

USO DE ERVA-MATE COMO BIOSORVENTE DE CONTAMINANTES NO TRATAMENTO DA ÁGUA

USE OF YERBA MATE AS BIOSORBENT TO REMOVE CONTAMINANTS IN WATER TREATMENT

Mariana Cassel Meurer mariana.cmeurer@gmail.com

Graduada em Engenharia Química pela Universidade Feevale (Novo Hamburgo/Brasil).

Fernanda Vargas e Silva fernandavargas@feevale.br

Mestra em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (Rio Grande do Sul/Brasil). Professor na Universidade Feevale (Novo Hamburgo/Brasil).

RT&T | a. 10 | n. 1 | p. 35-60 | jan./jun. 2019

Recebido em: 27 de fevereiro de 2017 | Aprovado em: 07 de março de 2018

Sistema de Avaliação: Double Blind Review | DOI: <https://doi.org/10.25112/rt&t.v10i1.1486>

RESUMO

Atualmente existe uma alta necessidade de medidas para melhorar a qualidade da água, a qual tem sido prejudicada por seu uso em excesso, má distribuição e poluição. Dentre as tecnologias disponíveis na recuperação da água, uma das mais utilizadas é a adsorção, processo baseado na capacidade que alguns sólidos possuem de remover substâncias solúveis. Por isso, materiais precursores que possuem elevado teor de carbono em sua composição têm sido testados como adsorventes. O presente trabalho tem como objetivo testar a capacidade adsorptiva da biomassa obtida do resíduo da erva-mate de chimarrão consumido, sendo feita a comparação entre uma ativação apenas por pirólise e uma ativação com $ZnCl_2$ e posterior pirólise. Os metais testados foram Cu^{2+} , Pb^{2+} e Ni^{2+} , os quais podem causar danos à saúde se ingeridos em altas concentrações. Analisando-se os resultados e fazendo uso das isotermas de Freundlich, observou-se que o carvão ativado obtido apenas por processo de pirólise apresentou maior capacidade adsorptiva para a remoção dos metais estudados, quando comparado ao carvão ativado obtido por ativação com $ZnCl_2$ seguido de pirólise, tendo percentuais de remoção variando entre 88,58% e 99,72%, e entre 29,11% e 85,06%, respectivamente. Observou-se que, dos metais estudados, o cobre, cuja remoção foi de aproximadamente 100%, é o mais favorável a ser removido da água utilizando-se carvão ativado apenas por pirólise. Este processo também apresentou mais alto valor da constante de Freundlich (K_f), de 203,0 $mg.g^{-1}$.

Palavras-chave: Água. Adsorção. Metais. Isotermas.

ABSTRACT

Nowadays, it has been necessary to take measures in order to improve water quality, which has been harmed by its abusive use, bad distribution and pollution. Among the available technologies for water recovery, adsorption is one of the most used procedures, which relies on the capacity that some solids have to remove soluble substances. Therefore, precursor materials, which hold high carbon contents, have been tested as adsorbents. This essay aims to test the adsorbent capacity of the biomass obtained from yerba mate, comparing an activation made just by pyrolysis, and an activation made with $ZnCl_2$ followed by pyrolysis. The tested metals were Cu^{2+} , Pb^{2+} e Ni^{2+} , which may cause health issues when ingested in high amounts. Analyzing the results and using Freundlich isotherm, it was observed that the carbon obtained just by pyrolysis process showed better adsorbent capacity to remove copper, lead and nickel, when compared to carbon obtained by activation made with $ZnCl_2$ followed by pyrolysis, with removal percentages varying between 88,58% and 99,72%, and between 29,11% and 85,06%, respectively. It was observed that, between the studied metals, copper is the most propitious to be removed from water, which was, using carbon obtained just by pyrolysis, almost 100% removed. This process also showed the higher value for Freundlich constant (K_f), from its respective isotherm, of 203.0 $mg.g^{-1}$.

Keywords: Water. Adsorption. Metals. Isotherms.

