

Produção e Caracterização de Carvão Ativado Obtido a Partir de Resíduos do Refino do Óleo de Cozinha

Kelvin Goularte dos Santos¹ Elidio Angioletto²

Resumo A contaminação de águas residuais por corantes e outros compostos cresce conforme o aumento da industrialização, ocasionando problemas à biota aquática e à saúde humana, sendo imprescindível o tratamento dos mesmos por tecnologias como a adsorção por carvão ativado. Neste trabalho, o carvão ativado foi produzido a partir do resíduo do refino do óleo de fritura, avaliando a sua eficiência na adsorção de azul de metileno. O resíduo foi tratado fisicamente variando a temperatura de 500 a 700 °C, com tempo de carbonização entre 15 e 75 minutos. A condição que apresentou maior capacidade adsorptiva foi com 500 °C e 75 minutos de carbonização. A cinética de adsorção mostrou que o modelo de pseudo-segunda ordem ajustou-se melhor aos dados experimentais, com R² de 0,98 e a isoterma de Langmuir-Freundlich apresentou uma quantidade adsorvida calculada (13,2 mg.g⁻¹) mais próxima do experimental (14,0 mg.g⁻¹). A quantidade de corante adsorvida pelo adsorvente obtido da farinha de óleo de fritura foi superior a outros adsorventes alternativos encontrados na literatura, comprovando a viabilidade do processo.

Palavras-chave: Carvão Ativado • Processo Adsorptivo • Reúso

✉ ¹ kelvin_goularte@hotmail.com

✉ ² ean@unesb.net

1 Introdução

De toda água disponível no globo terrestre, entre 0,29 a 0,49% está disponível para a humanidade [1]. Por isso a importância de tratar e reciclar águas residuais. A poluição da água é um dos maiores desafios da atualidade e pesquisadores do mundo todo estão buscando abordagens diferentes de enfrentar esse problema [2]. Os efluentes das indústrias têxtil e farmacêutica se tornaram uma grande ameaça ao meio ambiente, enquanto uns são tóxicos para a vida aquática, outros se tornam cancerígenos no processo de degradação [3].

Além dos corantes, os metais pesados são substâncias extremamente prejudicial ao meio ambiente, pela toxicidade e pela incompatibilidade com as formas tradicionais de tratamento de efluente [4].

As técnicas tradicionais de tratamento de efluente (coagulação, flotação e sedimentação) são eficientes na remoção de material particulado. No entanto, na remoção de cor e metais pesados, são ineficientes, sendo os processos adsorptivos com carvão ativado mais eficientes para esses casos [5].

Dentre as aplicações do carvão ativado estão tratamento de água, descolorante, recuperação de solventes, filtros de proteção e purificação de gases [6].

Pelo alto valor econômico do carvão ativado, adsorventes alternativos têm sido largamente pesquisados, para redução de custos com matéria prima e também na reutilização de resíduos da indústria de alimentos [7].

No Brasil, são utilizados mais de 9 bilhões de litros de óleo de cozinha e com as políticas de logística reversa, as empresas que coletam e refinam este óleo para posterior utilização na produção de biodiesel e diversos outros produtos, geram quantidades significantes de farinha. Este resíduo apresenta entre 30% e 50% de umidade, além de óleo residual. Geralmente, todo esse material é destinado para empresas que realizam compostagem, acarretando custos de processo [8].

Com isso, o presente trabalho avalia a possibilidade de aplicação desse resíduo na produção de carvão ativado e sua aplicação como material adsorvente.

2 Materiais e métodos

2.1 Preparação e caracterização das amostras

O material de estudo foi coletado manualmente em uma empresa de refino do óleo de cozinha, situada na cidade de Torres – Rio Grande do Sul (Brasil).

A caracterização do resíduo foi cedida pela empresa.

O corante utilizado foi o azul de metileno (AM), composto catiônico [9].

