

CARVÃO ATIVADO DO CACHO DE AÇAÍ (*Euterpe olearca Mart.*) COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO PARA REMEDIAÇÃO DO CORANTE TÊXTIL VIOLETA CRISTAL

Mattheus C. Silva¹; Francisco A. O. Carvalho¹. Hudson A. S. Damasceno¹

1 Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Faculdade de Química, Marabá – PA.

Palavras-Chave: Biomassa, Cinética de Adsorção, Tratamento de efluentes.

Introdução

Em meados do século XVIII, inicia-se na Inglaterra a Revolução Industrial. O seu advento promoveu um aumento da produção e ascensão de novas tecnologias que mudaram o modo de vida no planeta. Porém, essas transformações desencadearam uma gama de desastres ambientais que levaram a muitas mortes e doenças incuráveis para a população. A partir destas experiências negativas vivenciadas, a busca por um crescimento econômico sustentável, visando também o cuidado do meio ambiente se torna o centro das discussões a nível mundial. E como consequência disso, o final da década de 1960 e início de 1970 é marcado pela preocupação com as questões ambiental, e até os dias atuais essa temática torna-se mais relevante (POTT E ESTRELA 2017). A contaminação dos recursos hídricos pelo lançamento de efluentes sem o devido tratamento tem sido objeto de preocupações devido aos impactos causados à saúde humana e ao meio ambiente.

Os corantes estão entre as substâncias orgânicas que mais poluem os cursos hídricos, devido a grande variedade de aplicações em vários substratos como tecidos, couro, papel, cabelo, alimentos, entre outros. Assim, quando descartados irregularmente alteram a coloração dos rios até mesmo em baixas concentrações, promovendo perda da biota aquática, devido a restrição da luz, reduz a quantidade de oxigênio dissolvida na água, comprometendo o processo de fotossíntese natural. Outrossim, estas substâncias também podem afetar a potabilidade da água, pois parte dos corantes considerados tóxicos, causam danos à saúde humana como irritações na pele e nos olhos, dermatite alérgica, e até câncer (MALARVIZHI E HO, 2010).

Nesta perspectiva destaca-se a importância do tratamento de efluentes para mitigação dos impactos ambientais. Entretanto, para este fim, existem diversos métodos de tratamento que podem ser utilizados para remediação, porém a adsorção com carvão ativado tem sido amplamente utilizada na remoção de efluentes industriais. Diante do exposto esta pesquisa buscou sintetizar carvão ativado de baixo custo a partir da biomassa do cacho do açazeiro, visando a remoção do corante têxtil, violeta cristal ou violeta de genciana, em meio aquoso.

Material e Métodos

Síntese de carvão ativado do cacho do açai sem e com a presença de hidróxido de Sódio (NaOH)

Inicialmente foram coletados os resíduos dos cachos de açai (*Euterpe olearca Mart.*) em uma pequena plantação localizada na rua Almirante Tamandaré, Bairro da Paz no município de Marabá-PA. Em seguida os materiais foram lavados com água corrente, onde permaneceram de molho por 24 horas para a remoção dos materiais indesejáveis. Posteriormente, foram secos ao sol durante 24 horas, e levados para estufa para completa secagem durante um período de 48 h com temperatura de 80 °C. Após a secagem os mesmos foram triturados em moinho de facas modelo NL-226/02 (NewLab, Brasil), e adicionados em frascos plásticos para uso em etapas posteriores. Na etapa seguinte, os materiais foram sintetizados de três rotas distintas. Na primeira rota de ativação, pesou-se 50 g da biomassa obtida na etapa anterior, e transferiu-se

para um cadinho de 15 cm de comprimento, 8 cm de diâmetro e paredes de 1 cm de espessura. Este foi levado a um forno mufla de marca MAGNUS de tacha de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, durante um tempo de 2 h na temperatura de $700\text{ }^{\circ}\text{C}$. Após o resfriamento o material foi macerado em um almofariz com pistilo, classificada na peneira de granulometria do tipo Tyler (Bertel, Brasil) a 325 mesh, e retenção de 400 mesh e intitulado de CA-700³²⁵.

