



ISSN: 2447-5580

Disponível em: <http://periodicos.ufes.br/BJPE/index>



ARTIGO ORIGINAL

OPEN ACCESS

PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DA PALHA DE MILHO E POSTERIOR UTILIZAÇÃO PARA REMOÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO DE EFLUENTES AQUOSOS

PRODUCTION OF ACTIVATED CHARCOAL FROM THE CORN PALETTE AND LATER USE TO REMOVE THE METHYLENE BLUE DYE FROM AQUEOUS EFFLUENTS

Thais Caliman Catelan^{1*}, & Ana Nery Furlan Mendes²

¹ Universidade Federal do Espírito Santo (UFES). Departamento de Ciências Naturais da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES) ^{1*} thais_calim@hotmail.com ² ananeryfm@gmail.com

ARTIGO INFO.

Recebido em: 30/01/2018

Aprovado em: 04/08/2018

Disponibilizado em: 05/07/2019

PALAVRAS-CHAVE:

Tratamento de efluentes. Adsorção. Resíduo agroindustrial. Ativação química.

KEYWORDS:

Effluent treatment. Adsorption. Agroindustrial residue. Chemical activation.

*Autor Correspondente: Catelan, T.C.

RESUMO

Os corantes provenientes de resíduos laboratoriais, quando não tratados adequadamente e despejados diretamente nos corpos de água, podem gerar um grande problema do ponto de vista ambiental, uma vez que são de difícil degradação. Sabendo que os carvões ativados são empregados industrialmente para o tratamento de efluentes e levando em conta a intensa preocupação com o meio ambiente, neste trabalho, foi utilizada a palha de milho para produção de carvão ativado (CA) e posterior aplicação para remoção do corante azul de metileno, presente em resíduos aquosos gerados nos laboratórios do CEUNES/UFES. A palha de milho foi pirolisada a 673 K por 30 minutos em atmosfera inerte e ativada quimicamente com solução de ZnCl₂. O CA foi caracterizado pelo teor de cinzas, método de Boehm, ponto de carga zero (PCZ), espectroscopia no infravermelho, índice de iodo e de azul de metileno. Através do método de Boehm e PCZ observou-se que os grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente eram ácidos. Foi utilizado um planejamento de experimentos do tipo 2^k com 2

pontos centrais, analisando duas variáveis (massa do carvão e pH) com intuito de verificar a porcentagem de remoção do corante, as melhores condições foram massa de 0,75 gramas de carvão e pH igual a 10, removendo 48,6% do corante. A cinética de adsorção foi melhor descrita pelo modelo de pseudo-primeira ordem. Concluiu-se que o CA teve uma capacidade de remoção do azul de metileno significativa.

ABSTRACT

Dyes from laboratory waste, when not properly treated and dumped directly into bodies of water, can generate a major environmental problem since they are highly structured molecules that are difficult to break down. Knowing that activated carbons are used industrially for the treatment of effluents and taking into account the intense concern for the environment, this work has used corn straw for the production of activated carbon (AC) and subsequent application for removal of the methylene blue dye present in aqueous wastes generated in the laboratories of CEUNES / UFES. The corn straw was pyrolyzed at 673 K for 30 minutes under inert atmosphere and chemically activated with ZnCl₂ solution. The CA was characterized by ash content, boehm method, zero charge (PCZ), infrared spectroscopy, iodine and methylene blue index. By the method of Boehm and PCZ it was observed that the functional groups present on the surface of the adsorbent were acidic. It was used a 2^k point experiment with two central points, analyzing two variables (coal mass and pH) in order to verify the percentage of dye removal, through which it was observed that the best conditions were mass of 0,75 grams of carbon and pH equal to 10, removing 48.63% of the dye. The adsorption kinetics was best described by the pseudo-first order model. It was concluded that CA had significant methylene blue removal ability.



INTRODUÇÃO

A poluição do meio ambiente por efluentes industriais tem aumentado gradativamente nas últimas décadas, tornando-se um grave problema social e ambiental. Muitas indústrias, especialmente as têxteis e de alimentos, utilizam corantes e pigmentos para colorir seus produtos (Piccin, Vieira, Gonçalves, Dotto, & Pinto, 2009). Devido às baixas taxas de fixação ao longo do processamento, uma grande parcela destes corantes é descartada nos efluentes industriais (Essawy, Ali, & Abdel-Mottaleb, 2008).

As substâncias corantes contribuem para a poluição de recursos hídricos, por apresentarem alta toxicidade e dificultarem a penetração dos raios solares, prejudicando o metabolismo fotossintético e por aumentar a demanda química de oxigênio (DQO) do efluente (Sanghi & Bhattacharya, 2002).

Dessa forma, o desenvolvimento de tecnologias eficientes e baratas para o tratamento de efluentes contendo corantes constitui uma necessidade, e muitos estudos, tais como Hsing & De Paula (2011), Bugiereck, et al., (2014) e Brum, et al., (2008) estão sendo dedicados a esse campo de pesquisa.

Nos últimos anos, foram desenvolvidos vários processos de tratamento para os efluentes, como, separação por membrana, eletroquímica, floculação-coagulação, osmose reversa, oxidação de ozônio, tratamentos biológicos, entre outros. No entanto, esses métodos são seletivos e de alto custo, dificultando a utilização dos mesmos. Dentre as alternativas de descoloração do efluente, a tecnologia de adsorção é considerada a mais eficaz e comprovada como tecnologia que possui aplicações no tratamento de águas residuais (Sanghi & Bhattacharya, 2002).