2.2 Análise térmica (TGA/DSC)

Foi utilizado um termogravimétrico (Netzsch, STA 449 F3 Jupiter) para determinar os picos endotérmicos e exotérmicos, a perda de massa, bem como delimitar a faixa de temperatura para a

carbonização do material. Utilizou-se ar sintético como gás de arraste, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até 1000 °C.

2.3 Análise morfológica e área superficial

A caracterização do carvão ativado foi realizada através de análise de BET (Quantachrome NOVA 1200e), com o intuito de obter as áreas superficiais. A morfologia do carvão ativado, foi determinada por Microscopia Eletrônica de Varredura (ZEISS, EVO MA10). Os ensaios foram realizados apenas para a melhor condição

As análises de BET e TG/DSC foram realizadas no Laboratório de Valoração de Resíduos (LabValora), e as análises de MEV foram realizadas no Laboratório de Cerâmica Avançada (CERTEC), todos localizados nas dependências do IPARQUE/UNESC.

2.4 Planejamento Experimental

O planejamento experimental fatorial 2^2 adotado neste trabalho teve como variáveis independentes a temperatura e o tempo de carbonização, conforme apresentado na Tabela 2. A matriz do planejamento fatorial e o tratamento estatístico dos dados foram obtidos com o auxílio do TIBICO software STATISTICA® 13.0 Trial Version.

Os ensaios de carbonização foram realizados em forno Jung tipo mufla, utilizando o forno pré-aquecido em cada experimento.

Após a carbonização, as amostras foram lavadas com água destilada, secas a 100°C em estufa e maceradas até apresentar-se como um pó.

2.5 Curva de calibração do azul de metileno

O comprimento de onda máximo do azul de metileno é em 665 nm (Baldez et al., 2008), por isso, utilizou-se um espectrofotômetro de UV-visível (Shimatzu UV – 1800) para determinar a remoção do corante durante os experimentos de adsorção.

Para isso, uma curva de calibração foi estabelecida a partir de um gráfico, no qual a absorbância das soluções de corante com concentrações variadas (0,28; 0,84; 1,68; 2,8; 5,6; e 8,4 g/L), obtidas com a absorbância em 665 nm, foram plotadas em função da concentração.

2.6 Determinação da melhor condição de carbonização

Para a determinação da melhor condição de carbonização do material em estudo, optou-se por avaliar a capacidade máxima adsorvida dos carvões

ativados obtidos em cada experimento, escolhendo a melhor condição com base na superfície de resposta da análise estatística, e então, realizou-se os ensaios de isoterma e cinética apenas para a melhor condição.

Os ensaios foram realizados em Erlenmeyers de 125 mL, em batelada, onde 50 mL de azul de metileno (8 g/L) foram colocadas em contato com 50 mg de amostra de cada carvão. As amostras foram submetidas à agitação constante de 150 rpm e a temperatura ambiente (22 °C ± 1), após o intervalo de tempo, a fase sólida foi separada da fase líquida usando uma peneira. Mensurou-se a remoção do azul de metileno em seguida.

2.7 Ensaios cinéticos em reator batelada

Os ensaios cinéticos foram realizados em Erlenmeyers de 125 mL contendo 50 mL de solução de azul de metileno 8 g/L e 50 mg de carvão ativado em temperatura ambiente (22 °C ± 1). As amostras foram retiradas em tempos pré-determinados até 160 minutos e a fase sólida foi separada da fase líquida usando uma peneira. Determinou-se a concentração do corante azul de metileno na solução com um espectrofotômetro de UV/Vis (Shimadzu UV-1800).

Os dois modelos cinéticos utilizados neste estudo foram baseados no modelo de Ritchie [10], deduzindo então as equações de velocidade de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem [11], que são respectivamente, obtidas aplicando-se as equações (1) e (2).

$$q_t = q_{eq}[1 - \exp(-k_1 t)] \quad (1)$$

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

onde, q_e (mg/g) é a quantidade adsorvida de AM por grama de carvão ativado e k_1 e k_2 são constantes relacionadas a velocidade de adsorção.

