

Adsorção de cobre por carvões ativados de endocarpo de noz macadâmia e de semente de goiaba

Welca Duarte da Rocha

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral - UFOP

E-mail: welcarocha@yahoo.com.br

José Aurélio Medeiros da Luz

Universidade Federal de Ouro Preto - UFOP. Escola de Minas - DEMIN

E-mail: jaurelio@demin.ufop.br

Jorge Carvalho de Lena

Universidade Federal de Ouro Preto - UFOP. Departamento de Química - DEQUI/ICEB

E-mail: jorge.delena@iceb.ufop.br

Oscar Bruña-Romero

Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG

Departamento de Microbiologia. E-mail: oscar@icb.ufmg.br

Resumo

Visando a tratar efluentes com cobre (poluentes de grande relevância ambiental), produziram-se carvões ativados a partir de endocarpo de noz de macadâmia e semente de goiaba, resíduos gerados em larga escala pela agroindústria. Esses carvões foram comparados com carvão ativo convencional, de endocarpo de coco. A ativação foi feita com $ZnCl_2$, na proporção de 1 parte do cloreto para 2 de material. Carbonização a $720^\circ C$ e em nitrogênio resultou área superficial de $487,0 \text{ m}^2/\text{g}$, para o carvão de macadâmia, e de $396,7 \text{ m}^2/\text{g}$, para o carvão de semente de goiaba (contra $668,3 \text{ m}^2/\text{g}$ do carvão industrial). A depleção, em 24 h, de Cu^{2+} de uma solução mostrou-se efetiva, com capacidade adsortiva de $4,84 \text{ mg/g}$, para o carvão industrial padrão, de $3,48 \text{ mg/g}$, para o carvão de endocarpo da macadâmia carbonizado, e de $1,23 \text{ mg/g}$, para aquele de semente de goiaba carbonizada. Os resultados acenam para a utilização desses materiais no tratamento de efluentes contendo cobre, o que daria destinação nobre ao resíduo industrial.

Palavras-chave: Carvão ativado, adsorção, cobre, noz macadâmia, semente de goiaba, tratamento de efluente.

Abstract

Copper-bearing effluents are environmental relevant pollutants. Aiming for the development of new copper-removal adsorbents from food industry tailings, activated carbons were generated from macadamia nut shells and guava seeds. These materials were compared to the conventional activated carbon from coconut shells. Activation was performed with $ZnCl_2$, in a mass ratio of 1 part of the chloride per 2 parts of carbonaceous material. Further carbonization at $720^\circ C$ in a nitrogen atmosphere produced specific surface areas of $487,0 \text{ m}^2/\text{g}$ for macadamia shells and $396,7 \text{ m}^2/\text{g}$, for guava seeds (compared to $668,3 \text{ m}^2/\text{g}$ for coconut carbon). Copper ion depletion in solution proved to be effective, resulting in an adsorption capacity after 24 h of $4,84 \text{ mg/g}$ for the standard coconut carbon, $3,48 \text{ mg/g}$ for carbonized macadamia nuts and $1,23 \text{ mg/g}$ for carbonized guava seeds. These results show the possibility of using these materials in the treatment of industrial effluents, particularly for removing copper ions from solution, in addition to give destination to an industrial tailing, with low production cost.

Keywords: Activated carbon, adsorption, copper, macadamia nut, guava seed, effluent treatment.

1. Introdução

Efluentes contendo metais como cádmio, cobre, chumbo e cromo exibem elevada biotoxicidade, em geral com efeitos acumulativos no bioma. A remediação de efluentes contaminados pode ser feita por adsorção, além de vários outros processos de tratamento alternativos. Carvão ativo, argilas e sílica têm sido utilizados como adsorventes (Feng et alii, 2004).

