Preparação e caracterização do carvão ativado produzido a partir do endocarpo de Tucumã (Astrocaryum aculeatum)

O processo de adsorção é bastante importante na remoção de poluentes em meios fluidos, principalmente em efluentes líquidos, visto que o sistema de tratamento não é suficiente para certos compostos. O carvão ativado é um poderoso material adsorvente de baixo custo e com possibilidade de ser produzido a partir de resíduos agroindustriais, como o endocarpo de tucumã, fruto bastante presente na região amazônica do Brasil. A matéria-prima ativada com $ZnCl_2$ e carbonizada a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ resultou num carvão ativado com 6,12 e 7,70 % de umidade e cinzas, respectivamente. O CATC apresentou grupos de superfície predominantemente ácidos e pH no ponto de carga zero igual 5,54, indicando grande potencial na aplicação de diversos poluentes aquáticos.

Palavras-chave: Tucumã; Caracterização; Adsorção.

Preparation and characterizations of activated carbon from Tucumã endocarp (Astrocaryum aculeatum)

The adsorption process is very important in removing pollutants in fluid media, especially in liquid effluents, since the treatment system is not sufficient for certain compounds. Activated carbon is a powerful low-cost adsorbent material with the possibility of being produced from agro-industrial residues, such as the tucumã endocarp, a fruit widely present in the Amazon region of Brazil. The raw material activated with $ZnCl_2$ and carbonized at $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ resulted in an activated carbon with 6.12 and 7.70 % moisture and ash, respectively. CATC has predominantly acidic surface groups and pH at point zero charge equal to 5.54, indicating great potential in the application of various aquatic pollutants.

Keywords: Tucumã; Characterization; Adsorption.

Topic: Engenharia Química

Received: 05/06/2021

Approved: 26/06/2021

Reviewed anonymously in the process of blind peer.

Walber José Pereira Costa
Universidade Federal do Pará, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/4664698269650403>
<http://orcid.org/0000-0002-9235-7896>
walberj.pereira@gmail.com

Lênio José Guerreiro de Faria
Universidade Federal do Pará, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/7428609361678173>
<http://orcid.org/0000-0002-9534-9998>
lenio@ufpa.br

Erika Milene Pinto de Sousa
Universidade Federal Rural da Amazônia, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/6891150911435999>
<http://orcid.org/0000-0002-8543-6385>
erika.sousa@ufra.edu.br

DOI: 10.6008/CBPC2179-6858.2021.006.0034

Referencing this:

COSTA, W. J. P.; FARIA, L. J. G.; SOUSA, E. M. P.. Preparação e caracterização do carvão ativado produzido a partir do endocarpo de Tucumã (*Astrocaryum aculeatum*). **Revista Ibero Americana de Ciências Ambientais**, v.12, n.6, p.405-410, 2021. DOI: <http://doi.org/10.6008/CBPC2179-6858.2021.006.0034>

INTRODUÇÃO

Entende-se como adsorção o processo onde há o aumento da concentração de um determinado componente sobre a superfície de um material sólido e deseja-se que este possua elevada área superficial para facilitar a adsorção. Mecanismos físicos e/ou químicos são responsáveis por esse processo de separação, sendo eles: fisissorção e quimissorção). Um dos materiais adsorventes mais utilizados é o carvão ativado.

O carvão é um material biológico obtido a partir da queima/combustão da matéria-prima, obtendo-se um produto carbonáceo predominantemente amorfo. Essa combustão pode se dar de forma completa, parcial ou através da decomposição térmica de várias substâncias carbonáceas, assim, produzindo um material de estrutura porosa e elevada área superficial.

Atualmente, enxerga-se a produção de carvão ativado a partir de resíduos agroindustriais visando o reaproveitamento da matéria-prima e aplicando na remoção de poluentes do meio ambiente como os contaminantes emergentes, principalmente os farmacêuticos.

MATERIAS E MÉTODOS

Produção do carvão ativado

Os caroços (endocarpo) do fruto de tucumã foram recebidos como resíduo por parte de alunos de graduação em Engenharia Química que visava trabalhar apenas com a amêndoa do mesmo (parte mais interna do fruto). O material já estava seco e foi submetido trituração em moinho de facas para a obtenção de frações menores.