Para um melhor ajuste, se utilizou a regreção não linear, para ambos os modelos, para encontrar os valores dos coeficientes da constante de equilíbrio (k_1) e capacidade adsorvida de equilíbrio (q_{eq}) para o pseudo-primeira ordem e k_2 e q_{eq} para o pseudo-segunda ordem. Todos os cálculos foram realizados pelo software Origin, utilizando a função “ajuste de curvas não lineares”, essa ferramenta foi utilizada para minimizar o erro e aproximar o modelo dos dados experimentais.

2.8 Ensaios de equilíbrio

As amostras foram submetidas a adsorção no equilíbrio para obtenção de isotermas. Foram realizados

testes em sistema batelada em frascos de Erlenmeyers de 125 mL contendo 50 mL de solução de azul de metileno com concentração variando de 1 a 8 g/L, em contato com 50 mg de carvão ativado. Medindo a concentração da solução de azul de metileno após 120 minutos de agitação constante (150 rpm à 22 °C) e medindo a remoção do azul de metileno em seguida.

As isotermas de Langmuir e Langmuir-Freundlich foram ajustadas com o auxílio do software Origin, utilizando as equações (3) e (4) [11].

$$q_e = \frac{k_L \cdot C_e \cdot q_m}{1 + k_L \cdot C_e} \quad (3)$$

$$q_e = \frac{k_L \cdot C_e^{1/n} \cdot q_m}{1 + k_L \cdot C_e^{1/n}} \quad (4)$$

Onde, q_e (mg/g) é a quantidade adsorvida de AM por grama de carvão ativado, C_e (mg/L) é a quantidade de AM no equilíbrio, q_m (mg/g) é a capacidade adsorptiva máxima, k_L e n são constantes relacionadas a energia de adsorção.

3. Resultados e Discussão

3.1 Caracterização do resíduo

Com base na tabela 1 e na figura 1, foi possível estimar que aproximadamente 75% do resíduo é composto de substâncias que volatilizam em até 400 °C. Comprometendo a rendimento do processo.

Tabela 1 – Caracterização do resíduo

Descrição	Quantidade (%)
Gordura	26,2
Proteína	2,5
Umidade	46,0
Farinha	25,3

Além disso, com a figura 1 também foi possível delimitar a faixa de temperatura utilizada no planejamento experimental.

O pico endotérmico da figura 1, em 172 °C, é derivado da retirada de umidade da amostra. Já os picos exotérmicos (início em 434 °C) são provenientes da matéria orgânica do material. O pequeno declínio do pico entre 500 e 600 °C é ocasionado pelo colapso da estrutura do carvão cativado, comprovado pela baixa eficiência de adsorção nos CAs obtidos com temperatura de carbonização superior a 600 °C.

3.2 Análise de BET

Os resultados obtidos pelo método de BET mostram que o carvão ativado apresenta uma área superficial de 0,5 m²/g.

A baixa área superficial é decorrente da ausência de ativação química. A ativação física a altas

temperaturas também influenciaria positivamente a área superficial, contudo, acarretaria em uma perda de massa.

Esse resultado demonstra que a adsorção será predominantemente na parte externa do material adsorvente.

3.3 Análise morfológica

Microporos possibilita uma alta capacidade de adsorção para moléculas pequenas (gases e solventes), enquanto que macro e mesoporos favorecem a adsorção de moléculas grandes.

Conforme a figura 2, o material apresenta pouca quantidade de poros, reforçando a tese de que a adsorção acontece na superfície do carvão.