O carvão ativo é amplamente utilizado por apresentar elevada capacidade na remoção de íons metálicos, função tanto de sua alta área superficial específica (decorrência da alta porosidade interconectada) quanto de sua afinidade por compostos poluentes, tais como corantes orgânicos, agrotóxicos, cobre, cromo, cádmio, chumbo (Peruzzo, 2003; Chen & Wu, 2004; Lyubchik et alii, 2004; Youssef et alii, 2003). Isso se deve à ocorrência significativa de grupos funcionais superficiais com afinidade para esses adsorvatos, justificando a grande relevância desse adsorvente no tratamento de efluentes industriais. O carvão ativo pode ser gerado a partir de diversos materiais carbonáceos, como a celulose e lignina, lignocelulósica. Na literatura, encontram-se vários trabalhos envolvendo esse tipo de precursor para a obtenção de carvão ativo (Ahmadpour & Do, 1997; Días-Díez et alii, 2004; Feng et alii, 2004; Hu & Srinivasan, 1999; Hu & Srinivasan, 2000; Hu & Srinivasan, 2001; Lua & Yang, 2004; Rahman & Saad, 2003).

Entre outros precursores mais utilizados (como endocarpo de coco), os carvões ativos podem ser obtidos de endocarpo de noz macadâmia e de semente de goiaba, pois ambos têm composição lignocelulósica. A produção de carvão ativo, a partir desses dois materiais, foi testada em poucos trabalhos anteriores (Ahmadpour & Do, 1997; Rahman & Saad, 2003).

Carvões podem ser ativados por processos físicos ou químicos, geralmente após a etapa de carbonização. Esses processos de ativação visam à obtenção de carvão microporoso pela retirada de componentes como o alcatrão, creos-

soto e naftas, além de outros resíduos orgânicos que possam obstruir os poros. Essas técnicas levam à formação de sítios eletricamente insaturados, os quais intensificam sua capacidade adsorptiva. Para a ativação exclusivamente física, emprega-se, usualmente, o vapor d'água ou gás carbônico, ao passo que, para a ativação química, são empregados reagentes como o cloreto de zinco, o ácido sulfúrico, o ácido fosfórico e o hidróxido de sódio (Lua & Yang, 2004; Días-Díez et alii, 2004; Hu & Srinivasan, 1999).

Esse trabalho descreve o desenvolvimento de metodologia para produção de dois tipos de carvão ativo, a partir de endocarpo de noz macadâmia e a partir de semente de goiaba. A motivação para esse estudo adveio de que os dois precursores são importantes resíduos da agroindústria brasileira e pouco se conhece sobre esse tipo de carvão. O material produzido foi avaliado comparativamente em relação ao carvão ativo convencional usado na indústria, proveniente de endocarpo de coco, em termos de área superficial específica, de volume de poros e de capacidade de adsorção de íon cobre em solução aquosa.

2. Materiais e métodos

A amostra de endocarpo de noz macadâmia foi fornecida pela empresa *QueenNut* (Dois Córregos, SP) e a de semente de goiaba pela empresa *Goiabada Zélia* (Zona da Mata, MG). O endocarpo foi triturado até obtenção da granulação entre 2,36 mm e 1,18 mm. As sementes de goiaba (com granulação variando entre 3,36 mm 2,36 mm) foram apenas limpas da polpa residual, lavadas com água e expostas ao sol para secagem. As amostras em questão e o carvão ativado industrial (tipo Biocarbon CS lote 204/04, São Paulo) tiveram sua densidade quantificada pelo método do picnômetro a hélio (*Quantachrome*, modelo *Nova1000*).

O endocarpo de noz macadâmia e a semente de goiaba foram submetidos ao processo de carbonização em mufla. Ambos foram tratados a temperaturas de

460 °C, 570 °C e 720 °C, por 60 minutos, e à temperatura de 720 °C, por 30 minutos. Todos esses experimentos foram conduzidos em atmosfera de nitrogênio industrial. Uma massa de 40 g da amostra carbonizada que apresentou maior área superficial específica foi colocada em contato dinâmico, por 48 horas, à temperatura ambiente, com 40 g de cloreto de zinco dissolvido em 120 mL de água, garantindo, assim, a proporção de 1:1 de $ZnCl_{2(s)}$ /carvão. Uma massa de 40 g de matéria *in natura* foi, também, colocada em contato dinâmico com $ZnCl_2$ na mesma proporção (1:1), à mesma temperatura pelos tempos de 24 e 48 horas. Este último experimento foi repetido nas proporções de 1:2 e 1:4 ($ZnCl_{2(s)}$ /carvão), por 24 horas e à temperatura ambiente. Em seguida, todo o material submetido aos diversos tratamentos foi filtrado, seco e levado ao forno à temperatura de 720 °C por 60 minutos, em atmosfera de N_2 industrial. Ao final, os materiais foram lavados, primeiramente com solução de ácido clorídrico a 2,5 % - para total eliminação dos íons zinco - e com água destilada até ajuste do pH para ficar em torno de 6,5. A seguir o carvão foi seco a 110 °C e armazenado hermeticamente.

