

Foi obtida uma maior remoção do corante, bem como uma maior capacidade adsorptiva do material quando foi utilizado 0,03 g do bioissorvente. Dessa forma, na etapa seguinte do trabalho foi utilizado 0,03 g do bioissorvente.

CINÉTICA DE ADSORÇÃO

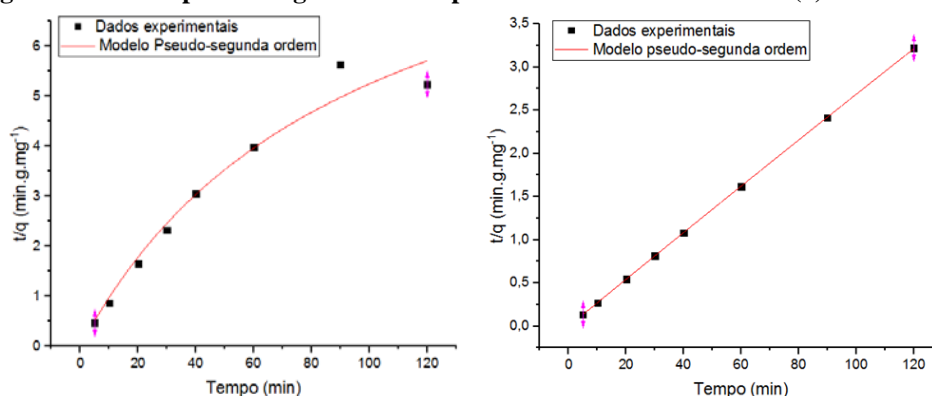
Mesmo tendo sua área superficial diminuída, o carvão após ativação apresentou uma melhor eficiência na remoção do AM, além disso a sua capacidade de adsorção também aumentou. O resultado está de acordo com o esperado, visto que poros com diâmetros maiores acomodam um número maior de moléculas do que aqueles de menor diâmetro, os quais podem ainda apresentar problemas difusionais. Em relação aos modelos estudados o que mais se adequou aos dados experimentais foi o de pseudo-segunda ordem (Figura 4).

A linearização foi feita e em seguida os pontos experimentais foram ajustados aos pontos teóricos do modelo. O resultado está apresentado na Figura 4 e os parâmetros cinéticos apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Parâmetros da cinética de adsorção.

Biocarvão	R ²	q _e (mg.g ⁻¹)	K ₁ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)
Não ativado	0,97	10,19	0,00104
Ativado	0,99	158,32	1,09x10 ⁻⁶

Figura 4: Modelo pseudo-segunda ordem para o biocarvão não-ativado (a) e ativado (b).



CONCLUSÕES

O modelo cinético que mais se ajustou aos dados experimentais, tanto para o biocarvão ativado como para o não ativado, foi o modelo pseudo-segunda ordem. O biocarvão que apresentou uma maior eficiência de remoção do corante foi o ativado atingindo uma remoção de 82,92%, já o biocarvão não ativado conseguiu remover 50,98% do corante presente na solução. Em relação a capacidade adsorptiva, de acordo com o modelo, a do biocarvão ativado foi de 158,32 mg.g-1, enquanto a do não ativado foi de 10,19 mg.g-1.

De uma forma geral, os parâmetros encontrados durante o presente estudo mostraram que o biocarvão do caroço de açaí possui um bom potencial na remoção do corante AM principalmente quando ativado. Contudo, é necessário um estudo mais detalhado para verificar sua eficiência frente a remoção de outros corantes, bem como de suas características superficiais, para, então, avaliar a possibilidade de um futuro uso em tratamento de efluentes têxteis.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Abit têxtil e confecção, 2017. Disponível em <<http://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>> Acesso em 12 de mar. 2018.
2. ALOTHMAN, Z.A. A review: fundamental aspects of silicate mesoporous materials. *Materials*. v. 5, n. 12, p. 2874-2902. 2012.
3. BARNARDINO, E. R.; PEIXOTO, A. M.; BUMBA, M. A. C.; OI, R. K. Avaliação e aplicação da biomassa de casca de laranja na bioadsorção de um corante: Uma alternativa sustentável. XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Fortaleza, CE. 2016.
4. BHARATHI, K. S.; RAMESH, S. T. Removal of dyes using agricultural waste as low-cost adsorbents: a review. *Applied Water Science*, v.3, n. 4, p. 773-790, 2013.
5. BONETO, L. R. Estudo da adsorção do corante azul de metileno por um resíduo sólido na indústria do suco de maçã. Dissertação de mestrado. Caxias do Sul, RS: UCS, 2016.
6. COSTA, L. S. Utilização de caroço de açaí como leito filtrante no tratamento de água de abastecimento e residuária. Dissertação de mestrado. Belém, PA: UFPA, 2014.
7. CUNHA, J. A. D.; LOPES, L. R.; BARROSO, R. N. Estudo da adsorção do corante azul de metileno utilizando a casca de tamarindo como bioadsorvente. *Revista Perquirere*, v. 14, p. 194-206, 2017.
8. ENNIYA, I.; JOURANI, A. Study of methylene blue removal by a biosorbent prepared with apple peels. *Journal of Materials and Environmental Sciences*. v. 8, n. 12, p. 4573-4581, 2017.
9. PEREIRA, E. N. Carvão do caroço de açaí (*Euterpe oleracea*) ativado quimicamente com hidróxido de sódio (NaOH) e sua eficiência no tratamento de água para consumo. Prêmio Jovem Cientista 2013. Moju, PA. 2013.
10. SCHIMMEL, D. 99f. 2008. Adsorção dos corantes reativos azul 5g e azul turquesa qg em carvão ativado comercial. Dissertação de Mestrado. Toledo, PR: Unioeste, 2008.
11. SILVA, E. C. 153f. 2015. Remoção de azo-corantes de efluente aquoso modelo por adsorção em carvão ativado. Tese de Doutorado. Recife, PE: UFPE, 2015.

12. SILVA, F.S. Efeito dos tamanhos padronizados de retalhos de madeira na melhoria do funcionamento de um gaseificador de biomassa. Dissertação de Mestrado. PPG em Engenharia Mecânica da UFPB. João Pessoa, PB. 54f. 2017.
13. WEBB, P. A., ORR, C. Analytical methods in fine particle technology. Norcross: Micromeritics Instrument Corp., 1997
14. YANG, R.T. Adsorbents: fundamentals and applications. New Jersey: Wiley-Interscience, 2003. 410p.