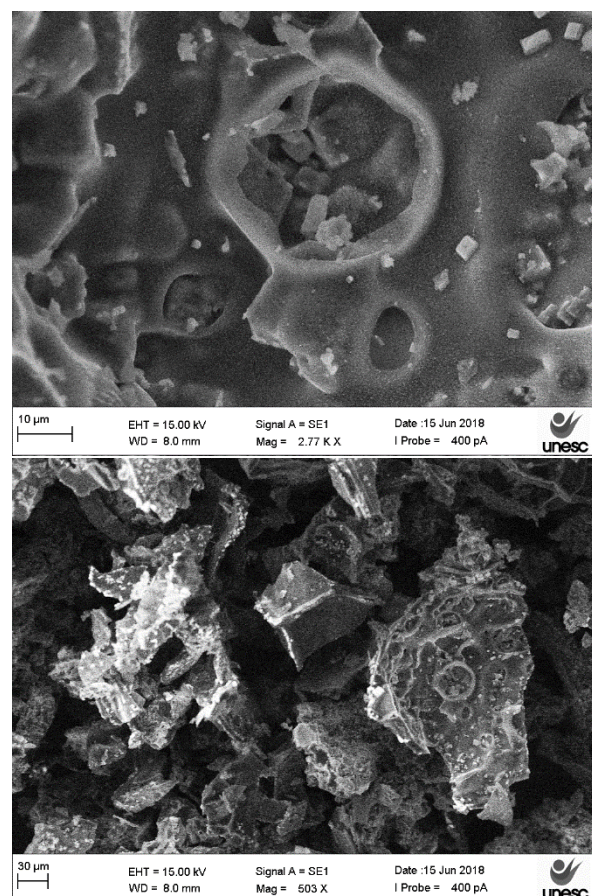


Figura 2 - Microscopia de varredura eletrônica com aproximação de x500 e 2500.

3.4 Análise estatística

Com base na tabela 2 e na superfície de resposta (figura 3), constatou-se que a melhor condição de carbonização foi no experimento 2, com 500 °C e 75 minutos de carbonização.

O tratamento dos dados presentes na Tabela 2 demonstrou que, no intervalo testado, o fator temperatura é o mais significativo sobre a variável resposta (Capacidade adsorptiva).

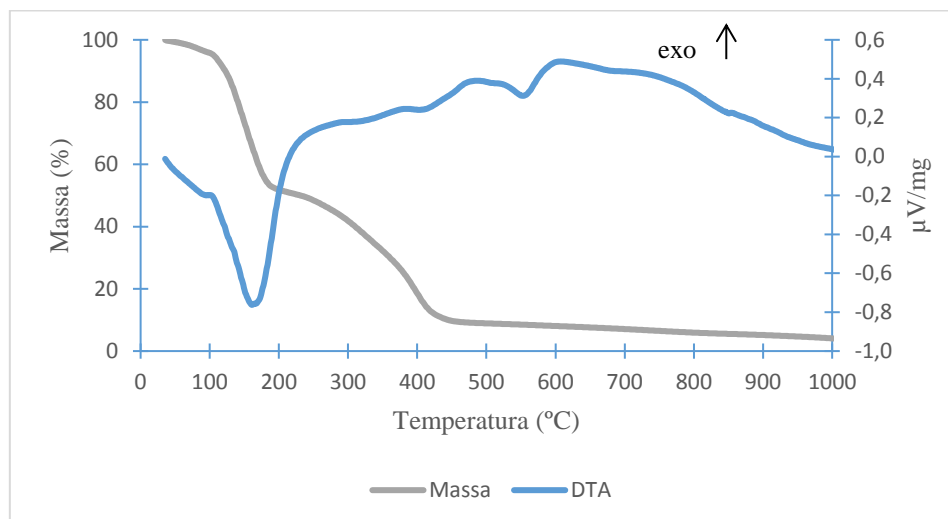


Figura 1 - Análise termogravimétrica

Tabela 2 - Matriz de dados do planejamento experimental

Experimento	Níveis	Fatores		Capacidade adsortiva (mg/g)
		Tempo (min)	Temperatura (°C)	
1	-1 -1	15	500	6,68
2	+1 -1	75	500	7,05
3	-1 +1	15	700	5,61
4	+1 +1	75	700	4,41
5	0 0	45	600	3,13
6	0 0	45	600	3,52
7	0 0	45	600	3,47