A adsorção é um processo de separação sólido-líquido ou sólido-gás aplicável a tratamento de efluentes, no qual, os componentes presentes em baixas concentrações na fase fluida são transferidos para a superfície do adsorvente, mediante interações físicas ou químicas, removendo-os desta fase (McCabe, Smith, & Harriot, 2001).

Segundo Koroishi, et al., (2000) uma das técnicas de destaque no Brasil é a utilização de resíduos agroindustriais e florestais para a síntese de carvão ativado, o qual pode ser empregado no tratamento de efluentes por adsorção.

O carvão ativado é um material que apresenta alta capacidade de adsorção, sendo eficiente e amplamente utilizado para o tratamento de água e efluentes. Entretanto, a fabricação desses



adsorventes é de alto custo devido à origem e o valor da matéria-prima (Baccar, Bouzid, Feki, & Montiel, 2009).

Nesse sentido, existe um crescente interesse na busca de materiais alternativos de baixo custo que possam ser utilizados na produção de carvão ativado. O desafio é produzir o carvão ativado com as características dos carvões já industrializados comercialmente, ou seja, que apresente área superficial elevada, diversidade de poros e valor agregado, que justifique a pesquisa e a necessidade de uma melhor compreensão e práticas ambientalmente corretas (Gonçalves, et al., 2007).

De acordo com Cardoso, Pinto, Lima & Calvete (2011), nos últimos anos houve um número considerável de estudos sobre materiais alternativos para a produção de carvão ativado a partir de resíduos agrícolas. Assim, neste trabalho, é descrito a utilização da palha de milho, a qual é um resíduo sólido agrícola da região de São Mateus (ES), na produção de carvão ativado e, posteriormente, foi avaliada sua aplicação na remoção do corante azul de metileno presente em um resíduo obtido dos laboratórios de graduação do curso de Engenharia Química da Universidade Federal do Espírito Santo – UFES - campus São Mateus.

MATERIAIS E MÉTODOS

1 COLETA E LIMPEZA DA PALHA DE MILHO VERDE (PM)

As amostras de palha de milho verde (PM) foram coletadas em feiras públicas da cidade de São Mateus/ES. O material coletado foi lavado 10 vezes com água fervendo e 10 vezes com água corrente a temperatura ambiente, alternando a água quente e fria, até que as palhas não liberassem mais impureza na água quente, e por último, 2 vezes com água destilada fervendo e mais 2 vezes com água destilada a temperatura ambiente. Por fim, as palhas foram secas em estufa a 333 K até massa constante e após a secagem foram trituradas com o auxílio do moinho de facas e passadas em peneiras de abertura 1,68 mm.

2 PRODUÇÃO DO CARVÃO ATIVADO

O carvão ativado (CA) foi produzido de acordo com a metodologia de Gonçalves *et al.* (2007) com algumas modificações. As amostras peneiradas foram colocadas em um reator, no qual foi realizada a pirólise, e foram submetidas ao processo de carbonização à atmosfera inerte, por 30 minutos, a 673 K, com taxa de aquecimento de 288 K.min⁻¹, com fluxo de nitrogênio na vazão de 180 mL.min⁻¹. A temperatura utilizada na pirólise foi determinada através da análise termogravimétrica.



A ativação do carvão foi realizada de acordo com a metodologia de Brum *et al.* (2008) com algumas modificações, no qual foram utilizados 10 g do material carbonizado e foram colocados em contato a temperatura ambiente durante 24 horas, com 10 g de Cloreto de Zinco (marca: Isofar, PA) dissolvido em 30 mL de água destilada, garantindo uma proporção de 1:1 ($ZnCl_2$ /material). As amostras do tratamento químico foram lavadas, primeiramente, com uma solução de HCl (marca: Dinâmica, pureza: 37%) a 2,5% (v/v), para remoção dos íons de zinco e desobstrução dos poros. Posteriormente as amostras foram lavadas com água destilada até obtenção do pH da água de lavagem igual ao pH inicial da água e em seguida secou-se o material em estufa a 383 K por 1 hora.

3 CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO

3.1 TEOR DE CINZAS

O teor de cinzas foi determinado seguindo a norma TAPPI T211 om-85 de acordo com a metodologia de (Barreiros, Gonçalves, Sansigolo, & Poggiani, 2007).

3.2 MÉTODO DE BOEHM

O método de Boehm foi realizado de acordo com a metodologia de Gonsalves, Leite Filho, Medeiros & Araújo (2014) para estimar a quantidade de sítios ácidos totais (grupos carboxílicos, fenólicos e lactonas) e básicos totais (grupos aminos) na superfície do adsorvente.