As soluções para ensaios de adsorção foram preparadas com $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ P.A. marca Reagen. Para esses ensaios, foi tomada uma massa de 1 g de carvão (tanto material só carbonizado, quanto material impregnado e depois carbonizado), o qual foi colocado em contato com alíquotas de 50 mL de solução de Cu^{2+} a 100 mg/L, mantendo-se contato dinâmico por 24 horas, à temperatura ambiente (21 a 23 °C) e numa faixa de pH de 4,8 a 5,6. Após esse tempo, a solução foi filtrada, em papel-filtro tarja preta e o teor de Cu^{2+} foi determinado por espectrometria de absorção atômica por chama, utilizando um equipamento *Varian*, modelo AA475.

A caracterização dos carvões foi efetuada para coadjuvar a análise de eficiência do modo de fabrico empregado. Utilizaram-se microscopia eletrônica e quantificação da área superficial específica por adsorção de nitrogênio segundo o método BET (Brunauer et alii, 1938),

utilizando-se o analisador de sorção, marca *Quantachrome*, modelo *Nova1000*.

Valores do ponto de carga zero foram avaliados para os materiais carbonizados (por apresentarem distinta capacidade adsorviva de íons cobre em solução) e para o carvão ativo padrão. Utilizou-se método potenciométrico simplificado (Mular & Roberts, 1966), visando à detecção de potencial hidrogeniônico eletricamente propício à adsorção de íons metálicos.

3. Resultados e discussão

A Tabela 1 apresenta os resultados de ensaios de determinação das características e propriedades dos materiais *in natura*.

A área superficial específica dos materiais carbonizados, sob N_2 , em temperaturas de 460, 570 e 720°C (30 e 60 minutos de aquecimento), foi avaliada. Os melhores valores foram encontrados a 720°C por 60 min sob N_{2ind} (Figura 1), acusando 418,3 m²/g, para endocarpo de macadâmia, e 323,4 m²/g, para semente de goiaba. Dessa forma, os estudos subsequentes, foram realizados nessas condições: 720°C por 60 min, com N_2 .

Efetuar-se, também, análises de impregnação com $ZnCl_{2(s)}$ em diferentes proporções em massa de cloreto por matéria carbonizada e, da mesma forma, de cloreto por matéria sem sofrer tratamento. Avaliou-se, assim, o tempo de contato dinâmico (1:1 48 h e 1:1 24 e 48 h 1:2 e 1:4 24 h) à temperatura ambiente. A Figura 2 ilustra valores de área superficial nas condições de ativação. Vê-se que o carvão de macadâmia apresentou melhor área específica de 487,0 m²/g. O endocarpo de macadâmia foi impregnado (EMIC) na proporção de 1:2 ($ZnCl_2$ (s): massa de material) e com tempo de contato de 24 h e, finalmente, carbonizado (720°C/ 60 min / N_2 ind - EMIC 1:2 24). O mesmo observou-se para a semente de goiaba (SGIC 1:2 24), que apresenta 396,7 m²/g de área específica.

Tabela 1 - Propriedades do endocarpo da noz macadâmia e da semente de goiaba *in natura*.

Material	Densidade (g/cm ³)	Teor de cinza (%)	Teor de umidade (%)	Granulometria (mm)
EM	1,015	0,5	10,2	2,36 – 1,18
SG	1,108	1,1	2,4	2,36 – 1,68

EM - Endocarpo de macadâmia.

SG - Semente de goiaba.

