PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO DE CASCA DE PINHÃO PARA ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO.

Marlon R. Treder (BIC/FUNDAÇÃO ARAUCÁRIA), Egon S. C. de Castro (PG), Victor M. Stadler (IC), Jarem R. Garcia (PQ), Adriano G. Viana (Orientador)
e-mail: adrianogviana@gmail.com.

Departamento de Química, Universidade Estadual de Ponta Grossa/UEPG.

Área de conhecimento: 2.00.00.00-6 Ciências Biológicas, Subárea: 2.08.00.00-2 Bioquímica, 2.08.01.00-9 Química de Macromoléculas

Palavras-chave: adsorção, azul de metileno, casca do pinhão, carvão ativado, celulose.

Resumo

Neste trabalho estudou-se a capacidade adsortiva para o corante azul de metileno, do farelo da casca do pinhão, das cinzas do farelo e do carvão ativado obtido a partir das cinzas do farelo, comparado ao carvão ativado disponível comercialmente. Os adsorventes a serem testados foram caracterizados fisicoquimicamente por análises de FTIR, TG, Raio X e BET, importantes para analisar o comportamento e a eficiência de adsorção de cada adsorvente estudado. Para tanto utilizou-se 0,1 g de cada adsorvente, os quais foram mantidos em contato com soluções de diferentes concentrações de azul de metileno variando-se entre 50 e 700 mg L^{-1}, sob agitação por 1 hora. Os resultados obtidos, expressos em porcentagem de adsorção (%) e eficiência do processo de adsorção (q, mg g^{-1}), indicaram que o farelo possui uma capacidade adsortiva superior às cinzas e ao seu carvão ativado, mesmo em altas concentrações do corante.

Introdução

A utilização industrial de corantes sintéticos tem crescido vigorosamente nos últimos tempos, e com seu descarte incorreto, acaba-se gerando uma grande quantidade de efluentes contaminados, que podem representar possíveis agentes patogênicos[1]. Corantes sintéticos pertencem a uma classe de compostos orgânicos com estrutura aromática complexa, o que os tornam mais estáveis e de difícil biodegradação, como é o caso do azul de metileno, um corante catiônico da classe das fenotiazianas, amplamente utilizado em indústrias têxteis, de couro e papel[2]. Visando-se substituir o meio adsorvente mais comumente utilizado na remoção de corantes de águas superficiais, o carvão ativo[2,3], métodos utilizando-se substratos biodegradáveis como a casca do coco e do arroz, tem sido desenvolvidos e mostraram-se extremamente eficientes[6]. Baseado nisto, neste trabalho pretendeu-se estudar o farelo das cascas do pinhão (a semente do pinheiro *Araucaria angustifólia)*, as cinzas do farelo e o seu carvão ativado, como adsorventes de baixo custo para o tratamento de águas contaminadas com o corante azul de metileno.

Materiais e Métodos

Inicialmente, as cascas do pinhão obtido de fonte comercial, foram submetidas a um processo de descontaminação física visando remover qualquer resíduo indesejado. Na sequência o material foi lavado em água corrente, desidratado em estufa a 60 °C por 24 h, triturado em processador mecânico e peneirado afim de obter-se o farelo. Para a produção das cinzas 12,5 g do farelo, em cadinhos de cordierita, foram submetidos a um processo de pirólise em mufla, permanecendo a uma temperatura de 600 °C por 3 h, obtendo-se assim 8,8 g de cinzas (rendimento de 70%). Para a obtenção do carvão ativado, uma fração das cinzas foi tratada com $ZnCl_2$ (10 % m/v na proporção de 1:5) e deixada em repouso por 24 h, seguido de limpeza com água destilada e secagem em estufa. Para a remoção do agente ativante utilizou-se HCl 2 mol L^{-1} seguido por secagem na estufa. As amostras obtidas foram levadas para análise de Raio X, Infravermelho (FTIR), termogravimetria (TG) e análise de área superficial por adsorção gasosa via nitrogênio líquido (BET). Posteriormente realizaram-se os ensaios de adsorção do corante azul de metileno, para tanto utilizou-se separadamente,0,1 g de cada um dos adsorventes (farelo, cinza, carvão ativado, carvão ativo comercial), os quais foram mantidos em 25 ml de soluções de diferentes concentração do corante (50; 100; 200; 300; 400; 500; 600 e 700 mg L^{-1}) por 1 h sob agitação. Ao final do processo, as soluções foram centrifugadas para remoção dos adsorventes e o sobrenadante, contendo a solução residual de azul de metileno foram analisadas por espectroscopia no comprimento de onda específico de 665 nm, utilizando-se de uma curva analítica de azul de metileno no intervalo de sensibilidade de 1 a 10 mg L^{-1}. A quantidade de corante adsorvido nas amostras foi calculada a partir da diferença entre as concentrações inicial e final de cada solução, utilizando-se a Equação 1[2,6]:

$$q = \frac{(C_i - C)}{m} .v$$

onde, C_i é a concentração inicial do corante na solução (em mg L^{-1}), C é a concentração do corante remanescente na solução após o processo de adsorção (em mg L^{-1}), V é o volume em litros da solução e m é a massa em gramas de adsorvente utilizado. Desta forma a eficiência do processo de adsorção é expressa no termo q o qual reflete a massa de corante retida por unidade de massa de adsorvente (mg g^{-1}).

Resultados e Discussão

As análises de difração Raio X, FTIR e TG foram realizadas apenas com as amostras de farelo da casca de pinhão e de suas cinzas, enquanto as análises de BET foram realizadas com as amostras de cinzas, carvão ativado e carvão ativo comercial. Com as análises de infravermelho observou-se estiramentos próximos de 3500 cm^{-1} característica do grupamento O-H e em 2900 cm^{-1} relacionadas ao estiramento C-H que podem ser associadas à composição lignocelulósica relatados na literatura para a casca do pinhão[1,5]. Este resultado sugere que os componentes da casca do pinhão possuem grupos funcionais passíveis de serem protonados em soluções ácidas e de atuarem como sitios de adsorção para corantes de caráter catiônico. O espectro da cinza da casca do pinhão indicou apenas estiramentos na

região de 2350 cm^{-1} referentes às ligações C-C e C≡C, mostrando que o processo de pirólise foi eficiente e resultou na oxidação dos grupos funcionais presentes. Para as análises de TG verificou-se a instabilidade das amostras referente à perda de suas massas com o aumento da temperatura, sendo que a cinza apresentou uma maior estabilidade em temperaturas mais elevadas, onde foi possível observar uma grande perda de massa em aproximadamente 400 °C, provavelmente devido a saída de CO_2 que ainda estaria presente na cinza. O farelo da casca mostrou uma menor estabilidade térmica em relação a cinza, onde se observou uma grande perda de massa em 250 °C, que pode ser devido aos grupos funcionais O-H e C-H presentes e outra grande perda de massa em 450 °C, podendo estar relacionada à lignina, pois sua decomposição se inicia paralelamente à celulose, entretanto por ser uma molécula mais complexa e mais estável termicamente, degrada-se totalmente apenas em 530 °C[5,7]. Nas análises de Raio-X foi possível observar perfis característicos para a estrutura amorfa da celulose com picos de difração 2Θ em 14,8, 16,3 e 22,6° no farelo da casca de pinhão e para sílica, com picos de difração 2Θ em 21,8, 26,9 e 37,1° nas cinzas da casca do pinhão. Esses resultados sugerem que o farelo da casca de pinhão é composto por elementos orgânicos (como a celulose e a lignina) enquanto que a amostra de cinza do farelo é majoritariamente inorgânica. Os ensaios de adsorção de nitrogênio-técnica BET, mostraram que a área superficial do carvão ativado (0,17 $m^2 g^{-1}$) é menor que a da cinza (136,841 $m^2 g^{-1}$), resultado inesperado, uma vez que após o processo de ativação a área superficial deveria aumentar devido ao aumento dos volumes dos poros existentes e a formação de novos poros[3]. Baseando nisso, pode-se afirmar que provavelmente o processo de ativação do carvão não se deu de forma eficiente. A análise de BET para o carvão ativo comercial (marca dinâmica) resultou em uma elevada área superficial (493,524 $m^2 g^{-1}$), sendo que seus resultados foram utilizados apenas para fins de comparação com os outros adsorventes.