Para estimar a quantidade de sítios ácidos totais, 0,05 g do CA permaneceram em contato por 24 h, em recipiente fechado, com 20 mL de uma solução padrão de NaOH (marca: Dinâmica, PA) $0,050 \text{ mol.L}^{-1}$. O mesmo procedimento foi realizado usando 20 mL de uma solução padrão de HCl $0,050 \text{ mol.L}^{-1}$ para estimar a quantidade de sítios básicos totais. Os frascos foram agitados manualmente, repetidas vezes, ao longo de 24 h. Finalizado o tempo de contato, titulou-se 10 mL do sobrenadante de cada solução com HCl padronizado $0,030 \text{ mol.L}^{-1}$ e com NaOH padronizado $0,030 \text{ mol.L}^{-1}$, respectivamente, utilizando como indicador a fenolftaleína, para se obter quanto de base ou ácido foram neutralizados pelos grupos funcionais presentes no adsorvente. Os experimentos foram realizados em triplicata, sendo o resultado expresso em mmol.g^{-1} .

3.3 PONTO DE CARGA ZERO (PCZ)

Utilizou-se a metodologia de Gonsalves *et al.* (2014) para determinar o ponto de carga zero da superfície do CA. Este foi estimado misturando-se 0,05 g do CA com 25 mL de soluções aquosas, previamente fervidas a 373 K, com os seguintes valores de pH inicial: 2,0; 3,0; 4,0;



5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0 e 10,0. O pH inicial em cada solução foi devidamente ajustado usando soluções diluídas de HCl e NaOH e com auxílio de um medidor de pH Tecnoport mPA - 210. Os frascos foram fechados e agitados manualmente, repetidas vezes, ao longo de 24 h. Finalizado o tempo de contato, mediu-se o pH de cada solução novamente para obtenção do valor de pH final. Realizou-se os experimentos em triplicata.

3.4 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

Foi utilizado o equipamento Espectrofotômetro Agilent Technologies – Cary 630 FTIR, utilizando o acessório de refletância total atenuada (ATR), para caracterizar a superfície da amostra sólida do CA *in natura*, variando o comprimento de onda de 400 a 4000 cm^{-1} para realizar a espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier.

3.5 DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS

3.5.1 ÍNDICE DE AZUL DE METILENO (IAM) OU MESOPOROSIDADE

Tomando-se como referência a norma japonesa JIS, *Japanese Industrial Standard*, K 1474 (1991) e a metodologia utilizada por Cruz (2010) com algumas modificações, determinou-se a mesoporosidade dos carvões a partir da adsorção de moléculas da solução do corante azul de metileno com concentração de 1,2 g.L^{-1} . Inicialmente foi construída uma curva analítica com diluições da solução de azul de metileno, empregando-se as concentrações: 0,24; 0,48; 1,2; 2,4; 4,8; 6,0; 12,0 mg/L. As leituras foram realizadas no espectrofotômetro de UV-Vis (*Thermo Scientific GENESYS 10S UV/Vis Spectrophotometer*) no comprimento de onda de 665 nm.

Posteriormente as amostras secas em estufa a 423 K por 1h foram pesadas (0,50 g) e inseridas em frascos Erlenmeyer, em que foi adicionado também 50 mL da solução de azul de metileno 1,2 g.L^{-1} , agitou-se esta solução por 30 minutos a 150 rpm em uma incubadora Shaker (marca Solab, Modelo SL222) e com a temperatura de 298 K. A suspensão foi separada por gravidade e alíquotas de 1,0 mL foram retiradas e suas absorbâncias foram medidas no UV-visível no comprimento de onda de 665 nm. Quando o valor da absorbância estava fora do limite do UV-visível utilizado, as amostras eram diluídas com ácido acético (0,25%) para 100 mL em balões volumétricos, e, posteriormente, eram realizadas as medidas das absorbâncias nas mesmas condições.



3.5.2 ADSORÇÃO DE IODO OU MICROPOROSIDADE

Analisou-se a micro porosidade conforme a metodologia de Muller, Raya-Rodriguez, & Cybis, (2009), a qual foi baseada na norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas (1991) - MB 3410 Carvão ativado pulverizado - Determinação do número de iodo. Primeiramente, pesou-se 0,50 g de carvão ativado (previamente seco em estufa a 383 K/1h), e transferiu-se para um Erlenmeyer de 250 mL. Em seguida, adicionou-se 5 mL de solução de ácido clorídrico 1:5 (v/v – ácido clorídrico/água) sob agitação. A solução foi aquecida até a ebulição e mantida assim por 30 segundos em chapa aquecedora e, posteriormente, resfriada a temperatura ambiente. Ao Erlenmeyer foram adicionados 50 mL de solução de iodo 0,1N, que foram fechados e agitados vigorosamente por 30 segundos.

Em seguida, filtrou-se a solução resultante com papel filtro em um funil de vidro comum. Rejeitou-se os primeiros 10 mL do filtrado e o restante foi coletado em um béquer. A solução contida no béquer foi homogeneizada e foram transferidos 25 mL para um Erlenmeyer. Em seguida, titulou-se a amostra com uma solução de tiosulfato de sódio 0,1N até coloração levemente amarelada, neste ponto foram adicionados 2 mL de solução indicadora de amido 0,5% (m/v) e a titulação continuou até que a coloração azul desapareceu. O volume de tiosulfato de sódio gasto foi registrado.

4 ADSORÇÃO

Nos testes de adsorção, utilizou-se um planejamento de experimentos do tipo 2^k com 2 pontos centrais, analisando duas variáveis (massa do carvão e pH) com intuito de verificar a porcentagem de remoção do corante. As condições dos testes de adsorções foram determinadas de acordo com Leal *et al.* (2012) com algumas modificações. Assim, utilizou-se as massas de 0,25, 0,50 e 0,75 gramas de carvão ativado e os valores de pH de 4, 7 e 10. Os testes foram realizados no tempo de 60 minutos em uma incubadora Shaker.