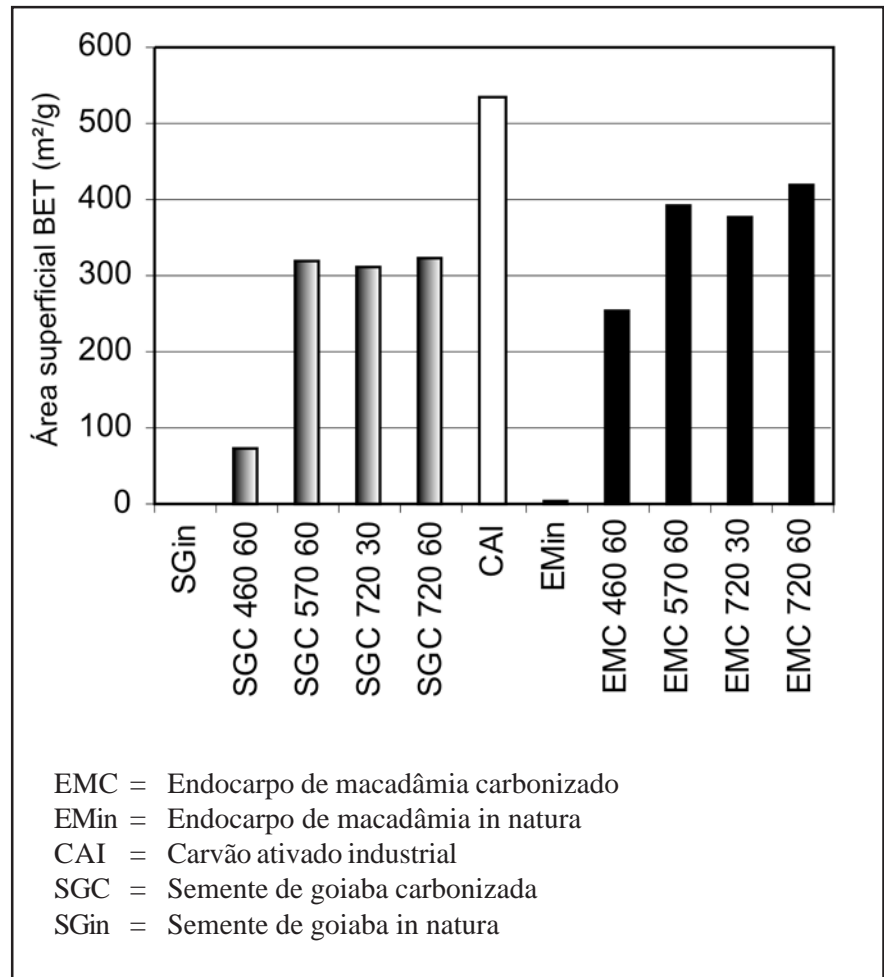


Figura 1 - Efeito das condições de carbonização (temperatura e tempo) sobre a área superficial BET, para os materiais estudados.

Observa-se influência, tanto da proporção de agente ativante/matéria, quanto da ordem das etapas e do tempo de contato para a modificação.

Para a determinação do tempo mínimo necessário para a completa adsorção, foi realizado um rápido estudo cinético. Uma solução de Cu^{2+} 100 mg/L foi colocada em contato com o material ad-

sorvente em tempos que variavam de 0,25 a 48 horas, mantendo-se o pH estabilizado na faixa de 4,8 a 5,6. Os resultados (Figura 3) mostram que, em 24 horas, os materiais já alcançaram o equilíbrio, o máximo de adsorção. Esse, portanto, foi o tempo utilizado nos experimentos. Foram utilizadas, para essa análise, as seguintes amostras modificadas: EMC,

EMIC 1:2 24, e SGC, SGIC 1:2 24, junto ao CAI. Materiais estes selecionados em função dos valores de área superficial obtidos (Figuras 1 e 2).

Observa-se, na Figura 4, que os materiais com maior capacidade de adsorção de íon cobre foram aqueles submetidos às mesmas condições de tratamento, tanto para o EM, quanto para a SG. Observou-se, ainda, que aqueles que sofreram apenas o processo de carbonização (EMC e SGC) apresentaram maior eficiência frente ao íon em solução na faixa de pH de 4,8 a 5,6. Quanto à SGC e à SGIC, estas se apresentaram equivalentes, pois o valor de desvio-padrão se equipara aos dados obtidos.

