



PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÕES ATIVADOS A PARTIR DOS CAROÇOS DE AÇAÍ (*EUTERPE OLERACEA*) E DA TORTA DAS AMENDOAS DE INAJÁ (*MAXIMILIANA MARIPIA*) PARA REMOÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO EM MEIO AQUOSO.

I. R. Barbosa¹; P. R. C. Couceiro¹

1-Departamento de Química – Universidade Federal do Amazonas
Setor Norte do Campus Universitário Sen. Arthur Virgílio Filho
Av. Rodrigo Otávio, 6.200 – Coroado, CEP: 69077-000. Manaus - Amazonas - Brasil
Telefone/FAX: (92) 3305-2874 –Email: isadora.ribeiro22@gmail.com

RESUMO: Carvões ativados são os materiais mais utilizados para remoção de contaminantes ambientais. Os materiais de alto teor de carbono podem servir de matéria-prima para sua obtenção. Nesse trabalho foram preparados carvões ativados utilizando materiais da região amazônica, como os caroços de açaí (*Euterpe oleracea*) e a torta das amêndoas de inajá (*Maximiliana maripa*), a partir da impregnação de $ZnCl_2$ na proporção 1:1 m/m. O material foi caracterizado por técnicas de espectroscopia no infravermelho e análise termogravimétrica. Para fins de comparação foi utilizado o carvão comercial Merck. Os carvões obtidos apresentaram semelhanças de grupos funcionais e de estabilidade térmica em comparação com o carvão Merck. No estudo de adsorção, o carvão comercial se ajustou melhor ao modelo de Freundlich, com coeficiente de correlação de $R > 0,9889$ e os carvões obtidos a partir dos caroços de açaí e dos resíduos das amêndoas de inajá se adequaram melhor ao modelo de Langmuir, com coeficientes de correlação de $R > 0,9664$ e $R > 0,9282$, respectivamente. Esses resultados mostraram que os carvões do açaí e inajá são favoráveis ao processo de adsorção.

PALAVRAS-CHAVE: carvão ativado; azul de metileno, adsorção, açaí (*Euterpe oleracea*); inajá (*Maximiliana maripa*)

ABSTRACT: Activated carbons are the most widely used materials for removal of environmental contaminants. They can be prepared from any material with high carbon content. In this work, activated carbons were prepared using raw materials from the Amazon region, such as açaí (*Euterpe oleracea*) pits and kernels inajá (*Maximiliana maripa*) almonds residues by the impregnation of $ZnCl_2$ (1:1). The material was characterized by infrared spectroscopy and thermogravimetric analysis. For comparison purposes, Merck commercial coal was used. Coals obtained showed similar functional groups and thermal stability compared to the Merck coal. In the adsorption study, the commercial coal adjusted better to the Freundlich adsorption isotherm model with a correlation coefficient, $R > 0,9889$, and coal obtained from the açaí pits and inajá almonds residues were best suited to the Langmuir adsorption isotherm model, with correlation coefficients of $R > 0,9664$ and $R > 0,9282$, respectively. These results showed that the coals are favorable to the adsorption process.

KEYWORDS: activated carbon, methylene blue, adsorption açaí (*Euterpe oleracea*); inajá (*Maximiliana maripa*)



1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a preocupação com o meio ambiente vem crescendo significativamente devido ao elevado número de contaminantes em efluentes ambientais (Couto, 2009). Uma das alternativas para a remoção de contaminantes em meio aquoso é a utilização de carvões ativados mediante processo de adsorção, pois possui propriedades como elevada área superficial, porosidade desenvolvida e química de superfície (Castro *et al.*, 2009).

Os carvões ativados são materiais carbonosos e porosos que possuem uma forma microcristalina, não grafítica (Claudino, 2003). Os materiais com alto teor de carbono e baixo teor de inorgânicos podem ser utilizados na preparação dos carvões ativados (Paulize, 2009; Oliveira *et al.*, 2008). Eles podem ser preparados em duas etapas: (i) pirólise ou carbonização que consiste em aquecer o material a elevadas temperaturas, sob atmosfera inerte; (ii) ativação que consiste em submeter o material pirolisado a reações secundárias, visando o aumento da área superficial e porosidade. A ativação pode ser física que consiste na gaseificação do material previamente carbonizado, pela oxidação de vapores de água ou CO₂ na faixa de temperatura de 800 a 1000 °C ou química que consiste em submeter o material a agentes desidratantes, como ácidos, bases ou cloretos, antes da carbonização.