1 INTRODUÇÃO

A água é um recurso imprescindível para a sobrevivência de todos os seres vivos. Sendo que, ao longo da história da humanidade, ela se tornou cada vez mais necessária devido à diversidade crescente associada ao crescimento demográfico. A biodiversidade é muito afetada por qualquer impacto ambiental nesse recurso, tendo-se como exemplo comum a poluição de rios e lagos por resíduos de indústrias e esgotos.

Ultimamente, a água tem sido um tema muito preocupante em função de seu uso em excesso, a má distribuição e a poluição orgânica e inorgânica causadas por agrotóxicos, dejetos, mineração, indústrias, infiltração nos solos, intervenções estruturais, captação e adução inadequada, tratamento incorreto, entre outros. Por consequência, há uma necessidade muito grande de se estabelecerem políticas adequadas e de se implementarem efetivos sistemas de gestão, o que muitas vezes exige medidas para melhorar a qualidade do recurso.

Dentre as tecnologias utilizadas na recuperação da água, uma das mais utilizadas é a adsorção, a qual é baseada na capacidade que alguns sólidos possuem de remover substâncias solúveis. As moléculas ou íons que estão na fase aquosa, chamados adsorvatos, são adsorvidos na superfície de um sólido, chamado adsorvente.

O material mais utilizado para tal processo é o carvão ativado, o qual atua como adsorvente para remoção de compostos fenólicos e metais tóxicos da água, porém, seu custo ainda é muito elevado e há certa dificuldade de regenerá-lo. Desta forma, juntando-se essa preocupação à necessidade atual de se reutilizar resíduos, há uma busca muito grande por adsorventes de baixo custo, renováveis e disponíveis na região em questão.

A erva-mate é um chá muito consumido na região sul do Brasil, Paraguai, Uruguai e Argentina. A região Sul é a maior produtora de erva-mate do Brasil, sendo que das 602.484 toneladas produzidas em 2014, aproximadamente 600.000 foram produzidas nesta região (IBGE, 2014). Ela é muito utilizada no Rio Grande do Sul para a produção do conhecido "chimarrão", marca da tradição do estado, o que leva a um alto consumo e, assim, elevado descarte da erva utilizada. Este resíduo, se feito em coletores apropriados, em pontos de intenso consumo da erva, poderia ser utilizado em diferentes aplicações. Frente a essas premissas, viu-se a erva-mate como matéria-prima promissora a ser estudada como adsorvente alternativo para o tratamento de contaminantes de água.

Sendo assim, o presente trabalho tem como objetivo testar a capacidade adsorvativa do carvão ativado produzido a partir do resíduo de erva-mate de chimarrão consumido, sendo feita a comparação entre uma ativação apenas por pirólise e uma ativação com $ZnCl_2$ e posterior pirólise. Os metais testados serão cobre (Cu^{2+}), chumbo (Pb^{2+}) e níquel (Ni^{2+}), os quais podem causar danos à saúde se ingeridos em altas

concentrações. Para tanto, será feita a avaliação das isotermas de Freundlich, a fim de se verificar a capacidade de adsorção dos carvões ativados preparados, para cada um dos metais.

O presente artigo se divide em 4 sessões: fundamentação teórica, que trata da poluição dos rios por metais, especialmente na Bacia do Rio dos Sinos, bem como do uso de isotermas em testes de adsorção; metodologia, onde é explicado o método de análise utilizado, bem como os parâmetros usados nas análises; resultados e análise, sessão na qual são apresentados os dados obtidos e as avaliações das isotermas de Freundlich; e considerações finais, onde se encontram as conclusões do trabalho.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 POLUIÇÃO POR METAIS

Alguns metais, cujos íons podem ser encontrados solúveis em água, quando em elevados teores, podem contribuir para a degradação dos recursos hídricos (ABREU, 2015). Estes metais geralmente estão em baixas concentrações, porém, quando ingeridos em grandes quantidades, podem causar danos à saúde devido ao potencial carcinogênico, teratogênico, mutagênico, ou até pela toxicidade. Eles se bioacumulam no organismo, o que agrava o problema do excesso de metais na água e potencializa os danos causados ao longo da cadeia alimentar (BRAGA *et al.*, 2005).