Todos os materiais submetidos aos ensaios de adsorção foram tratados pelos modelos de Langmuir e Freundlich, obtendo-se os dados apresentados na Tabela 2.

Os materiais (excetuando-se o EMIC e o SGIC) foram mais bem descritos pelo modelo de Langmuir, fornecendo as capacidades máximas de adsorção na monocamada (Q^0) dadas em miligramas de Cu^{2+} por grama de adsorvente, o que está apresentado na Tabela 2.

Apesar de os materiais modificados, impregnados com $ZnCl_{2(s)}$ em solução, não terem apresentado melhora na capacidade adsorptiva, esses produtos são promissores, por se constituírem em material ainda em desenvolvimento. Ressalte-se que a capacidade máxima de adsorção desse carvão ativo industrial não se encontra muito inferior aos demais empregados comercialmente. Em outros trabalhos, já se reporta carvão ativo padrão com Q^0 de 6,14 mg de Cu/g de carvão (Chen et al. 2003), o que não invalida o padrão aqui empregado.

Os valores de PCZ, obtidos pelo método de Mular-Roberts (Mular & Roberts, 1966), são apresentados na Figura 5. Note-se que o método é erroneamente referido pelos autores como de determinação do ponto isoelétrico (PIE), parâmetro que representa, na verdade, o equilíbrio elétrico no plano de cisalhamento da dupla camada elétrica e não o equilíbrio na superfície. Embora preco-

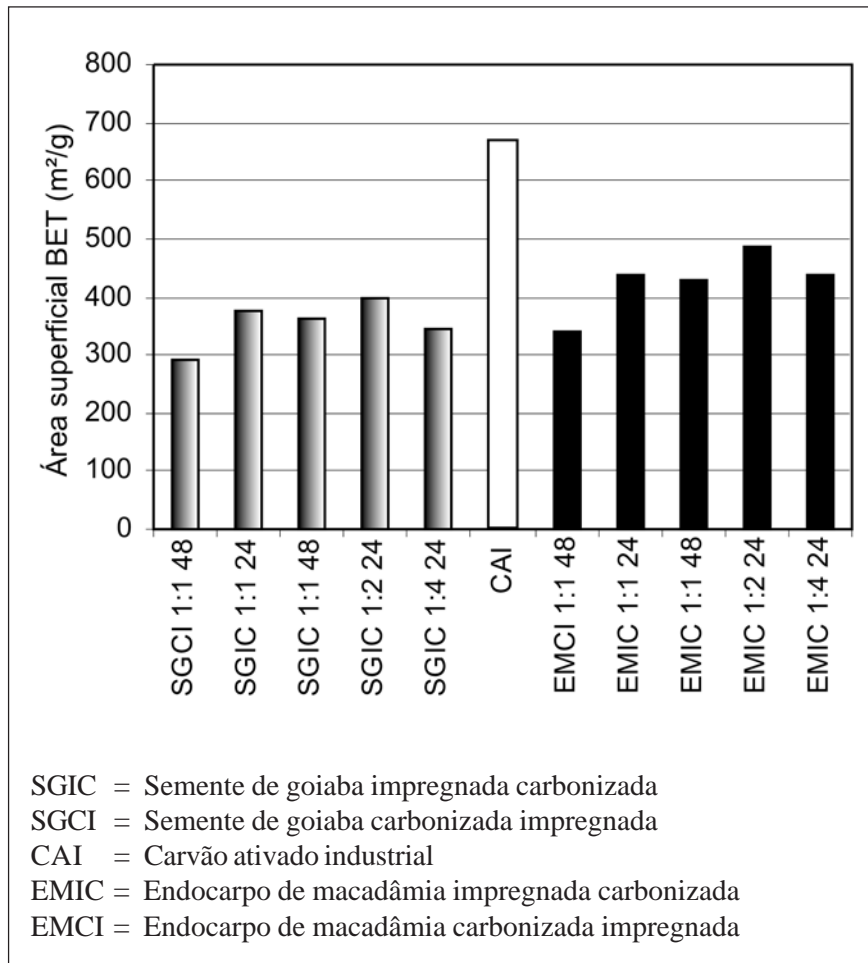


Figura 2 - Estudo das condições adequadas de ativação dos materiais.