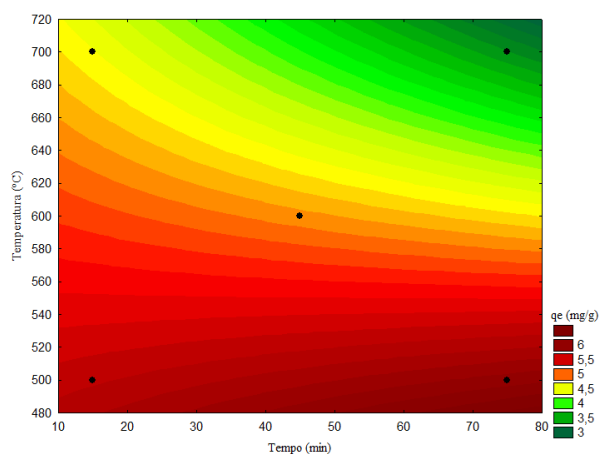


Figura 3 - Superfície de resposta do tratamento estatístico.

Com isso, decidiu-se trabalhar com as amostras do experimento 2, realizando cinéticas de adsorção e isotermas de equilíbrio

3.5 Cinética de adsorção

Usando os modelos não lineares, foi possível determinar as constantes cinéticas (k_1 e k_2) de cada modelo, bem como a capacidade adsortiva no equilíbrio (q_e). A figura 4 relaciona os dados experimentais com as cinéticas de adsorção.

O comportamento cinético, representado pela figura 4 é característico de adsorção na superfície externa do carvão, gerando uma alta adsorção de corante no início do processo.

Na tabela 3, estão dispostos os valores de cada constante dos dois modelos cinéticos.

Para os modelos cinéticos propostos, a equação de pseudo-segunda ordem se ajustou melhor aos dados experimentais. Tanto o coeficiente de determinação (R^2) foi mais próximo de 1,0, quanto o valor de q_e calculado (7,08 mg/g) mais próximo do obtido experimentalmente (7,22 mg/g).

Tabela 3 - Coeficientes para os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

	pseudo-primeira		pseudo-segunda
k_1 (min^{-1})	$0,6 \pm 0,1$	k_2 (g /mg.min)	$0,15 \pm 0,03$
q_e (mg/g)	$6,8 \pm 0,2$	q_e (mg /g)	$7,1 \pm 0,1$
q_{exp} (mg /g)	7,22	q_{exp} (mg /g)	7,22
R^2	0,95	R^2	0,98

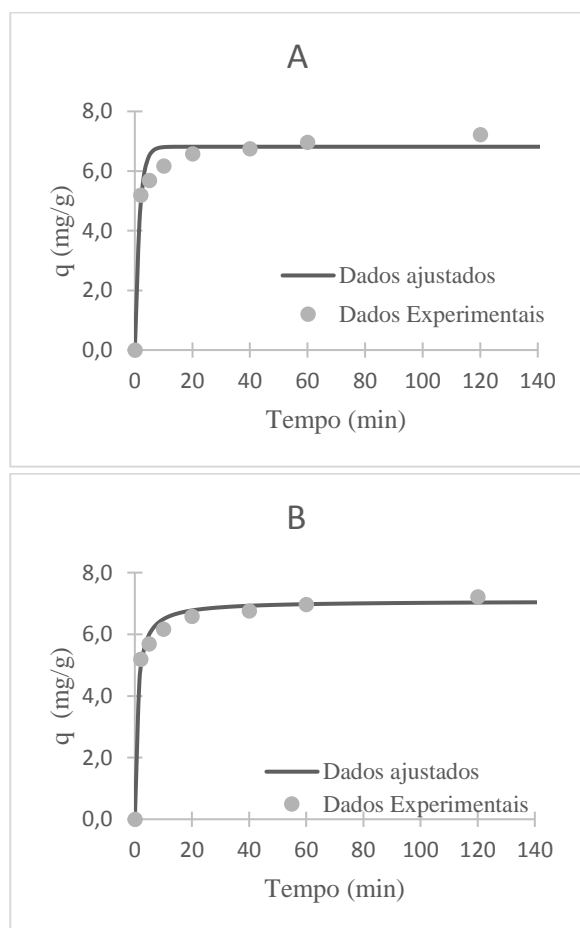


Figura 4 Cinéticas de pseudoprimeira ordem (A) e pseudo segunda ordem (B)