A segunda rota de ativação, o carvão foi ativado quimicamente com hidróxido de sódio (NaOH) na proporção em massa 1:1, utilizando-se da biomassa *in natura*. O processo iniciou-se pesando 25 g do material em um béquer de 50 mL, e 25 g do hidróxido de sódio (NaOH), em um outro béquer de plástico de mesma capacidade. Em seguida, transferiu-se ambas para um béquer maior de plástico de 200 mL, e misturou-se manualmente, com o auxílio de uma espátula. Posteriormente, adicionou-se água destilada lentamente, seguindo por homogeneização com a espátula durante um período de 2 h até a obtenção de uma textura pastosa e homogênea da amostra conforme indicada na Figura 1. A pasta formada foi levada para a estufa, e seca por um período de 12 h a $130\text{ }^{\circ}\text{C}$, seguida de carbonização a 700 e $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ na mufla por 2h. Após a queima o material foi lavado com uma solução de HCl $0,1\text{ mol/L}$ e água destilada até alcançar pH 7,0. Depois o material foi levado novamente a estufa e seco por 4h a temperatura de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Por fim, ele foi pesado para obtenção do rendimento, macerado, classificado em 325 mesh com retenção de 400, e nomeado de CAQI-500³²⁵ e CAQI-700.

Figura 1. Amostra macerada com NaOH e água destilada



Para a terceira rota de ativação, foi realizado o mesmo procedimento descrito na segunda etapa, porém utilizando uma amostra da biomassa carbonizada a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ não classificada, submetida a queima a 500°C na mufla durante 2h, cujo material foi denominado de CAQ-500³²⁵. O rendimento de cada carvão em cada rota foi calculado pela equação 1.

$$R\% = \frac{m_f}{m_i} * 100 \quad \text{Equação 01}$$

onde R% é o rendimento percentual, m_f é a massa do carvão ativado após a síntese, e m_i é a massa do material antes do processo.

Ensaio de adsorção do CA-700³²⁵, CAQ-500³²⁵ e do CAQI-500³²⁵ na remoção do VC

Para os ensaios de adsorção foi preparada uma solução estoque 1000 mg L^{-1} do corante VC. Posteriormente está foi diluída para as concentrações de 200 mg/L e 300 mg L^{-1} . Os ensaios de adsorção foram realizados com o CA-700³²⁵ e os carvões ativados quimicamente, o CAQ-500³²⁵ e o CAQI-500³²⁵. No ensaio realizado para os carvões ativados quimicamente, utilizou-se alíquotas de 100 mL de corante na concentração de 200 e 300 mg L^{-1} e duas massas diferentes de adsorventes $0,3$ e $0,4\text{ g}$. Por outro lado, para o CA-700³²⁵ utilizou-se apenas 100 mL na concentração de 200 mg/L para as massas de $0,4$ e $0,3\text{ g}$ de adsorvente. As amostras foram

submetidas a agitação em uma mesa agitadora de agitação orbital marca Fisatom de modelo 786, durante um tempo de 200 min a 150 rpm e temperatura de 25 °C. Em seguida foi retirado uma parte da mistura de cada erlenmeyres, e transferida para um tubo de fundo redondo e centrifugado a 5.000 rpm numa centrifuga analógica modelo 80-2B até a completa separação do adsorvente e do sobrenadante. A seguir foi reservado uma alíquota de 2mL de cada sobrenadante para a realização da leitura das absorbâncias no espectrofotômetro.

Cinética de Adsorção do VC utilizando o CAQ-500³²⁵

Foi realizado o estudo de cinético para determinar o tempo de equilíbrio e mecanismo do processo de adsorção do corante violeta cristal. Alíquotas de 100 mL de solução de corante de 300 mg L⁻¹ foram adicionadas em 17 frascos tipo Erlenmeyer de 250 mL, nas quais foram adicionadas 0,3 g do carvão carbonizado ativado quimicamente, o CAQ-500³²⁵. O sistema foi mantido sob a agitação de 150 rpm a 25° C e pH da solução do corante igual a 4,2. O procedimento foi realizado em triplicata.

Resultados e Discussão

Rendimento das sínteses do CA-700³²⁵, CAQ-500³²⁵, CAQI-500³²⁵, CAQI-700³²⁵

A Tabela 1 mostra os rendimentos dos carvões sintetizados em cada rota de ativação. O rendimento do CA-700³²⁵ é similar ao reportado por Lopes (2020), no qual ele reporta que o biocarvão apresentou alta capacidade adsortiva para o corante aniônico amarelo ácido 17.

Tabela 1 –Rendimento das sínteses do CA-700³²⁵, CAQ-500³²⁵, CAQI-500³²⁵, CAQI-700

Amostras	M_i(g)	M_f (g)	R %
CA-700 ³²⁵	50	11,9	23,8
CAQ-500 ³²⁵	25	13,7	13,1
CAQI-500 ³²⁵	25	1,1	4,5
CAQI-700	25	Sem rendimento	-----

Para o CAQI-500³²⁵ e o CAQI-700 é observado uma diminuição no rendimento do carvão, devido a perda de massa pela combustão dos materiais. Almeida (2015) reportou que na síntese de carvão ativado obtida da biomassa do pecíolo (talo) do buriti impregnado com NaOH (1:1) e carbonizado as temperaturas de 500 e 600 °C, obteve menor rendimento na maior temperatura, similar ao resultado obtido no presente estudo. A quantidade de carvão obtida após a carbonização do material impregnado com NaOH e carbonizado a 700 °C foi desprezível(Tabela 1), quando comparada ao CAQI-500, sendo observado apenas o sólido de aspecto branco ao final da síntese. Desta forma, esta condição de síntese foi descartada.