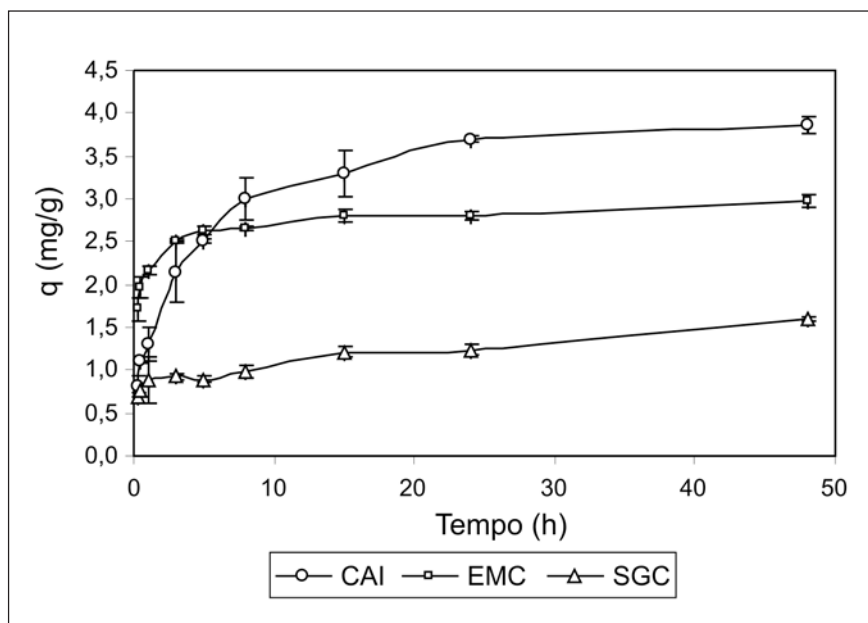


Figura 3 - Quantidade de Cu^{2+} adsorvido (50 mL de Cu^{2+} a 100 mg/L por 1 g de material adsorvente) em função da variação do tempo a temperatura ambiente.

nizados para óxidos, os métodos potenciométricos têm se revelado adequados à caracterização do PCZ de carvão (Chen et al. 1998, 2003 e Assis et al. 2005). Para todos os materiais estudados, na faixa de pH situada entre 8,5 e 9,5, as superfícies eletricamente negativas são geradas acima dessa faixa de pH. Dessa forma, os ensaios de adsorção de íon cobre são do tipo não-eletrostática, ou adsorção específica.

4. Conclusão

A temperatura ótima de carbonização é de 720°C sob atmosfera de N₂ industrial, resultando em uma área superficial de 418,3 m²/g, para EMC, e de 323,4 m²/g, para SGC. A impregnação prévia com ZnCl₂, na proporção mássica de 1 parte de cloreto para 2 de material, antes da etapa de carbonização, resultou área superficial de 487,0 m²/g, para o carvão de noz macadâmia, e de 396,7 m²/g, para o carvão de semente de goiaba, sendo esse resultado superior ao da impregnação após carbonização. A área superficial específica do carvão ativo industrial é de 668,3 m²/g.

A depleção em 24 h de íons cobre em solução mostrou-se efetiva, resultando capacidade adsorptiva 4,84 mg/g, para o carvão industrial padrão, de 3,48 mg/g, para o endocarpo da macadâmia carbonizado, e de 1,23 mg/g, para a semente de goiaba carbonizada, sendo uma adsorção do tipo específica, pois a carga superficial desses carvões, na faixa de pH aplicada (pH 4,8 - 5,6), inferior ao PCZ (8,5 a 9,5), é, ainda, positiva, o que não sugere uma atração eletrostática. Observa-se, então, que há aplicabilidade desses materiais gerados como adsorventes, uma vez que os dados obtidos, para os materiais gerados, em especial EMC, foram próximos ao da capacidade adsorptiva para o carvão ativado industrial.

5. Agradecimento

Os autores aproveitam o ensejo para agradecerem ao CNPq e à UFOP pelo apoio durante essa pesquisa.