O caroço já seco e triturado foi submetido à imersão em solução de NaOH (0,5 N) para remover possíveis contaminantes orgânicos e resíduos que influenciassem nos processos seguintes. Após 24 h o material foi retirado da solução de NaOH e lavado com água destilada até pH = 7, seguida de secagem (105 °C) por 24 h.

Preparou-se solução de cloreto de zinco ($ZnCl_2$) que foi adicionada em béquer junto à biomassa já lixiviada e seca, na proporção 2:1 m/m (solução/biomassa) por 4 h sob agitação em banho Dubnoff-157 à temperatura de 30 °C. Em seguida, a matéria-prima foi levada para secagem à 105 °C (24 h).

A preparação do carvão se deu com a inserção da biomassa (com $ZnCl_2$) em forno mufla à temperatura inicial de 200 °C por 1 h. Em seguida, aumentou-se a temperatura para 300 °C permanecendo por mais 1 h. Repetiu-se o procedimento para a temperatura de 400 °C até a temperatura de 500 °C, onde permaneceu por 2 h. O processo de ativação química e carbonização foi realizado sob taxa de aquecimento de 17 °C.min⁻¹ e vaso cerâmico.

Aguardou-se o arrefecimento do material e vaso cerâmico até a temperatura próxima à 50 °C, onde foi realizada sua lavagem com solução de ácido clorídrico (HCl) a 1 N para realizar a retirada de $ZnCl_2$ presente na superfície do carvão. O material foi levado à estufa e seco à 105 °C por 24 h, assim, obtendo o carvão ativado a partir do endocarpo de tucumã (CATC).

Caracterização

O carvão ativado foi submetido a análises físico-químicas com a finalidade de se obter conhecimento e/ou verificar suas propriedades físicas e químicas que auxiliam no estudo de adsorção e possível aplicação do mesmo como potencial adsorvente.

Umidade

Pesou-se 1 g das amostras de carvão ativado (análise realizada em triplicata) em cápsulas de porcelana com tampa. O conjunto cápsula + carvão foi colocado em estufa com circulação de ar a 150 °C por 3 h. Ao final deste processo, as cápsulas foram tampadas e armazenadas em dessecador até atingir a temperatura ambiente e serem pesadas. O conteúdo de umidade foi calculado a partir da Equação 1 e realizado conforme a norma ASTM D2867-17.

$$U(\% \text{ em peso}) = \left(\frac{m_1 - m_3}{m_1 - m_2} \right) \times 100 \quad (1)$$

Onde:

m_1 : massa da cápsula mais a tampa [g];

m_2 : massa da cápsula mais a tampa e amostra [g];

m_3 : massa da cápsula mais a tampa e amostra seca [g].

Cinzas

Calcinou-se cadinhos (análise realizada em triplicata) em forno mufla a 650±25°C por 1 h. Os recipientes foram colocados em dessecador para que fossem resfriados e em seguida pesados. Paralelamente, as amostras de carvão ativado foram secas em estufa a 150±5°C por 3 h. Ao final de ambos os processos, foram pesados em balança analítica 0,1 g dos CAs nos cadinhos calcinados e estes conjuntos foram levados ao forno mufla à 650±25 °C por 3 h sob presença de oxigênio. Após este período, o conjunto foi arrefecido em dessecador até serem pesados e conhecido o teor de cinzas da amostra (Equação 2).

$$\text{Cinzas}(\%) = \left(\frac{m_a - m_c}{m_a - m_b} \right) \times 100 \quad (2)$$

Onde:

m_a : massa do cadinho antes da calcinação [g];

m_b : massa do cadinho mais a massa de carvão antes da calcinação [g];

m_c : massa do cadinho mais a massa de carvão após a calcinação [g].