A Tabela 1 também sugere que o rendimento de síntese do CAQI-500 foi de 4,5%, sendo inferior ao obtido por SANTOS (2020), cujo rendimento foi de 8,20% na síntese do carvão ativado quimicamente com NaOH (1:1 m/m) da biomassa da castanha do Pará, a temperatura de 600 °C. Este resultado provavelmente está associado as propriedades físico-química distintas dos materiais percussores utilizados, como por exemplo a maior densidade da biomassa da castanha do Pará, e por conseguinte apresenta uma maior resistência a degradação pela base.

O CAQ-500 apresentou um rendimento, quando comparado ao CAQI-500, sendo 13,1% (Tabela 3). O carvão ativado com NaOH a partir da biomassa *in natura* sofre uma perda de massa maior devido á desidratação e a despolimerização da biomassa (BRANDÃO et al.,2020; OGUNGBENRO et al.,). Este rendimento é muito abaixo quando comparado ao obtido por Lopes (2020) para síntese do carvão da biomassa da castanha do Pará, pré-carbonizada a 500 °C, impregnada com o NaOH, e carbonizada novamente na mesma temperatura.

Ensaios de adsorção CA-700³²⁵, CAQ-500³²⁵, CAQI-500³²⁵

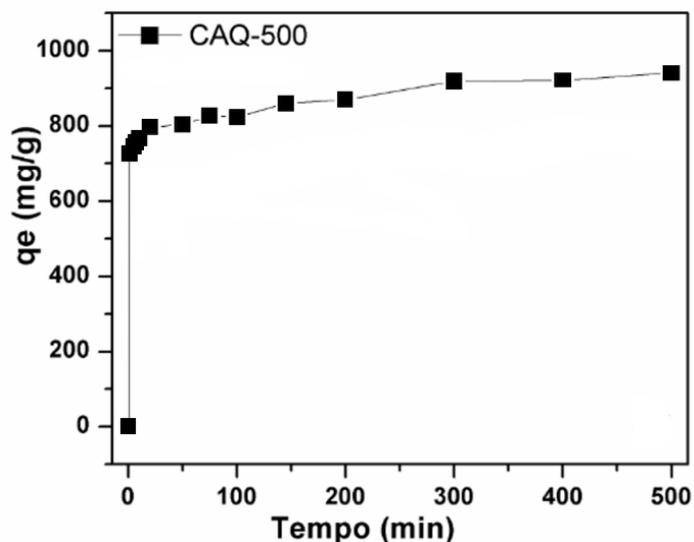
A Tabela 2 mostra a eficiência adsorptiva dos carvões ativados nas diferentes rotas de síntese para o VC, nas massas de 0,3 e 0,4 g, e concentrações de 200 mg/L e 300mg/L de corantes. Os ensaios indicam uma significativa na remoção, para os materiais ativados com NaOH, quando comparado com o material CA-700³²⁵. Este material remove cerca de 94,5% utilizando 0,4g de adsorvente (Tabela 2) para a concentração de 200 mg/L de VC, enquanto os carvões CAQ-500³²⁵ e CAQI-500³²⁵, apresentam capacidade adsorptiva de 99,8%. Além disso, o aumento da concentração de corante para 300 mg/L de VC e a redução de massa para 0,3 mg, não reduz a capacidade adsorptiva dos materiais CAQ-500³²⁵ e CAQI-500³²⁵, sendo observado uma excelente remoção de 97,4 e 99,7 %, respectivamente. Se compararmos com o material CA-700³²⁵ numa concentração inferior (200 mg/L) e massa de 0,3 g a remoção é de apenas 82%. Este comportamento está relacionado a presença de carbonilas conjugadas e anéis aromáticos que surgem durante a ativação com NaOH, contribuindo ao perfil básico da superfície do adsorvente (ALMEIDA, 2015) e promovendo uma melhor interação com VC.