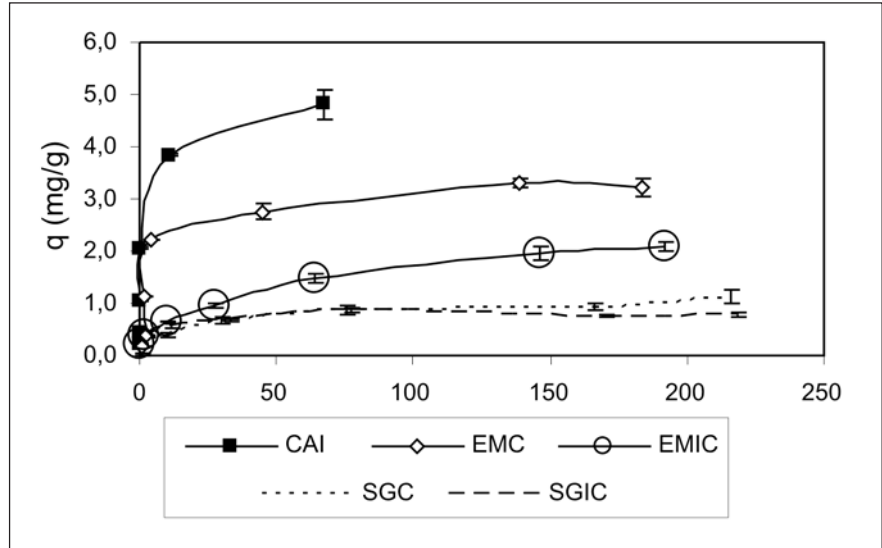


Figura 4 - Isotermas de adsorção de Cu²⁺ em solução pelos diferentes materiais em contato dinâmico e à temperatura ambiente.

Tabela 2 - Representação dos dados obtidos após tratamento pelos modelos de Langmuir e Freundlich para as diferentes isotermas dos diferentes materiais.

Carvão	Langmuir: $Q/Q^{\circ} = Bx/(1+Bx)$			Freundlich: $Q = kx^{(1/n)}$		
	B [L/mg]	Q ^o [mg/g]	R ² [%]	n	k	R ² [%]
CAI	1,28	4,84	0,9987	2,91	1,60	0,8739
EMC	0,09	3,48	0,9901	2,33	2,25	0,6494
SGC	0,03	1,23	0,9304	1,65	0,06	0,7769
EMIC	0,05	2,22	0,9747	2,94	0,34	0,9909
SGIC	0,55	0,78	0,9973	4,87	0,30	0,9339

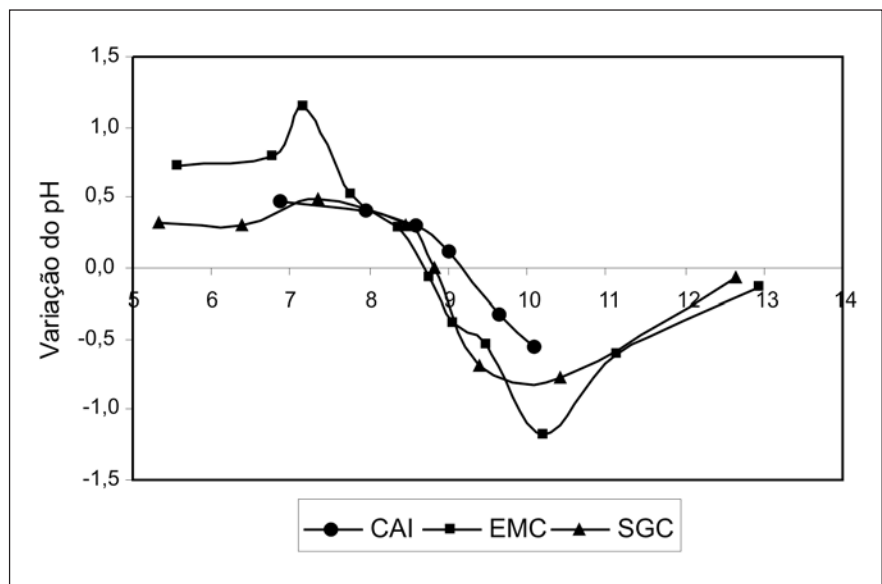


Figura 5 - Ponto de carga zero por Mular-Roberts (1966) dos carvões carbonizados.