A floresta Amazônica é uma imensa fonte de materiais com alto teor de carbono, pois os produtos obtidos do extrativismo têm gerado grande quantidade de resíduos sem aproveitamento racional. No caso dos frutos do açaizeiro (*Euterpe oleracea*), a polpa é aproveitada na produção de suco e os caroços são descartados, o que corresponde a 80 % de massa do fruto (Silva *et al.* 2004). E as amêndoas de inajá (*Maximilliana maripa*) são utilizadas, principalmente, para a obtenção de óleo para produção de biodiesel gerando 35 % de torta como resíduo (Mota, 2007).

Assim sendo, esses resíduos foram utilizados como matérias-primas para a preparação de carvões ativados com ZnCl₂. Esses carvões foram caracterizados por técnicas de espectroscopia no infravermelho e termogravimetria.

As suas capacidades de adsorção foram investigadas com o corante de azul de metileno. Os dados de adsorção foram ajustados aos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. PREPARAÇÃO

Cada amostra de carvão ativado foi preparada pela mistura de material carbonáceo (caroços de açaí triturado e seco; torta das amêndoas desagregada e seca) com ZnCl₂ na proporção 1:1 m/m, sob agitação a 80 °C por 2 horas. A mistura foi aquecida a 400 °C sob atmosfera inerte por 3 horas, e depois submetida a sucessivas lavagens com HCl 50 % para a remoção do excesso de ZnCl₂. Esse material foi seco em estufa a 60°C por 24 h.

Para efeito de comparação foi utilizada amostra de carvão ativado comercial (MERCK, pureza 99,9 %).

2.2. CARACTERIZAÇÃO

Os espectros no infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro Nicolet IR-200, na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹, com 32 varreduras e resolução de 2 cm⁻¹. Cada amostra foi misturada com KBr na proporção 1:100 e prensada em disco.

As curvas termogravimétrica foram obtidas em um termoanalisadora Shimadzu DTG-60H, utilizando aproximadamente 10 mg de amostra, aquecidas faixa de 25 a 800 °C, a 10 °C min⁻¹ sob fluxo de N₂ a 50 mL min⁻¹.

2.3. ADSORÇÃO DO AZUL DE METILENO

O teste da capacidade de adsorção da amostra foi realizado com cerca 10 mg de carvão em contato com uma solução de 25,0 mL de azul de metileno (C₁₆H₁₈ClN₃.3H₂O), na concentração de 1 mg L⁻¹, por 10 min, sem agitação. Em seguida, a mistura foi filtrada e uma alíquota do filtrado foi transferida para cubeta de quartzo e determinada a absorbância a 664 nm em um espectrofotômetro UV-VisBiospectro, modelo SP-22. Repetiu-se o procedimento para as soluções de azul de metileno de concentrações de 2, 3, 4, 5, 6,



8 e 10 mg L⁻¹. Os testes foram conduzidos em duplicatas.

A quantidade de material adsorvido, q_e (mg g⁻¹), foi calculada utilizando a equação 1:

$$q_e = \frac{(C_i - C_e) \times V}{m_{a1}} \quad (1)$$

Onde q_e é a quantidade adsorvida na fase sólida (mg_{a1}g_{a2}⁻¹; sendo a1 – adsorbato e a2 – adsorbente); C_i é a concentração inicial do adsorbato; C_e é a concentração do adsorbato no equilíbrio na fase líquida (mg L⁻¹); V é o volume (L) da solução em contato com o adsorbente e m_{a1} é a massa do adsorbente em contato com a solução (g). Os dados de adsorção foram ajustados aos modelos de isotermas de Langmuir (equação 2),

$$q_e = \frac{K_L q_0 C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

e Freundlich (equação 3)

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

onde q_0 é a quantidade máxima (mg_{a1}g_{a2}⁻¹), K_L é a constante de Langmuir (L mg⁻¹), K_F é a constante de Freundlich representa a capacidade de adsorção (mg_{a1}g_{a2}⁻¹) ao passo que n representa a intensidade do processo de adsorção.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os espectros no infravermelho dos carvões ativados (CA) Açai, Inajá e Merck, são apresentados na Figura 1.