3.6 Isoterma de adsorção

As isotermas de adsorção de AM em carvão ativado, são mostradas na figura 5, relacionando a

quantidade adsorvida de AM por massa de carvão (q_{eq}) e as concentrações restantes de AM na solução.

As isotermas obtidas são classificadas como tipo 1 (segundo IUPAC), comprovando que o carvão ativado obtido apresenta microporos com superfície externa relativamente pequena e sua isoterma de adsorção é em monocamada [12].

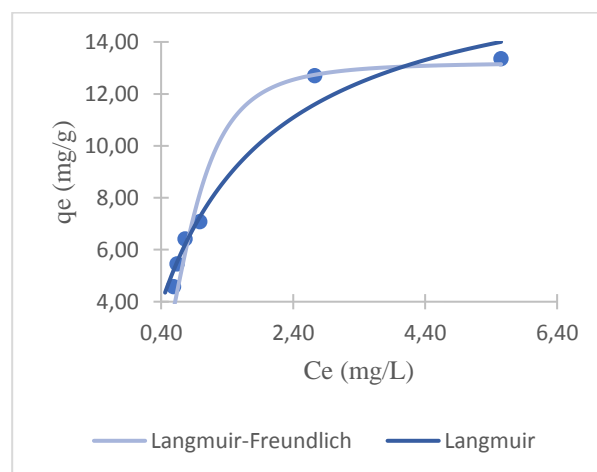


Figura 5 - Isotermas de adsorção

Conforme Colpani (2012) [13], a isoterma de Freundlich representa melhor carvões quimicamente tratados, por considerar as heterogeneidade deste CA, enquanto que com CAs apenas com ativação física, as isotermas de Langmuir representam melhor o processo, pela adsorção somente em monocamada, como prevê o modelo. Neste caso, o biocarvão foi melhor representado pela junção das duas isotermas, por considerar os dois fatores.

Na tabela 4, estão dispostos os dados referentes aos parâmetros das isotermas.

Tabela 4 - Coeficientes para os modelos de isotermas utilizando regressão não linear

Constantes	Langmuir	Langmuir-Freundlich
k_L (mg/g)	$0,72 \pm 0,12$	$1,68 \pm 0,55$
q_m (mg/g)	$17,5 \pm 1,3$	$13,2 \pm 0,8$
n	-	$0,37 \pm 0,074$
R^2	0,96	0,95

Embora o modelo de Langmuir tenha um R^2 mais próximo de 1, o modelo de Langmuir-Freundlich tem o valor de q_e calculado (13,2 mg/g) mais próximo do obtido experimentalmente (14,0 mg/g).

A capacidade máxima de adsorção de azul de metileno (13,2 mg/g) do carvão obtido é comparável a outros materiais adsorptivos alternativos (8,36 mg/g de Bugiereck (2013) [14]; Castro (2015) [15] obteve 24 mg/g utilizando carvão ativado com partículas de ferro,

trabalhando com adsorção e oxidação em conjunto), comprovando a viabilidade do processo.

4. Conclusão

O resíduo do refino do óleo de cozinha mostrou-se um bom precursor para produção de carvão ativado. A melhor condição de carbonização do resíduo foi com temperatura de 500°C durante 75 minutos. Apresentando um rendimento entre 15 e 20%.

O modelo cinético de pseudo segunda ordem se ajustou melhor aos dados experimentais, mostrando que o sistema entra em equilíbrio após aproximadamente 2 horas de adsorção. A isoterma de Langmuir-Freundlich foi a que apresentou o valor de q_e calculado (13,2 mg/g) mais próximo do obtido experimentalmente (14,0 mg/g).