Normalmente, devido a danos naturais, os metais tóxicos estão presentes em baixas quantidades no meio aquático, porém, sua quantidade pode ser aumentada grandemente pelo despejo de efluentes industriais, agrícolas ou de mineração. Além deste problema, outros metais, mesmo se presentes em baixa quantidade, como sódio, ferro, cobre e zinco, podem ser inconvenientes ao consumo por gerar coloração, odor e sabor à água. Em função disso, é necessário que haja um limite de concentração para os metais cádmio, chumbo, cobre, mercúrio, níquel, zinco e cromo, os quais são estipulados pela Resolução 357 do CONAMA, para água de Classe Especial, destinada ao abastecimento doméstico com prévia ou simples desinfecção, assim como à preservação do equilíbrio das comunidades aquáticas (BRAGA *et al.*, 2005; FEPAM, 2011; SANTOS, 2015).

Em função do grau de poluição acarretado pelos metais na Bacia do Rio dos Sinos, analisados pela Fundação Estadual de Proteção Ambiental (FEPAM), de 1990 a 2011, e dos recursos disponíveis em laboratório para realização das análises do trabalho, os íons Cu^{2+} , Pb^{2+} e Ni^{2+} foram escolhidos para serem testados neste trabalho.

O percentual de metais presentes é muito elevado no arroio Luiz Rau, também chamado popularmente de "valão", localizado em Novo Hamburgo. Destacam-se o chumbo, o cromo, o níquel e o cobre, metais

cujas principais fontes geradoras são as metalúrgicas com galvanoplastia, indústrias encontradas em grande número na região central de Novo Hamburgo (FEPAM, 2011).

Segundo o Documento DAT-MA N° 0616/2008 (Unidade de Assessoramento Ambiental Geoprocessamento, 2008), afirmado por Oliveira (2013), o trecho inferior da Bacia do Rio dos Sinos, contemplado por cidades como Novo Hamburgo, São Leopoldo, Sapucaia e Esteio, é o que mais sofre risco ambiental, devido ao grande número de indústrias na região. Ainda, de acordo com Abreu (2015), a Bacia do Rio dos Sinos geralmente obtém como resultados de análises os conceitos entre “bom” e “regular”, porém, quando são analisados os arroios que englobam as cidades de São Leopoldo e Novo Hamburgo, esse conceito piora para “ruim”, e ainda, para “muito ruim” nas cidades de Portão e Estância Velha, as quais possuem cerca de quarenta curtumes. O autor também confirma que, relacionado à Resolução 357/2005 do CONAMA, o chumbo, o cobre e o níquel, chamados popularmente de metais pesados, têm concentração muito elevada devido à presença de curtumes e metalúrgicas com galvanoplastia nos arroios da região. Em consequência, a qualidade da água ultrapassa a Classe 3, podendo ser utilizada apenas para navegação e harmonia paisagística.

2.2 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Para se medir e avaliar um processo adsorptivo, são utilizadas as isotermas de adsorção, que são geradas pelo gráfico que relaciona os dados de adsorção e a concentração de adsorvato em equilíbrio (YARON; CALVET; PROST, 1996).

Para esta análise, inicialmente deve-se determinar o valor de q_e pela Equação 1 (NASCIMENTO, 2014).