Tabela 1 - Planejamento de experimentos para adsorção no corante azul de metileno.

Ensaio	Massa (g)	pH
1	0,25	4
2	0,25	10
3	0,75	4
4	0,75	10
5	0,50	7
6	0,50	7



A porcentagem de remoção (%R) foi calculada a partir das concentrações dos corantes em cada uma das análises utilizando a Equação 1:

$$\%R = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

Em que, C_0 é a concentração inicial do resíduo de azul de metileno e C é a concentração resultante da adsorção em cada uma das análises. As concentrações foram obtidas com auxílio de curvas analíticas do azul de metileno, as quais foram produzidas através das absorbâncias medidas no espectrofotômetro (UV-visível), no comprimento de onda de 665 nm.

Os resultados do planejamento de experimento foram analisados com o auxílio das seguintes ferramentas: Tabela de Efeitos, Modelo Matemático, Gráfico de Superfície e Análise de Resíduos, empregando o software *Statistica*.

5 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Após a determinação das condições que apresentaram maior remoção do azul de metileno do efluente, através do planejamento experimental, foi realizado um ensaio utilizando a condição ótima. O estudo de cinética de adsorção foi realizado com a variação do tempo de contato em 0; 5; 10; 15; 20; 30; 45; 60; 75 e 90 minutos. Nos tempos pré-definidos a agitação de cada erlenmeyer foi interrompida e uma alíquota do sobrenadante foi retirada para análise usando uma micropipeta e tomando-se cuidado para não aspirar o adsorvente.

A partir deste ensaio determinou-se a ordem cinética da operação de adsorção com o carvão ativado. Neste trabalho, foram testados os modelos cinéticos de pseudo 1ª ordem e de pseudo 2ª ordem, nos quais, foram utilizadas as equações 2 e 3.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (2)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

Considerando-se os modelos cinéticos citados, q_t (mg.g^{-1}) e q_e (mg.g^{-1}) representam a capacidade de adsorção no tempo t (minutos) e no equilíbrio, respectivamente; K_1 (min^{-1}) a constante de velocidade do modelo cinético de pseudo-primeira ordem; K_2 ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$) a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem.



RESULTADOS E DISCUSSÃO

1 CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO (CA)

A Figura 1 mostra como ficou a palha de milho limpa e seca e como ficou o CA produzido. O CA apresentou teor de cinzas igual a 2,71%. O baixo teor de cinzas encontrado no CA é um fator positivo para adsorção, visto que a matéria mineral causa um efeito desfavorável sobre o processo, adsorvendo, preferencialmente, água, devido ao caráter hidrofílico, ao invés do corante. Assim, quanto menor o teor de cinzas, maior a capacidade adsortiva (Alves, Mangueira, Gomes, & Sena, 2015).

Figura 1 - À esquerda, palha de milho após limpeza e secagem, e à direita, carvão ativado produzido.



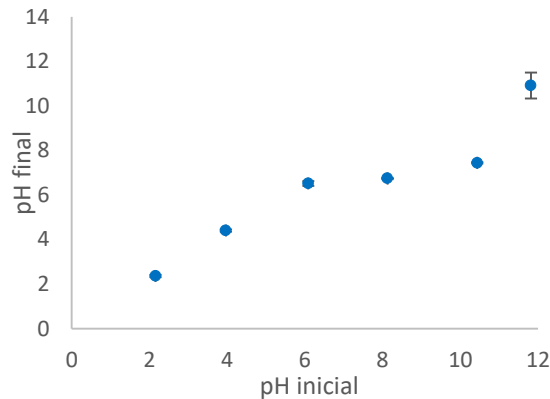
O CA foi estudado através de diferentes métodos com o objetivo de avaliar suas características superficiais.

Analisando-se o gráfico da Figura 2 verifica-se que o PCZ para o carvão é de aproximadamente 6,6. Este dado indica que em sua superfície existem majoritariamente grupos ácidos, no qual, para valores de pH inferiores ao PCZ, a carga superficial é positiva e a adsorção de ânions é favorecida, já para valores de pH superiores ao PCZ a carga superficial é negativa e a adsorção de cátions é favorecida.

Em meio ácido, a presença de íons H⁺ em excesso competem com grupos catiônicos do corante e os sítios de adsorção. Em meio alcalino, a superfície do material adsorvente pode apresentar carga superficial líquida negativa, o que favorece o processo de adsorção do corante catiônico, como é o caso do azul de metileno (Oliveira, Coelho, & Melo, 2018).



Figura 2 - Plotagem de pH inicial versus final para a determinação do PCZ do CA.



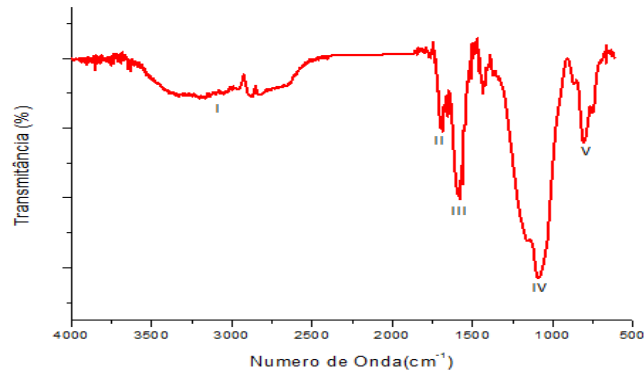
A caracterização ácido-base do CA pelo método de Boehm confirmou o estudo de PCZ, visto que esta titulação revelou uma quantidade ligeiramente maior de sítios ácidos ($12,8 \pm 0,1$ mmol.g⁻¹) em relação aos básicos ($10,1 \pm 0,3$) mmol.g⁻¹ disponíveis na superfície do adsorvente.