Grupos funcionais

A metodologia de Boehm (1994) foi utilizada para a determinação e quantificação dos grupos funcionais, como: grupos carboxílicos (-COOH), fenólicos (-OH) e lactonas (-COOR); presentes na superfície do CACT, na qual consiste em adicionar o material adsorvente em soluções de NaOH, HCl, Na₂CO₃, NaHCO₃ e submetidos a titulação para verificar a presença e quantificar grupos ácidos e básicos nas amostras.

Determinação de grupos ácidos (GA)

Foram adicionados 2,0 g de carvão ativado a 25 mL de solução padrão de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 M; carbonato de sódio (Na_2CO_3) 0,1 N e bicarbonato de sódio (NaHCO_3) 0,1 N. Estas misturas foram realizadas em erlenmeyers (100 mL) que foram vedados com papel filme plástico PVC e submetidos a agitação de 140 rpm por 24 h a 30°C. Após este tempo (equilíbrio) a mistura foi filtrada à vácuo e foi retirada uma alíquota de 10 mL de cada solução (NaOH, Na_2CO_3 e NaHCO_3), em que se foi titulado HCl 0,1 N utilizando fenolftaleína como indicador. A quantificação dos grupos funcionais ácidos foi realizada a partir da Equação 3.

$$m_{\text{Eq}_g}(\text{GA}) = \frac{V_{\text{TA}} \cdot N_{\text{HCl}} \cdot (V_{\text{am}} - V_{\text{HCl}})}{V_{\text{al}}} \quad (3)$$

Onde:

V_{TA} : volumes de NaOH, Na_2CO_3 e NaHCO_3 utilizados na adsorção (antes da filtração) [mL];

N_{HCl} : concentração de HCl utilizada na titulação [Eq/L].

Determinação de grupos básicos (GB)

2,0 g de CACT foram adicionados a 25 mL de solução padrão HCl 0,1 N em erlenmeyer de 100 mL. Em seguida, o recipiente foi vedado com plástico filme PVC e submetido a agitação de 140 rpm por 24 h a 30°C.

Espectroscopia na região do Infravermelho

A identificação de grupos funcionais orgânicos presentes na superfície do carvão ativado produzido a partir do endocarpo de tucumã foi realizada com auxílio da técnica de espectroscopia vibracional na região do infravermelho utilizando transformada de Fourier (FTIR). A técnica consiste na absorção da radiação através de vibrações de átomos e moléculas em uma faixa ou estiramento característico.

Ponto de carga zero (pH_{PCZ})

Esta análise foi realizada utilizando o método de 11 pontos. Foram-se ajustados os pH de soluções, com HCl ou NaOH, em 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11 e 12 e em cada frasco também foram adicionados 50 mg de CACT junto a 50 mL de solução. Em seguida, estas suspensões foram submetidas à agitação, em banho Dubnoff-157, de 80 rpm por 24 h a 30°C.

As amostras foram filtradas em papel filtro e utilizou-se pHmetro para a determinação do pH final. O valor de pH_{PCZ} foi conhecido através da construção do gráfico pH inicial *versus* pH final.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O conteúdo de umidade apresentado pelo CATC foi de 6,12 %. Este resultado elevado pode ser explicado pela temperatura relativamente baixa de ativação (500 °C) e ainda assim, permanece abaixo do limite divulgado pela American Water Works Association (AWWA) B604/2012 que é de 8 %. A análise do conteúdo de cinza total do CATC foi realizada em triplicata e valor igual a 7,79 %.

Os resultados da análise de grupos funcionais de superfície do carvão ativado do caroço de tucumã, utilizando a metodologia de Boehm (1994), estão descritos na Tabela 1. Esta análise permitiu a determinação e quantificação desses grupos. Valores acima dos encontrados por Zubir et al. (2020): 0,65 e 0,217.

Tabela 1: Grupos funcionais de superfície presentes no carvão ativado do caroço de tucumã.

Amostra	Total de grupos ácidos (mEq.g ⁻¹)	Total de grupos básicos (mEq.g ⁻¹)
CATC	2,20	1,59

A análise dos espectros foi realizada à temperatura ambiente na região de 4000 a 500 cm⁻¹, ilustrados na Figura 1, permitindo a identificação dos grupos funcionais de superfície do CATC mostrados na Tabela 2.