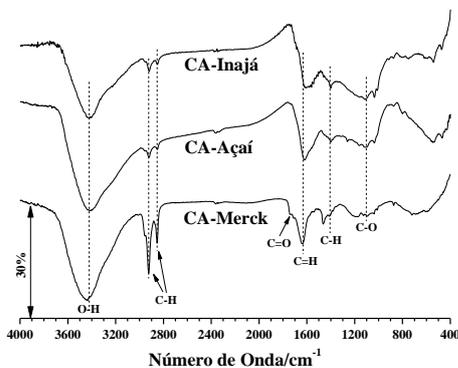


Figura 1. Espectros de infravermelho das amostras de CA-Açai, -Inajá e -Merck.

Os espectros mostraram uma banda larga em 3420 cm⁻¹, correspondente à deformação axial de O-H. As absorções na região de 2923 e 2853 cm⁻¹ são típicas de vibrações de ligações C-H de metila e metileno. A banda em 1745 cm⁻¹ (mais destacada na amostra de CA-Merck) é de vibração de C=O de carbonila de grupos estéres, anidrido e lactona. A banda de 1632 cm⁻¹ é atribuída ao estiramento de ligação C=C de grupos aromáticos, e as bandas em 1404 e 1104 são correspondentes às ligações C-H e C-O de alcoóis e éteres, respectivamente (Pereira, 2010).

As curvas termogravimétricas das amostras de CA-Açai, -Inajá e -Merck são mostradas na Figura 2. Elas apresentam padrão gráfico virtualmente semelhante com dois eventos térmicos.

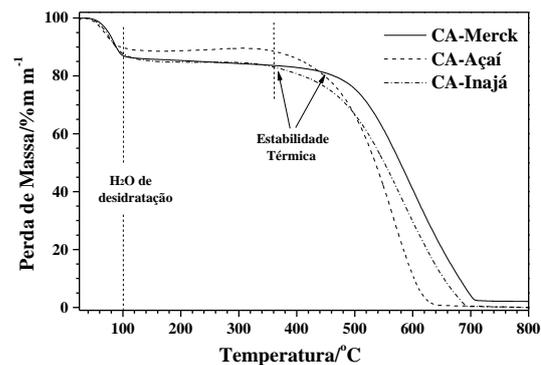


Figura 2. Curvas termogravimétricas das amostras de CA-Açai, -Inajá e -Merck.

A 100 °C ocorre da perda de água de hidratação com variação entre 11,3 a 14,4 %. Os CA-Açai e -Inajá mostraram certa similaridade na estabilidade térmica, pois ambos perdem massa próxima de 360 °C, exceto para CA-Merck, que apresenta maior estabilidade, em torno de 450 °C. Em todas as amostras ocorre perda de massa superior a 80%, proveniente dos compostos orgânicos voláteis presentes nos carvões. Os teores de cinzas foram crescentes na seguinte ordem: CA-Açai (0,2 %) < CA-Inajá (2,5 %) < CA-Merck (4,3 %).

O estudo adsorção do azul de metileno adsorvido as amostras CA-Açai, -Inajá e -Merck, de fácil acompanhamento devido à descoloração de sua solução que apresenta cor azul intensa. E as Figuras 3, 4 e 5 mostram os dados experimentais e as curvas dos ajustes para os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich para as amostras CA-Merck, -Açai e -Inajá, respectivamente.



As isothermas obtidas apresentam forma convexa que segundo Cussler (1997), esse tipo de isoterma é favorável ao processo de adsorção, pois se podem obter grandes quantidades adsorvidas em baixas concentrações de adsorbato.

Os parâmetros obtidos dos ajustes de isothermas tanto de Langmuir e Freundlich forneceram os quantidades máximas de massas de azul de metileno adsorvido no equilíbrio, bem como a concentração da solução no equilíbrio (Tabela 1).