Tabela 2 – Ensaios de adsorção com 0,3 e 0,4 g dos adsorventes CA-700³²⁵, CAQ-500³²⁵, CAQI-500³²⁵, na concentração de 200 mg/L a 300 mg/L

Adsorvente	Massa (g) do Adsorvente	Concentração	Remoção (%)
CAQ-500 ³²⁵	0,4 g	200 mg/L	99,83
CAQI-500 ³²⁵	0,4 g	200 mg/L	99,83
CA-700 ³²⁵	0,4 g	200 mg/L	94,50
CA-700 ³²⁵	0,3 g	200 mg/L	82,00
CAQ-500 ³²⁵	0,3 g	300 mg/L	97,53
CAQI-500 ³²⁵	0,3 g	300 mg/L	99,45

Cinética de adsorção do violeta cristal utilizando o CAQ-500³²⁵

A Figura 2 apresenta o efeito do tempo de contato do VC com o adsorvente CAQ-500³²⁵ na concentração de 300 mg/L.

Figura 2. Cinética do VC com o CAQ-500³²⁵

O adsorvente apresenta boa interação entre as fases(sólido/líquido), sendo a adsorção do VC muita rápida nos minutos iniciais até 20 minutos de contato. Posteriormente é observado uma diminuição na taxa de adsorção. Este perfil está associado a uma maior disponibilidade de sítios no adsorvente (menor repulsão entre as moléculas do adsorvato e do adsorvente) nos tempos iniciais, e que a medidas que são ocupados ocorre o aumento das repulsões, favorecendo a dessorção (ABBAS et al. 2020). Para o CAQ-500³²⁵ o ponto de equilíbrio é de 300 minutos. Em estudo relatado por ABBAS et al. (2020) com carvão ativado da casca de romã, o tempo de equilíbrio para a remoção do VC em concentrações variando de 15 ppm, 10 ppm e 5 ppm, foi de 60 minutos para todas as concentrações de corante. Em outro pesquisa Nunes 2014, reporta o tempo de equilíbrio de 140 minutos com o carvão ativado da casca de amendoim para remoção do mesmo corante na concentração 200 mg.L⁻¹. Apesar do tempo de equilíbrio ser maior que outros sistemas reportados na literatura, a remoção próxima de 80% para o CAQ-500³²⁵ com 20 minutos de contato, indica uma excelente afinidade dos adsorventes pelo corante em estudo.

Conclusões

A partir dos ensaios de adsorção com os carvões ativados quimicamente, o CAQI-500³²⁵, e o CAQ-500³²⁵, constatou-se uma excelente capacidade de remoção destes adsorventes para remoção do violeta cristal. A ativação química com NaOH promoveu um aumento considerável na adsorção, mesmo com a diminuição da quantidade de adsorvente e aumento da concentração do VC. Os estudos cinéticos indicam que o CAQ-500³²⁵ apresentam interação rápida com o VC nos tempos iniciais, e o tempo de equilíbrio em torno de 300 min. Por fim, pode-se concluir que o material de baixo custo sintetizado nesta pesquisa, possui propriedades promissoras para remediação deste corante, podendo ser utilizado para minimizar impactos ambientais e a saúde humana que ele pode causar.

Agradecimentos

Agradecimentos a CNPq e CAPES pela concessão da bolsa e pela disponibilidade de recursos.

Referências

ABBAS, M. Et al. Mass-transfer processes in the adsorption of Crystal violet by activated carbon from pomegranate peels: kinetics and thermodynamic studies. **Journal of Engineered Fibers and Fabrics**, v. 15, p. 1558925020919847, 2020.



ALMEIDA, C. F. de. **Produção de carvão ativado quimicamente a partir da palmácea maurítia flexuosa e o estudo de suas propriedades adsorptivas.** 2015. 67 f. Dissertação Mestrado em Química. Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados, MS, 2015.

BRANDÃO, A. C. T.; et al. Síntese e caracterização de carvão ativado quimicamente com H_3PO_4 e NaOH a partir da casca de pequi (Caryocar Brasiliense) **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 8, 2020.

LOPES, D. O. **estudos de adsorção do corante amarelo ácido 17 usando carvão ativado obtido do cacho do açaí e da casca da castanha-do-pará.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Sul e do Sudeste do Pará. Marabá. 2021

MALARVIZHI, R., e HO, Y. S. The influence of pH and the structure of the dye molecules on adsorption isotherm modeling using activated carbon. **Desalination**, v. 264, n. 1-2, p. 97-101, 2010.

OGUNGBENRO, A. E. Et al. Synthesis and characterization of activated carbon from biomass date seeds for carbon dioxide adsorption. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 5, out. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104257>.

POTT, C. M. e ESTRELA, C. C. **Histórico ambiental: desastres ambientais e o despertar de um novo pensamento.** Estudos avançados, v. 31, p. 271-283, 2017.

SANTOS, L. O. **Estudo de adsorção do corante reativo laranja 16(rl16) usando carvão ativado obtido do endocarpo da castanha-do Pará.** 2021. Dissertação (Mestrado em Química)-Universidade Federal do Sul e do Sudeste do Pará, 2021.