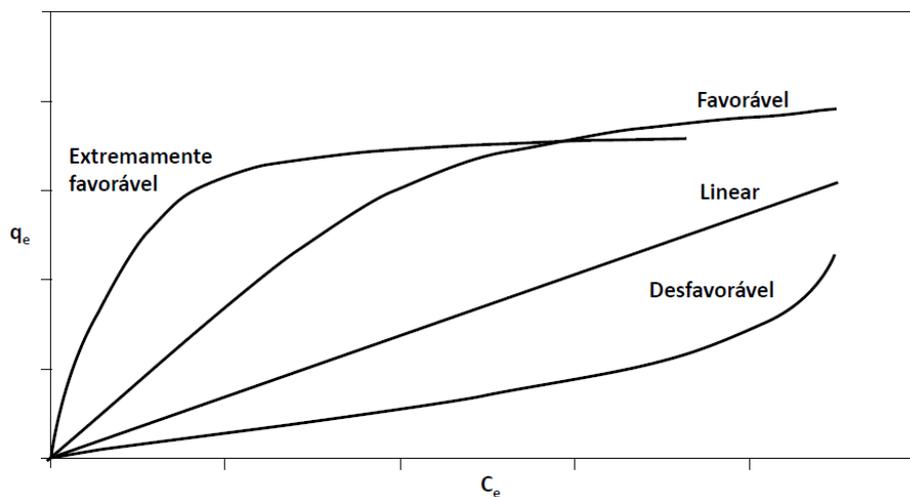
$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

Onde q_e é a quantidade de soluto que é adsorvido pela unidade mássica do adsorvente no equilíbrio, em mg.g^{-1} ; C_0 é a concentração inicial da solução, em mg.L^{-1} ; e C_e é a concentração de equilíbrio, em mg.L^{-1} ; V é o volume utilizado na análise em L; e m é a massa de adsorvente em g.

A partir de dados obtidos por diferentes análises, constrói-se um gráfico de q_e versus C_e , podendo-se, então, avaliar se o processo adsorptivo é favorável ou não. Um processo favorável indica que é alta a massa do adsorvato retida por massa de adsorvente no caso de baixa concentração de adsorvato na fase líquida, no equilíbrio. Quando a isoterma é linear, a massa de adsorvato retida pela massa de adsorvente é proporcional à concentração do adsorvato no equilíbrio. Por fim, quando o processo for

desfavorável, significa que é baixa a massa do adsorvato retida por massa de adsorvente, no caso de alta concentração de adsorvato na fase líquida, no equilíbrio. A Figura 1 mostra os tipos de isotermas de adsorção (NASCIMENTO, 2014).

Figura 1 – Formas possíveis de isotermas de adsorção



Fonte: Moreira (2008) apud Nascimento (2014, p. 26)

Com intuito de avaliar a capacidade adsorptiva de determinados processos, a isoterma de Freundlich faz uso de uma correlação logarítmica entre a entalpia de adsorção e a concentração do adsorvato, sendo um modelo empírico que não prevê a saturação dos sítios (ABREU, 2013; NASCIMENTO, 2014).

A equação de Freundlich na sua forma linear pode ser escrita conforme mostra a Equação 2.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n_F} \log C_e \quad (2)$$

Onde q_e é a quantidade de soluto que é adsorvido pela unidade mássica do adsorvente no equilíbrio, em mg.g^{-1} ; n_F é o fator de heterogeneidade, relacionado à intensidade do processo; K_F é a constante de Freundlich, em mg.g^{-1} , relacionada à capacidade de adsorção; e C_e é a concentração de equilíbrio, em mg.L^{-1} (SANTOS 2015; NIEDESBERG, 2012).