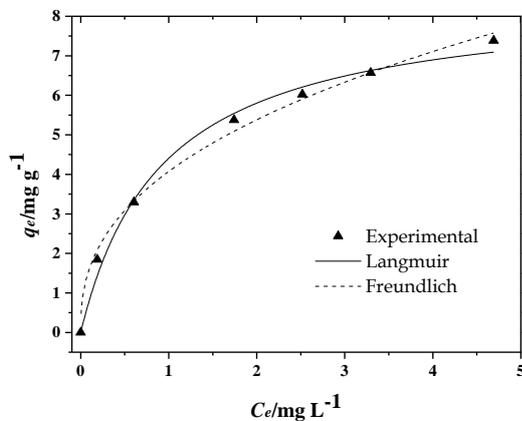


Figura 3. Dados experimentais e as curvas dos ajustes para os modelos de isothermas de Langmuir e Freundlich para as amostras CA-Merck.

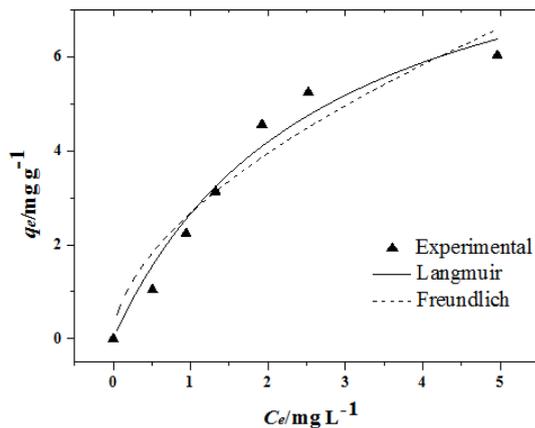


Figura 4. Dados experimentais e as curvas dos ajustes para os modelos de isothermas de Langmuir e Freundlich para as amostras CA-Açaí.

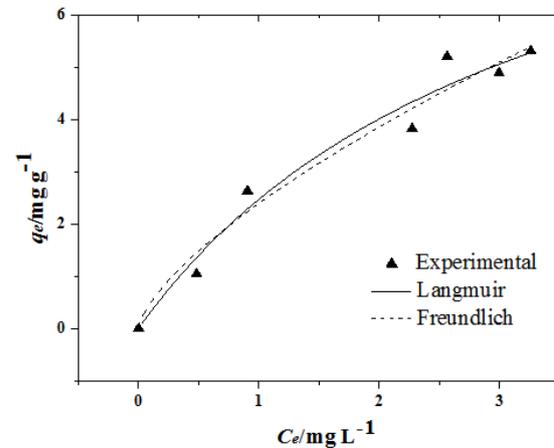


Figura 5. Dados experimentais e as curvas dos ajustes para os modelos de isothermas de Langmuir e Freundlich para as amostras CA-Inajá.

Na Tabela 1 observa-se que o modelo de Freundlich é o mais adequado para processo de adsorção do azul de metileno pelo CA-Merck, pois apresentou uma correlação maior comparada com correlação para Langmuir. O modelo de Freundlich descreve que o processo de adsorção em múltiplas camadas, considerando o sólido heterogêneo e a distribuição de exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, além de não prevê a saturação da superfície (BALDISSARELLI, 2006).

Ainda observando a Tabela 1 e usando como critério o coeficiente de correlação, as amostras dos CA-Açaí e -Inajá apresentaram processo de adsorção do azul de metileno compatível com o modelo de Langmuir. Este modelo considera a homogeneidade do sólido e um número finito de sítios de adsorção possuindo a mesma energia, nos quais cada sítio de adsorção tem a capacidade de adsorver apenas uma molécula e não existindo interações entre as moléculas adsorvidas (FERNANDES, 2008).



Tabela 1. Ajuste dos dados experimentais aos modelos de Langmuir e Freundlich.

AMOSTRA	Langmuir			Freundlich		
	$q_0/\text{mg g}^{-1}$	$K_L/\text{mg}^{-1} \text{ L}$	R	n	$K_F/\text{mg g}^{-1}$	R
CA-Merck	8,49	1,07	0,9821	0,402	4,074	0,9889
CA-Açaí	9,84	0,370	0,9341	0,563	2,67	0,8556
CA-Inajá	10,64	0,3023	0,9282	0,688	2,39	0,9190

4. CONCLUSÕES

As características físicas e químicas dos carvões apresentam características semelhantes ao do carvão comercial.