Os resultados obtidos referentes aos ensaios da capacidade adsorvente do farelo da casca de pinhão, das cinzas, do seu carvão ativado e do carvão ativado comercial, frente ao corante azul de metileno, foram dados em porcentagem e eficiência através da equação 1. Com esses resultados foi possível verificar que o farelo da casca de pinhão apresentou elevada capacidade adsortiva em todas as concentrações testadas, especialmente até a concentração de 300 mg L^{-1}, onde os valores de porcentagem de adsorção se mostraram superiores a 80%, se comparando ao carvão ativo comercial. Ainda foi possível verificar que o aumento na concentração de corante resultou em redução da taxa de adsorção, o que pode ser explicado pela possível saturação dos sítios de ligações presentes na superfície dos adsorventes, uma vez que a redução total da capacidade adsorvente para o farelo foi de 40 % entre as concentrações de 50 a 700 mg L^{-1}, enquanto que as cinzas sofreram uma redução de 75,6 % e o carvão uma redução de 85,9 %. O mesmo comportamento de saturação não foi observado para o carvão ativado comercial. Quando analisado o carvão ativado, este não se mostrou tão eficiente quando comparado aos outros adsorventes, já que como mostraram as análises de BET, este adsorvente apresentou a menor área superficial, o que poderia justificar sua maior tendência a sofrer saturação com o adsorvato. Com relação a determinação da eficiência do processo de adsorção, mediante a utilização da equação 1, podemos verificar que o farelo apresentou praticamente a mesma eficência adsortiva que o carvão ativado comercial, até a concentração de 300 mg L^{-1}, mas a partir desta concentração percebe uma maior eficiência para o carvão ativado comercial, dentro da faixa de concentração testada neste trabalho. Já as cinzas do farelo e o

seu carvão ativado, apresentaram-se muito menos eficientes em adsorver o corante azul de metileno, especialmente a partir da concentração de 200 mg L^{-1}, quando comparado ao farelo e ao carvão ativado comercial. Ainda pode-se notar que estes dois adsorventes tendem a perder a eficiência adsortiva em concentrações superiores a 400 mg L^{-1}, provavelmente como um reflexo da saturação de suas superfícies.

Conclusões

Com os resultados obtidos, pode-se afirmar que o farelo da casca de pinhão, as cinzas do farelo da casca do pinhão e o carvão ativado produzido apresentaram-se como potenciais agentes adsorventes para o corante azul de metileno. Dentre as amostras testadas, o farelo foi o que apresentou os melhores resultados quando comparado ao carvão ativado de fonte comercial. Desta forma a casca do pinhão representa um resíduo agrícola de potencial aplicação como adsorvente para o tratamento de amostras de águas contaminadas com azul de metileno.

Agradecimentos

Agradeço a Universidade Estadual de Ponta Grossa, ao C-LABMU pelas análises realizadas, e ao Laboratório LESCAM da UEPG. À Fundação Araucária pela concessão da bolsa de IC. Ao meu orientador Prof Dr Adriano G. Viana, ao meu co-orientador Egon Simão Chiquito de Castro e ao Professor Dr Éder Carlos de Souza.

Referências

[1] CARDOSO, N, F.; LIMA, E, C. *Remoção do corante azul de metileno de Efluentes Aquosos Utilizando Casca de Pinhão in Natura e carbonizada como adsorvente.* **2010.** Dissertação (mestrado em química) – Instituto de Quimica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

[2] ALFREDO, A. P. C; GONÇALVES, G. C; LOBO, V.S; MONTANHER, S.F. *Adsorção de Azul de Metileno em Casca de Batata Utilizando Sistemas em Batelada e coluna de Leito Fixo.* Revista Virtual Quimica, v. 7, n. 6, p. 1-4, 2015.

[3] BEZZON, G; LUENGO, C. A. *Avaliação de Possíveis Impactos Energéticos e Ambientais Derivados da Introdução de Novas Tecnologias para a obtenção Eficiente de Carvão Vegetal e Carvão Ativado.* **1998.** Tese (doutorado em Planejamento de Sistemas Energéticos) – Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.

[4] GUARATINI, C. C. I; ZANONI, M. V. B. *Corantes Têxteis* ***1999.*** Revisão – Instituto de Quimica, Universidade Estadual Paulista, Araquara.

[5] PROTZEK, G. R; AZEVEDO, E. C; BERTI, L. F. *Obtenção e Caracterização de Compósito verde de Casca de Pinhão e Poliuretana Derivada do Óleo de Mamona.* **2017.** Dissertação (mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

[6] MATOS, T. T. S; JESUS, A. M. D; ARAÚJO, B. R; ROMÃO, L. P. C; SANTOS, L. O; SANTOS, J. M. *Aplicação de Subprodutos Industriais na Remoção de Corantes Reativos Têxteis* Revista Virtual Quimica, v. 5, n. 6, p. 1-6, 2013.

[7] ARAUJO, L. F. *Casca de Pinhão: uma Alternativa para Obtenção de Carvão Vegetal.* Disponível em: https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/27534/1/2010-Marcela-EQRS2.pdf/> Acesso em: 30 de agosto de 2018.