Os valores do número de iodo (NI) e do índice de azul de metileno (IAM) podem ser utilizados como indicadores da capacidade adsorptiva do carvão. O IAM diz respeito a obtenção da estimativa sobre a quantidade de mesoporos (de 20 a 500 Å) presentes, já o NI leva em consideração a quantidade de microporos (menores do que 20 Å). O valor do IAM encontrado foi de 118,9 mg/g de carvão, porém, não foi encontrado um valor na literatura para possível comparação. O NI foi de 373,2 mg/g de carvão, segundo a Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT - NBR 11834 (1991) o limite mínimo do NI para carvões é de 600 mg/g, logo, o carvão produzido não atende aos requisitos da NBR.

A análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (Figura 3) foi realizada no CA, resultando na presença de estiramentos vibracionais atribuídas a grupos hidroxilas (O-H), característicos de grupos fenólicos, álcoois e ácidos carboxílicos entre 3500 – 2500 cm⁻¹(I) e de aminas primárias e secundárias entre 3500-3100 (I); ácido carboxílico (C=O) entre 1725 – 1700 cm⁻¹(II); em aproximadamente 1650 cm⁻¹, C=C de aromáticos, típicos de materiais carbonáceos (III); C-O de grupos fenólicos, álcoois e éteres entre 1200-1050 cm⁻¹ (IV); ligação de carbono com halogênio em aproximadamente 780 cm⁻¹, esta banda pode ter sido formada devido a ativação com Cloreto de Zinco (V) (Barbosa, 2007).



Figura 3 - Espectro do Infravermelho da CA.



2 TESTES DE ADSORÇÃO

Realizou-se análise estatística para quantificar os efeitos da massa e do pH na adsorção do corante AM utilizando o carvão ativado. O resultado do planejamento de experimentos é mostrado na Tabela 2, pode-se observar que a melhor condição foi a da análise 4, a qual teve uma % R de 48,63%.

Tabela 2 - Resultados experimentais para a adsorção do AM. A concentração inicial do resíduo do corante foi de 16,98 mg.L⁻¹.

Ensaio	Massa (g)	pH	% Remoção
1	0,25	4	22,45
2	0,25	10	26,12
3	0,75	4	34,84
4	0,75	10	48,63
5	0,50	7	35,16
6	0,50	7	37,08

Na Tabela 3 são exibidos os resultados da análise de efeitos, considerando-se os termos que influenciaram de forma significativa na remoção do corante, ou seja, valores com p-valor < 0,10.

Tabela 3 - Efeitos das variáveis pH e massa (g) sobre a porcentagem de corante removida com 90% para o nível de confiança (R² = 0,90).

Fator	Efeito	Desvio	p-valor
Média	34,05	1,50	0,000186
pH	8,73	3,67	0,097434
Massa (g)	17,45	3,67	0,017602

*As análises foram significativas quando p-valor < 0,10.



Na Tabela 3 é observado que a massa apresenta uma maior influência na variável resposta, já que o valor do efeito é maior. Os fatores (pH e massa) influenciaram a variável dependente (% R) de maneira diretamente proporcional, visto que os valores de seus efeitos são positivos. Para confirmar que o modelo linear do planejamento 2^k com dois pontos centrais era adequado, foi realizada a análise de curvatura, a qual comprovou a linearidade do mesmo, pois $p > 0,10$.

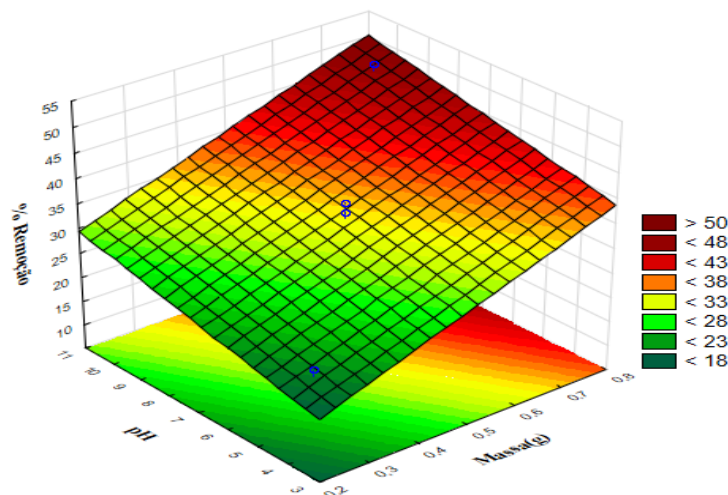
A equação matemática que fundamenta as análises experimentais, gerada através dos coeficientes de regressão no *software* é mostrada na equação 4:

$$\% R = 6,41 + 34,90.M + 1,45.pH \quad (4)$$

Esta equação é válida para valores das massas entre 0,25 a 0,75 g, e pH entre 4 a 10, correspondentes aos intervalos estudados neste trabalho. A qualidade do modelo matemático pode ser observada pelo o coeficiente de correlação ($R^2 = 0,90$), o qual deve ser maior ou igual a 0,90.