O estudo da capacidade de adsorção dos carvões mostrou que eles são favoráveis ao processo de adsorção, sendo que o carvão Merck ajustou-se ao modelo de Freundlich e que ambos os carvões obtidos a partir da matéria-prima regional (Açaí e Inajá) adequaram-se melhor ao modelo de Langmuir.

Os carvões obtidos utilizando como matéria-prima os caroços despulpados de açaí e a torta das amêndoas de inajá mostraram ser bons precursores para a obtenção de carvões ativados devido a certas semelhanças físicas e químicas com o carvão comercial Merck, entretanto há necessidade de maior investigação dos processos de adsorção dessas amostras.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq e a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Amazonas – FAPEAM pelo apoio financeiro.

6. REFERÊNCIAS

- BALDISSARELLI, V. Z.; Estudo da adsorção do corante reativo preto 5 sobre carvão ativado: caracterização do adsorvente e determinação de parâmetros cinéticos e termodinâmicos. 117 F. Dissertação de Mestrado. Universidade Regional de Blumenau, Blumenau, 2006.
- BRANDÃO, P. C.; Avaliação do uso do bagaço de cana como adsorvente para remoção de contaminantes derivados do petróleo, de efluentes. 160f. Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2006.
- CASTRO, C.S.; GUEREIRO, M.C.; OLIVEIRA, L.C.A.; GONSALVES, M. Remoção de compostos orgânicos em água empregando carvão ativado impregnado com óxido de ferro: ação combinada de adsorção e oxidação em presença de H_2O_2 . Química Nova, v. 32, n. 32, p. 1561-1565, 2009.
- CLAUDINO, A.; Preparação de carvão ativado a partir da turfa e sua utilização na remoção de poluentes. 101f. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.
- COUTO, G.M.; Utilização da serragem de eucalyptus sp. na preparação de carvões ativados. 106f. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Lavras, Lavras-MG, 2009.
- CUSSLER, E. L.; Diffusion: mass transfer in fluid systems. 2th. Ed., Cambridge: New York, P. 580, 1997.
- FERNANDES, F. L.; Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com ZnCl_2 e fisicamente com vapor d'água: produção, caracterização, modificações químicas e aplicação na adsorção de íon cloreto. 116f. Tese de Doutorado. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.
- MOTA, R. V. FRANÇA, L. F.; Estudo das Características da Ucuuba (*Virola Surinamensis*) e do Inajá (*Maximiliana Regia*) com Vistas à Produção de Biodiesel. Revista Científica da UFPA; v. 06, nº 01, 2007.



- NUNES, D. L., Preparação de carvão ativado a partir de torta prensada de *Raphanussativus*. 117f. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais: Belo Horizonte, 2009.
- PAULIZE, H. R., MÁRIO, C. G.; ELIANE, C. R.; MARAÍSA, G.; Produção e caracterização de carvão ativado produzido a partir do defeito preto, verde, ardido (pva) do café. Lavras. Química Nova, v. 32, n° 5, p. 1139-1143, 2009.
- PEREIRA, E. I.; Produção de carvão ativado a partir de diferentes precursores utilizando FeCl₃ como agente ativante. 90 f. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Lavras: Lavras, 2010.
- RODRIGUES-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M.; Textural and chemical characterization of carbons microporous. Advances in Colloid and Interface Science, v. 76-77, p. 271-294, 1998.
- SILVA, I. T.; ALMEIDA, A. C.; MONTEIRO, J. H. A.; SILVA, I. M. O. S.; ROCHA, B. R. R. P.; Uso do caroço de açaí como possibilidade de desenvolvimento sustentável do meio rural, da agricultura familiar e de eletrificação rural no estado do Pará. Anais do 5° Encontro Energia no Meio Rural, Campinas – SP, 2004.
- TAVARES, C. R. G.; VEIT, M. J.; COSSICHA, E. S.; COSTA, S. M. G.; GONZALES, A. M.; Isotermas de adsorção de cobre (II) sobre biomassa fungica morta. Anais do IV Encontro Brasileiro de Adsorção – EBA, Rio de Janeiro – RJ, p. 24–31, 2003.
- WIGMANS, T.; Industrial aspects of production and use of activated carbons. Carbon, 27, 13-22, 1989.