3 METODOLOGIA

3.1 PREPARAÇÃO DA BIOMASSA

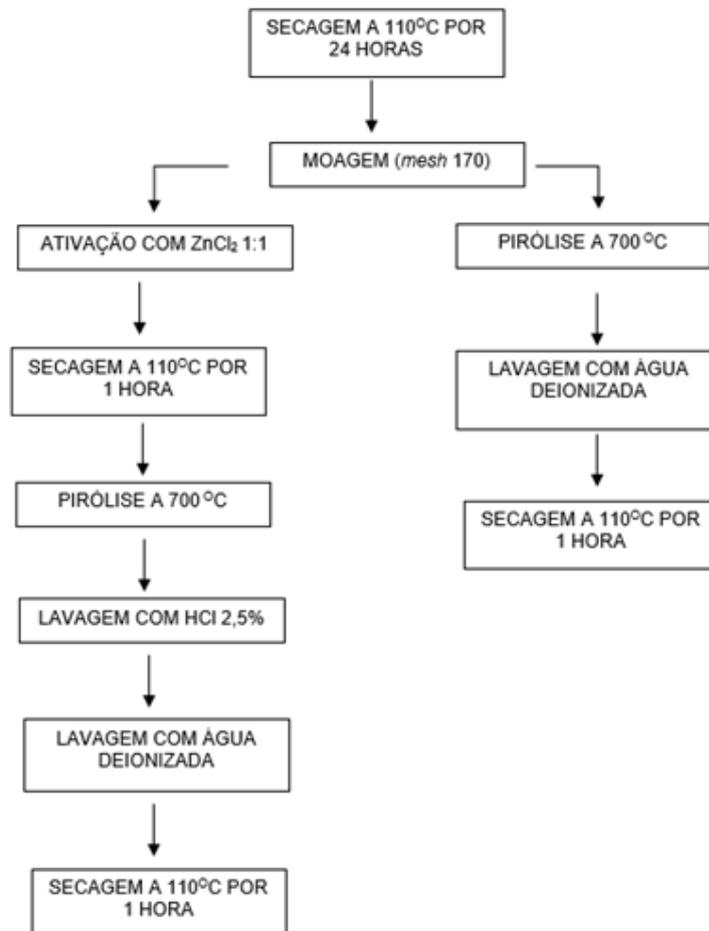
Para a análise da adsorção de metais utilizando carvão ativado obtido a partir do resíduo de erva-mate, foram coletadas três amostras de diferentes marcas, as quais foram resíduos provenientes de chimarrão consumido. As amostras foram homogeneizadas e secas em estufa por 24 horas a 110 °C, conforme adaptado das metodologias de Oliveira *et al.* (2013) e Cruz (2009). Posteriormente, a amostra foi moída em moinhos de facas, homogeneizada e peneirada a fim de atingir tamanho de partículas menores do que *mesh* 170. Esse valor foi escolhido uma vez que diversos estudos comprovaram que quanto menor o tamanho de partícula utilizada, maior a capacidade adsortiva do material em estudo (GONÇALVES *et al.*, 2007; NIEDERSBERG, 2012).

Parte da amostra foi, então, ativada quimicamente com $ZnCl_2$ (cloreto de zinco) em proporção 1:1, conforme a metodologia de Niedersberg (2012). Para isso, dissolveu-se, em um copo de béquer, 20 g de $ZnCl_2$ em 60 mL de água destilada. A esta solução, acrescentou-se 20 g da amostra de erva-mate moída. Esta mistura ficou em repouso, à temperatura ambiente, pelo período de 24 horas. A mistura foi filtrada em papel de filtro, e o filtrado foi seco a 110 °C por uma hora, como indica Linhares (2013). A amostra seca foi, então, pirolisada a 700 °C em forno mufla, por 10 minutos. Após a pirólise, o material foi lavado com uma solução de HCl 2,5%, a fim de eliminar os íons de zinco retidos e assim, desobstruir os poros. Em seguida, foi feita uma lavagem com água deionizada até atingir pH de 6,5. Por fim, o carvão ativado obtido foi seco a 110 °C por uma hora, resfriado e colocado em dessecador.

Em paralelo, a outra parte da erva-mate não foi ativada quimicamente, tendo sido feito apenas ativação física, para fins de comparação. Portanto, a erva-mate moída foi seca, também a 110 °C por uma hora, e pirolisada à 700 °C por 10 minutos. Em seguida, foi feita uma lavagem com água deionizada até atingir pH de 6,5, e então, o carvão ativado obtido foi seco a 110 °C por uma hora, resfriado e colocado em dessecador. Não foi utilizada atmosfera inerte nas pirólises devido à limitação de equipamentos.