Na Figura 4 é apresentada a superfície resposta para a % R, no qual quanto maiores os valores das massas e dos pHs, maior remoção do corante azul de metileno, isto é representado no gráfico pela coloração vermelha escura, região em que a % R indica maiores valores.

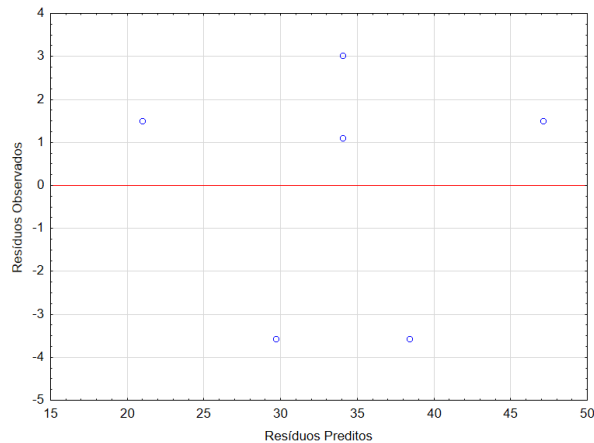
Figura 4 - Superfície de resposta para a remoção do corante de azul de metileno em função da massa do carvão e do pH.



Para avaliar a normalidade dos erros, construiu-se um gráfico de análise residual que relaciona resíduos com os valores previstos da variável dependente, representado na Figura 5.



Figura 5 - Gráfico de padrões de comportamento dos resíduos preditos vs. observados.



Os pontos experimentais estão distribuídos aleatoriamente, caracterizando uma variância constante dos erros, o que é esperado para uma boa distribuição. Portanto, os dados são aleatórios e independentes.

Segundo Leal, et al., (2012) a remoção do azul de metileno é favorecida em pHs alcalinos, já que, este corante é uma molécula de caráter catiônico, desse modo em pH ácido pode ocorrer uma competição entre os íons H^+ em solução e o corante pelo adsorvente, diminuindo a eficiência de adsorção nesse pH.

De acordo com Valcarenghi, et al., (2014) os melhores resultados de remoção do corante AM foram obtidos com o aumento da massa de adsorvente, sendo que as maiores remoções foram observadas com massa de 6 g para o carvão ativado (aproximadamente 100% de remoção), a concentração do corante no início era de 150 mg.L^{-1} . Geçgel, Ozcan & Gurpinar (2012) utilizaram o mesmo corante (com concentração inicial de 250 mg.L^{-1}) para adsorção com carvão ativado de casca de ervilha e obtiveram aumento de 33,58% para 99,41% de remoção em função do aumento de massa de adsorvente de 0,05 para 0,2 g. Ikeno (2013) obteve 81,6% de remoção do AM (com concentração inicial de 150 mg.L^{-1}) nos ensaios com a maior massa (1,0 g) a $30 \text{ }^\circ\text{C}$.

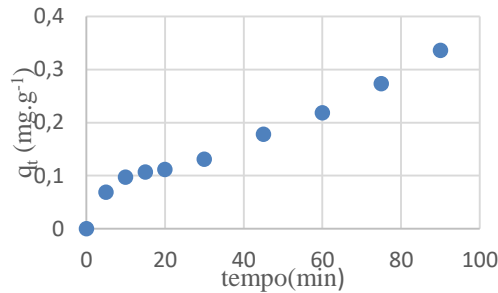
Comparando os dados obtidos do planejamento de experimentos com os encontrados na literatura, pode-se dizer que o carvão ativado, apesar de ter realizado uma remoção significativa, poderia ter sido mais eficiente caso a massa do CA utilizada na adsorção fosse maior.



3 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A Figura 6 demonstra a plotagem dos dados experimentais utilizando-se a quantidade adsorvida (q_t) de AM em função do tempo de contato. Verifica-se que o processo adsorptivo do adsorvente do CA é tempo dependente e linear. Indicando que quanto maior o tempo, maior a capacidade de remoção do corante.

Figura 6 - Adsorção de AM com CA em função do tempo de contato.



Para adquirir informações sobre a cinética de adsorção do corante AM pelo CA, os dados experimentais foram ajustados aos modelos cinéticos de Pseudo-primeira ordem e Pseudo-segunda ordem. Os gráficos apresentados nas Figuras 7 e 8, mostram os resultados obtidos.

Figura 7 - Gráfico para a cinética de adsorção de pseudo-primeira ordem.