A comparação da capacidade máxima de adsorção entre os biocarvões da literatura, comprovam a eficiência do processo.

5. Agradecimentos

Agradecimento à UNESCO, ao Iparque, ao IDT, ao Laboratório de Reatores e Processos Industriais, ao Laboratório de Valorização de Resíduos, ao Laboratório de Cerâmica Avançado e ao Laboratório de Materiais Antimicrobianos pela infraestrutura e apoio para realização desta pesquisa. Agradecemos também a empresa Logsul – Logística Reversa por disponibilizar o material para realizar as amostras.

6. Referências

- [1] L. Tripathi, A.K. Mishra, A. Dubey, C.B. Tripathi. **Water pollution through energy sector**. International Journal of Technology Enhancements and Emerging., 3 (2015), pp. 92-96.
- [2] M.A. Rauf, M.A. Meetani, S. Hisaindee. **An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO₂ doped with selective transition metals** Desalination, 276 (2011), pp. 13-27
- [3] M. Zubair Alam, S. Ahmad, A. Malik, M. Ahmad. **Mutagenicity and genotoxicity of tannery effluents used for irrigation at Kanpur, India**. Ecotoxicol. Environ. Saf., 73 (2010), pp. 20-1628
- [4] Borba, C. E. **Modelagem da Remoção de Metais Pesados em Coluna de Adsorção de Leito Fixo**. Campinas: Dissertação de Mestrado. Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, 2006. 163 p.
- [5] Kunz, A.; Peralta-Zamora, P.; Moraes, S. G. De; Duran, N. **Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis**. Química Nova, São Paulo, vol.25, n.1, 78-82, 2002.
- [6] Aznar, J. S. **Characterization of Activated Carbon Produced from Coffee Residues by Chemical and Physical Activation**. Stockholm: Dissertação de Mestrado. KTH Chemical Science and Engineering, 2011. 66 p.
- [7] Cambuim, K. B. **Carvão de Endocarpo de Coco da Baía Ativado Quimicamente com H₃PO₄ e Fisicamente com Vapor D'água: Produção, Caracterização e Aplicações**. João Pessoa: Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Química, do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba, 2009. 139 p.
- [8] Santos, R. S. **Gerenciamento de resíduos: coleta de óleo de cozinha**. 2009. 52 p. Trabalho de Conclusão de Curso em Tecnologia em Logística, Faculdade de Tecnologia da Zona Leste, São Paulo, 2009.
- [9] Baldez, E. E.; Robaina, N. F.; Cassella, R. J.(2008), **Employment polyurethane foam for the adsorption of methylene blue in aqueous medium**. Journal of Hazardous Materials, 159, 580-586.
- [10] A.G. Ritchie **Alternative to the Elovich equation for the kinetics of adsorption of gases on solids** J. Chem. Soc. Faraday Trans., 73 (1977), pp. 1650-1653
- [11] Vilar, V; Botelho, C; Boaventura, R. **Copper removal by algae Gelidium, agar extraction algal waste and granulated algal waste: Kinetics and equilibrium**. Bioresource Technology, [s.l.], v. 99, n. 4, p.750-762, mar. 2008. Elsevier BV.
- [12] OSICKI, J., **Adsorption**. Wiley, New York, 1982.
- [13] COLPANI, G. L. **Preparação e caracterização de adsorventes para a remoção de surfactantes aniônicos em águas residuárias**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, 2012.
- [14] BUGIERECK, Alexandra Monego et al. **Avaliação da capacidade adsorptiva de carvão ativado quimicamente a partir de casca de banana**. Acta Ambiental Catarinense, Chapecó, v. 10, n. 1/2, p.45-60, fev. 2013.
- [15] CASTRO, Cíntia S. et al. **Remoção de compostos orgânicos em água empregando carvão ativado impregnado com óxido de ferro: ação combinada de adsorção e oxidação em presença de H₂O₂**. Química Nova, A, v. 32, n. 6, p.1561-1565, jul. 2009.