O fluxograma da Figura 2 ilustra o processo de preparação dos carvões ativados.

Figura 2 - Processo de preparação da biomassa



Fonte: Elaborado pelo autor (2016)

3.1.1 Microscopia eletrônica de varredura

Após a preparação dos carvões ativados, como descrito, es foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), de modo a fornecer o tamanho das partículas e a visualização de sua superfície em um aumento de até 10.000 vezes. Para isto, as amostras foram colocadas no *stub* e fixadas em uma fita carbono para, então, ser feita a metalização com ouro. Após prontas, foram fotografadas em aumentos de 100, 1.000 e 10.000 vezes em um microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL, modelo JSM-

6510LV, podendo ser feita, assim, a comparação entre o carvão obtido por ativação com $ZnCl_2$ e pirólise e o carvão apenas pirolisado.

Além disso, foram feitos os testes de adsorção dos metais como é explicado a seguir.

3.2 ANÁLISES DE ADSORÇÃO

Foram preparadas quatro soluções de cada um dos metais a serem analisados, sendo elas 2, 2,5, 3 e 4 ppm, conforme sugere a metodologia de Souza (2009). Para isso, foram utilizadas soluções de sulfato de cobre II, cloreto de chumbo e cloreto de níquel. As soluções foram analisadas nesta etapa por absorção atômica em equipamento da marca Varian, a fim de se determinar suas concentrações exatas.

Foram adicionados, à 100 mL de cada solução, 0,08 g de carvão ativado a ser testado.

Foi, então, realizado o ajuste de pH igual a 5 com NaOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, adaptado das metodologias de Gonçalves *et al.* (2007) e Oliveira *et al.* (2013).

As soluções foram agitadas a 120 rpm, indicado por Moreira (2010) como uma rotação que permite um contato eficaz entre sólido e líquido, durante o período de 60 minutos. Após esse tempo, as soluções foram filtradas a fim de se retirar o carvão adsorvente, e o líquido resultante foi analisado por absorção atômica em equipamento da marca Varian.

O Quadro 1 resume os parâmetros de análise utilizados para cada metal.

Quadro 1 - Parâmetros de análise de adsorção para cada metal, utilizando-se 0,8 g.L⁻¹ de adsorvente, partícula de tamanho mesh 170, pH igual a 5, velocidade de agitação 120 rpm, tempo de agitação de 60 minutos, e ativação física à 700 oC

n	Concentração do metal (ppm)	Ativação Química
1	2	$ZnCl_2$
2	2	-
3	2,5	$ZnCl_2$
4	2,5	-
5	3	$ZnCl_2$
6	3	-
7	4	$ZnCl_2$
8	4	-

Fonte: Elaborado pelo autor (2016)

Os resultados obtidos foram utilizados para a construção das isotermas de Freundlich. Além disso, foi calculada a porcentagem de remoção do metal pela fórmula apresentada na Equação 3 (SOUZA *et al.*, 2009).