As bandas 2922 e 2852 cm⁻¹ indicam alongamento de grupo CH (CH₂). Enquanto em 1744 cm⁻¹ aponta alongamento C=O e C=C. Em 1744 e 1562 cm⁻¹ indicam a presença de grupos funcionais C=O, C=C, estiramento O-H e como possíveis compostos ácidos carboxílicos, cetonas e outros. Alongamento C-O e estiramento O-H são indicados pelas bandas 1149 e 1021 cm⁻¹. Compostos aromáticos são apresentados pelo estiramento C-H e N-H nas bandas 843 e 716 cm⁻¹.

Figura 1: Espectros da análise no infravermelho.

Tabela 2: Bandas da análise FTIR e grupos funcionais.

Números de onda (cm ⁻¹)	Picos (cm ⁻¹)	Grupos funcionais	Compostos
2843-2863; 2916-2936	2922, 2852	Alongamento CH	Alcanos
1744	1744	Alongamento C=O	Éster
1500 - 1845	1744, 1562	C=O, C=C, estiramento O-H	Ácidos carboxílicos, aldeídos, anel aromático, cetonas, ácidos carboxílicos
950 - 1300	1149, 1021	Alongamento C-O Estiramento O-H	Álcoois primário, secundário e terciário, éteres, ésteres
650 - 1000	843, 716	Estiramento C-H Estiramento N-H	Grupos aromáticos

Fonte: Adaptado de Kumar et al. (2015).

O valor do pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}) foi determinado a partir da Figura 2. O pH_{PCZ} do CATC encontrado foi de 5,54, o que confirma a análise dos grupos funcionais de superfície do material adsorvente. Zubir et al. (2020) encontraram o valor de pH_{PCZ} de 6,25 para o carvão produzido a partir de galhos de

Pterocarpus indicus e ativado também como ZnCl_2 e Mu'azu et al. (2020) determinaram que lodo de esgoto ativado com ZnCl_2 apresentou pH_{PCZ} de 6,54.

Figura 2: Determinação do pH no ponto de carga zero do CATC.

CONCLUSÕES

O carvão ativado produzido a partir do caroço de tucumã (CATC), utilizando ZnCl_2 como ativante químico, apresentou grupos funcionais de superfície elevados e predominantemente ácidos que resultou em pH no ponto de carga zero igual a 5,54 e presença de diversos compostos como ácidos carboxílicos, cetonas e outros. O conteúdo de cinzas se mostrou elevado, mas dentro do aceitável, bem como o valor de umidade. O carvão ativado produzido a partir do endocarpo de tucumã apresentou características interessantes para aplicação na remoção de poluentes em efluentes líquidos, principalmente pela baixa temperatura de ativação/carbonização que torna o processo mais viável.

REFERÊNCIAS

BOEHM, L. E.. The Validity Effect: a search for mediating variables. *Personality and Social Psychology Bulletin*, v.20, n.3, p.285-293, 1994. DOI:

<http://dx.doi.org/10.1177/0146167294203006>

KUMAR, A.; JENA, H. M.. High surface area microporous activated carbons prepared from Fox nut (*Euryale ferox*) shell by zinc chloride activation. *Applied Surface Science*, v.356, p.753-761, 2015. DOI:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.08.074>

MU'AZU, N. D.; ZUBAIR, M.; JARRAH, N.; ALAGHA, O.; AL-

HARTHI, M. A.; ESSA, M. H.. Sewage Sludge ZnCl_2 -Activated Carbon Intercalated MgFe-LDH Nanocomposites: insight of the sorption mechanism of improved removal of phenol from water. *International Journal of Molecular Sciences*, v.21, n.5, p.1563, 2020. DOI:

<http://dx.doi.org/10.3390/ijms21051563>

ZUBIR, M. H. M.; ZAINI, M. A. A.. Twigs-Derived Activated Carbons via $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{ZnCl}_2$ Composite Activation for Methylene Blue and Congo Red Dyes Removal. *Scientific Reports*, v.10, n.1, p.14050, 2020. DOI:

<https://doi.org/10.1038/s41598-020-71034-6>