6. Referências bibliográficas

- AHMADPOUR, A., DO, D.D. The preparation of activated carbon from macadamia nutshell by chemical activation. *Carbon*, v.35, n.12, p.1723-1732, 1997
- ASSIS, J.M.C., ALEXANDRINO, J.S., GUEDES, C.D., PAIVA, J.F., CESTAROLLI, D.T., LIMA, M. Utilização da metodologia de Mular & Roberts para óxidos metálicos na determinação do IEP de carvões ativados. In: ENCONTRO REGIONAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA - SBQ/MG, 19. *Anais...* Ouro Preto - 27 a 29 de Novembro de 2005.
- BRUNAUER, S., EMMETT, P. P., TELLAR, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938
- CHEN, J., YIACOUMI, S. BLAYDES, T. G. Equilibrium and kinetic studies of copper adsorption by activated carbon. *Separations Technology*, v.6, n.2, p.133-146 1998
- CHEN, J.P., WU, S., CHONG, K. H. Surface modification of a granular activated carbon by citric acid for enhancement of copper adsorption. *Carbon*, v.41, n. 10, p.1979-1986, 2003
- CHEN, J.P. & WU, S. Simultaneous adsorption of copper ions and humic acid onto an activated carbon. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.280, n.2, p.334-342, 2004
- DÍAS-DÍEZ, M.A., GOMEZ-SERRAN, V., FERNANDEZ-GONZALEZ, C., CUERDA-CORREA, E. M., MARCÍA-GARCIA, A. Porous texture of activated carbons prepared by phosphoric acid activation of woods. *Applied Surface Science*, v.238, n.1-4, p.309-313, 2004
- FENG, Q., LIN, Q., CONG, F., SUGITA, S., SHOYA, M. Adsorption of lead and mercury by rice husk ash. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.278, n.1, p.1-8, 2004
- HU, Z., SRINIVASAN, M.P. Mesoporous high-surface-area activated carbon. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.43, n3 p.267-275, 2001
- HU, Z., SRINIVASAN, M.P., NI, Y. Novel activation process for preparing highly microporous and mesoporous activated carbons. *Carbon*, v.39, n.6, p.877-886, 2000
- HU, Z., SRINIVASAN, M.P. Preparation of high-surface-area activated carbons from coconut shell. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.27, n.1, p. 11-18, 1999.
- LUA, A.C., YANG, T. Effect of activation temperature on the textural and chemical properties of potassium hydroxide activated carbon prepared from pistachio-nut shell. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.274, n.2, p.594-601, 2004.
- LYUBCHIK, S.I., LYUBCHIK, A. I., GLUSHKO, O. L., TIKHONOVA, L. P., VITAL, J., FONSECA, S. B. Kinetics and thermodynamics of the Cr (III) adsorption on the activated carbon from co-mingled wastes. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v.242, n.1-3, p. 151-158, 2004.
- MACHIDA, M., KIKUCHI, Y., AIKAWA, M., TATSUMOTO, H. Kinetics of adsorption and desorption of Pb (II) in aqueous solution on activated carbon by two-site adsorption model. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v.240, n. 1-3, p.179-186, 2004
- MULAR, A.L., ROBERTS, R.B. A simplified method to determine isoelectric points of oxides. *Transactions of the Canadian Institute of Mining and Metallurgy*, p.438-9, 1966
- PERUZZO, L. C. *Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluentes da indústria têxtil em colunas de leito fixo*. Florianópolis: UFSC, 2003. (Tese de Doutorado).
- RAHMAN, I.A., SAAD, B. Utilization of Guava Seeds as a Source of Activated Carbon for Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution. *Malaysian Journal of Chemistry*, v. 5, n. 1, p.8-14, 2003.
- YOUSSEF, A.M., EL-NABARAWY, TH., SAMRA, S. E. Sorption properties of chemically-activated carbons I. Sorption of cadmium (II) ions. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 235, n 1-3, p.153-163, 2003.

Artigo recebido em 17/07/2006 e
aprovado em 14/11/2006.

Rem - Revista Escola de Minas
70 anos divulgando CIÊNCIA.

www.rem.com.br