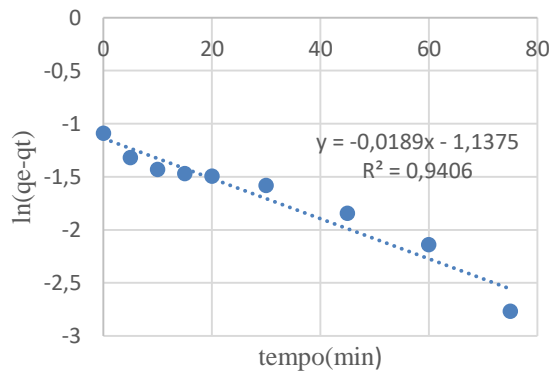
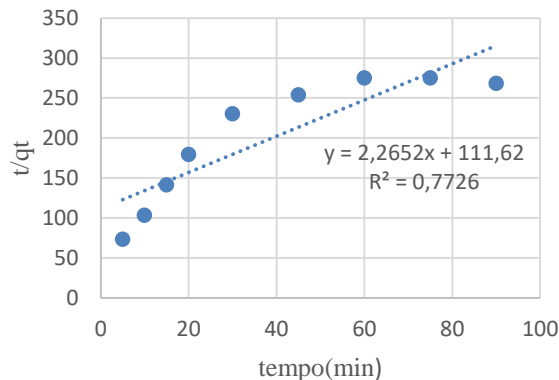


Figura 8 - Gráfico para a cinética de adsorção de pseudo-segunda ordem.



Citação (APA): Catelan, T.C., & Mendes, A.N.F. (2019). Produção de carvão ativado a partir da palha de milho e posterior utilização para remoção do corante azul de metileno de efluentes aquosos. *Brazilian Journal of Production Engineering*, 5(3): 139-154.

O ajuste dos dados obtidos no gráfico da Figura 7 manifesta um coeficiente de correlação de $R^2 = 0,9406$, enquanto que o gráfico da Figura 8 apresenta $R^2 = 0,7726$. Estes resultados permitem concluir que a adsorção do AM empregando o CA segue uma cinética de pseudo-primeira ordem. Dessa forma, calculou-se o valor da constante cinética de pseudo-primeira ordem obtendo-se $k_1 = 0,0189 \text{ min}^{-1}$.

Segundo os dados encontrados na literatura, os modelos cinéticos para adsorção de azul de metileno utilizando carvão ativado como adsorvente são de pseudo-segunda ordem (Hameed, Din, & Ahmad, 2007; Mahmoudi, Hosni, Hamdi, & Srasra, 2015; Valcarenghi, et al., 2014), não podendo ser comparado com o modelo deste trabalho.

CONCLUSÃO

O carvão ativado mostrou-se um material com predominância de grupos ácidos de acordo com o método de Boehm e PCZ. Através do planejamento de experimentos, observou-se que maiores valores da massa do carvão e pH da solução de AM influenciavam positivamente na adsorção e garantiram maior remoção do corante. A análise com melhores resultados foi aquela com massa de carvão de 0,75 g e com pH 10, nesta ocorreu uma remoção de 48,63 %.

Diante dos resultados obtidos, conclui-se que a palha de milho pode ser utilizada para a produção de carvão ativado, colaborando para a redução dos custos no processo de obtenção do carvão e minimizando os impactos ambientais causados pelo despejo incorreto de corantes industriais.

AGRADECIMENTOS

O autor agradece ao Centro Universitário Norte do Espírito Santo – CEUNES - e a Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Espírito Santo – FAPES – pelo os laboratórios cedidos para as pesquisas e pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. (1991). *Carvão Ativado Pulverizado – Especificação*. NBR 11834. Rio de Janeiro.

Alves, R.F., Manguiera, E.S.V., Gomes, S. F., & Sena, R.F. (2015). Produção de carvão ativado a partir de endocarpo de coco da baía visando o armazenamento de gás natural. In: *Anais do I Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo, Gás natural e Biocombustível*. Realize Eventos & Editora, 1. Campina Grande, PB.



Citação (APA): Catelan, T.C., & Mendes, A.N.F. (2019). Produção de carvão ativado a partir da palha de milho e posterior utilização para remoção do corante azul de metileno de efluentes aquosos. *Brazilian Journal of Production Engineering*, 5(3): 139-154.

Baccar, R., Bouzid, J., Feki, M., & Montiel, A. (2009). Preparation of activated carbon from Tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions. *Journal of Hazardous Materials*, 162, 1522–1529. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.06.041.

Barbosa, L.C.A. (2007). *Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos* (1a ed., p.198). Viçosa: Editora UFV.

Barreiros, R.M., Gonçalves, J.L.M., Sansigolo, C.A., & Poggiani, F. (2007). Modificações na produtividade e nas características físicas e químicas da madeira de eucalyptus grandis causadas pela adubação com lodo de esgoto tratado. *Revista Árvore*, 31(1), 103-111. doi:10.1590/S0100-67622007000100012.

Brum, S. S., Bianchi, M. L., Silva, V. L., Gonçalves, M., Guerreiro, M. C., & Oliveira, L. C. A. (2008). Preparação e caracterização de carvão ativado produzido a partir de resíduos do beneficiamento do café. *Química Nova*, 31(5), 1048-1052. doi:10.1590/S0100-40422008000500019.

Bugiereck, A.M., Behling, S.M., Fiori, M.A., Mello, J.M.M., Colpani, G.L., & Magro, J.D. (2014). Adsorção de corante catiônico por carvão ativado de casca de banana. In: *Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química*. Editora Blucher. Florianópolis.

Cardoso, N.F., Pinto, R., Lima, E.C., & Calvete, T. (2011). Removal of remazol black B textile dye from aqueous solution by adsorption. *Desalination*, 269(1), 92-103. doi:10.1016/j.desal.2010.10.047.

Cruz, O.F. (2010). *Produção de Carvão Ativado a partir de produtos residuais de espécies nativas da região amazônica*. Dissertação de mestrado, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Manaus, Brasil.