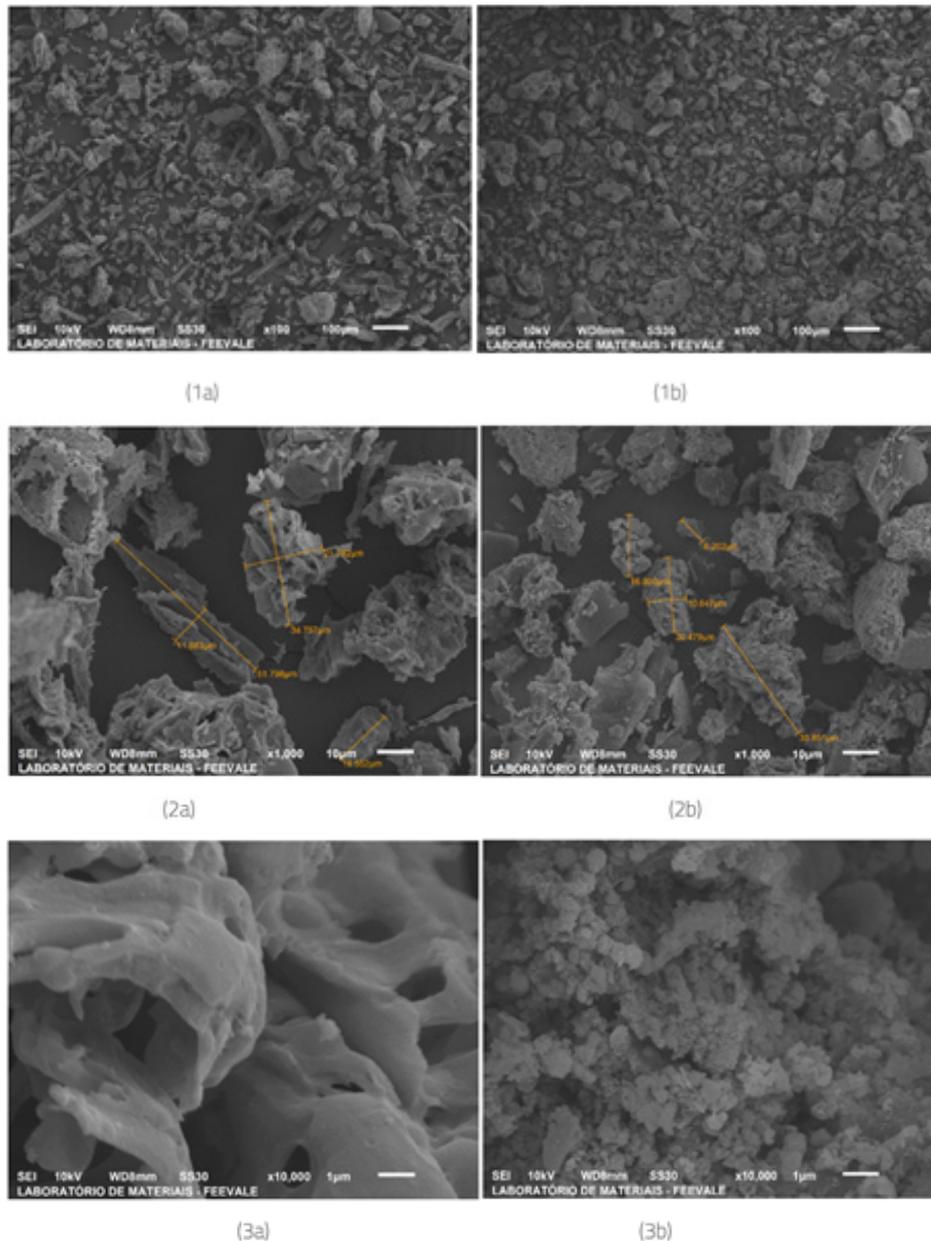
$$R\% = \frac{(C_i - C_e) \times 100}{C_i} \quad (3)$$

4 RESULTADOS E ANÁLISE

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As amostras de carvão ativado foram submetidas a análises de MEV. As imagens observadas na Figura 3 apresentam a micrografia do carvão de erva-mate ativado submetido aos dois tipos de ativação (com e sem ativação química), nos aumentos de 100, 1.000 e 10.000 vezes. Além disso, foi estimado o tamanho médio das partículas através de escalas micrométricas fazendo-se uso do *software* SEM Control Program, nas imagens com aumento de 1.000 vezes.

Figura 3 - Micrografia do carvão ativado apenas por pirólise, nas ampliações de 100x (1a), 1.000x (2a) e 10.000x (3a) e do carvão ativado com ZnCl₂ e posterior pirólise, nas ampliações de 100x (1b), 1.000x (2b) e 10.000x (3b)



Fonte: Elaborado pelo autor (2016)

Em ambos os casos, pôde-se observar uma superfície heterogênea, com sulcos irregulares e desordenados, características observadas por Nievesberg (2012), Linhares (2013), e Reis, Lima e Sampaio (2015) que testaram carvão quimicamente ativado com $ZnCl_2$, obtido a partir da casca de tungue, da erva-mate e de lodo de esgoto, respectivamente.