Essawy, A.A., Ali, A.E.-H., & Abdel-Mottaleb, M. (2008). Application of novel copolymer-TiO₂ membranes for some textile dyes adsorptive removal from aqueous solution and photocatalytic decolorization. *Journal of Hazardous Materials*, 157, 547–552. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.01.072.

Geçgel, U., Ozcan, G., & Gurpinar, G.C. (2012). Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution by Activated Carbon Prepared from Pea Shells (*Pisum sativum*). *Journal of Chemistry*, 20(13), 1-9. doi:10.1155/2013/614083.

Gonçalves, M., Guerreiro, M.C., Bianchi, M.L., Oliveira, L.C.A. Pereira, E.I. & Dallago, R.M. (2007). Produção de carvão a partir de resíduo de erva-mate para a remoção de



Citação (APA): Catelan, T.C., & Mendes, A.N.F. (2019). Produção de carvão ativado a partir da palha de milho e posterior utilização para remoção do corante azul de metileno de efluentes aquosos. *Brazilian Journal of Production Engineering*, 5(3): 139-154.

contaminantes orgânicos de meio aquoso. *Revista Ciência Agrotécnica*, 31(5), 1386-1391. doi:10.1590/S1413-70542007000500017.

Gonsalves, A.A., Leite Filho, C.A., Medeiros, F. S., & Araújo, C. R. M. (2014). Casca do tamarindo: caracterização e estudos de adsorção de azul de metileno e cromo (VI) usando a técnica de banho finito de líquido. *Revista Virtual de Química*, 6(5), 1466-1482. doi:10.5935/1984-6835.20140095.

Hameed, B.H., Din, A.T.M., & Ahmad, A.L. (2007). Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: Kinetics and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials*, 141, 819–825. doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.07.049.

Hsing, T.Y., & De Paula, N.F. (2011). Produção e caracterização de carvão ativado de quatro espécies de bambu. *Ciência & Tecnologia*, 3.

Ikeno, D.S. (2013). *Remoção de azul de metileno de efluente têxtil sintético por adsorção usando pó de serragem do gênero Pinus sp.* 59 f. Monografia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, Brasil.

JIS - Japanese Industrial and Standard. (1991). *Adsorptivity of methylene blue*. In: JIS K 1474-1991. Japanese Standards Association, 5–7. Tokyo.

Koroishi, E.T., Bonan, A.A., Andrade, C.B. Silva, A.F., Santos, W.L.F. & Silva, C.F. (2000). Determinação de isotermas de adsorção de corante têxtil em carvão ativo, serragem e algas marinhas arribadas. *Acta Scientiarum*, 54(5), 1185-1188. doi:10.4025/actascitechnol.v22i0.3365.

Leal, P.V.B., Gregório, A.M., Otoni, E., Silva, P.R., Krauser, M.O., & Holzbach, J.C. (2012). Estudo da adsorção do corante azul de metileno em resíduos de babaçu. *Journal of Biotechnology and Biodiversity*, 3(4), 166-171.

Mahmoudi, K., Hosni, K., Hamdi, N., & Srasra, E. (2015). Kinetics and equilibrium studies on removal of methylene blue and methyl orange by adsorption onto activated carbon prepared from date pits-A comparative study. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 32(2), 274-283. doi:10.1007/s11814-014-0216-y.

Mccabe, W.L., Smith, J.C., & Harriot, P. (2001). *Unit Operations of Chemical Engineering* (6a ed.). Nova York: McGraw Hill International Edition.

Muller, C.C., Raya-Rodriguez, M.T.R., & Cybis, L.F. (2009). Adsorção em carvão ativado em pó para remoção de microcistina de água de abastecimento público. *Engenharia Sanitária*, 14(1), 29-38. doi:10.1590/s1413-41522009000100004.

Oliveira, F.M., Coelho, L.M., & Melo, E.I. (2018). Avaliação de processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante azul de metileno. *Revista Matéria*, 23(4). doi:10.1590/s1517-707620180004.0557.



Citação (APA): Catelan, T.C., & Mendes, A.N.F. (2019). Produção de carvão ativado a partir da palha de milho e posterior utilização para remoção do corante azul de metileno de efluentes aquosos. *Brazilian Journal of Production Engineering*, 5(3): 139-154.

Piccin, J.S., Vieira, M.L.G., Gonçalves, J.O., Dotto, G.L., & Pinto, L.A.A. (2009). Adsorption of FD&C Red No. 40 by chitosan: Isotherms analysis. *Journal of Food Engineering*, 95(1), 16-20. doi:10.1016/j.jfoodeng.2009.03.017.

Sanghi, R., & Bhattacharya, B. (2002). Review on decolorisation of aqueous dyesolutions by low cost adsorbents. *Coloration Technology*, 118(5), 256-269. doi:10.1111/j.1478-4408.2002.tb00109.x.

Valcarenghi, G., Ribeiro, L.F.P., Trevizani, J.L.B., Lunardi, L.M., Carvalho, K.Q., Passig, F.H., Freire, F.B., Castro, T.M., & Kreutz, C. (2014). Adsorção de azul de metileno de solução aquosa com utilização de pó de serragem de mdf e madeirite e carvão ativado granular. In: *Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química*. Editora Blucher. Florianópolis.