Ao analisar-se as imagens com magnificação de 100 vezes, pode-se considerar que a amostra de carvão ativado com $ZnCl_2$ e posterior pirólise apresenta maior área superficial em relação ao carvão ativado apenas por pirólise, uma vez que é observado um maior número de partículas pelo fato de apresentarem menor tamanho. Abreu (2013) observou maior porosidade do bagaço da cana tratado com $ZnCl_2$ e pirólise a 500 °C em relação ao bagaço tratado apenas com pirólise na mesma temperatura. Essa diferença de tamanho é comprovada nas escalas das imagens obtidas em magnificação de 1.000. Enquanto as partículas do carvão obtido apenas por pirólise apresentaram tamanhos entre 16,552 μm e 51,798 μm , as partículas do carvão ativado com $ZnCl_2$ e posterior pirólise apresentaram tamanhos entre 8,202 μm e 35,851 μm .

Já no mesmo aumento de 1.000 vezes, porém, é visível que o carvão ativado apenas por pirólise apresenta superfície com muito mais aberturas, concavidades e poros expostos, o que lhe fornece maior área de deposição de adsorvato, e assim, garante alta taxa de adsorção (NIEDESBERG, 2012).

Nas imagens de magnificação de 10.000, a constatação de maior área superficial do carvão ativado apenas por pirólise em relação ao outro é ainda mais nítida. Observa-se uma grande amplitude nos poros da superfície no primeiro caso, diferente do carvão ativado com $ZnCl_2$ e posterior pirólise, o qual aparenta aspecto mais compacto e denso.

4.2 ESTUDOS DE ADSORÇÃO

Os resultados da concentração dos metais, em $mg.L^{-1}$, foram obtidos por duplicata em espectrofotômetro de absorção atômica.

A partir dos dados obtidos, fez-se possível a avaliação das isotermas de Freundlich para os dois diferentes tipos de ativação. Para isso, foi calculada a quantidade de soluto que é adsorvido pela unidade mássica do adsorvente no equilíbrio, em $mg.g^{-1}$ (q_e), pelo uso da Equação 1. Para o volume, foi utilizado o valor de 0,1 L, e a massa foi de 0,08 g. Com estes dados, foram construídos os gráficos das isotermas de Freundlich, sendo calculados $\log C_e$ e $\log q_e$, que são respectivamente os eixos das coordenadas e das abcissas no gráfico.

A seguir, são apresentados os resultados das análises e a avaliação através de isotermas de adsorção e de Freundlich para os íons dos metais cobre, níquel e chumbo.

4.2.1 Cobre

4.2.1.1 Porcentagem de remoção

A Tabela 1 mostra os resultados obtidos nas análises de cobre das soluções iniciais, tratadas com carvão ativado apenas por pirólise, e tratadas com carvão ativado com $ZnCl_2$.

Tabela 1 – Concentrações e percentuais de remoção de cobre

Concentração nominal ($mg.L^{-1}$)	Concentração real ($mg.L^{-1}$)	Concentração real média ($mg.L^{-1}$)	Concentração após carvão pirolisado ($mg.L^{-1}$)	Remoção (%)	Concentração após carvão ativado com $ZnCl_2$ ($mg.L^{-1}$)	Remoção (%)
1,5	1,57	1,63	0,0065	99,6	0,96	41,0
	1,69					
2,0	1,78	1,80	0,0090	99,5	0,87	51,9
	1,83					
2,5	2,29	2,30	0,0096	99,6	0,85	63,1
	2,31					
3,5	2,85	2,92	0,0082	99,7	0,84	71,3
	2,99					

Fonte: Elaborado pelo autor (2016)

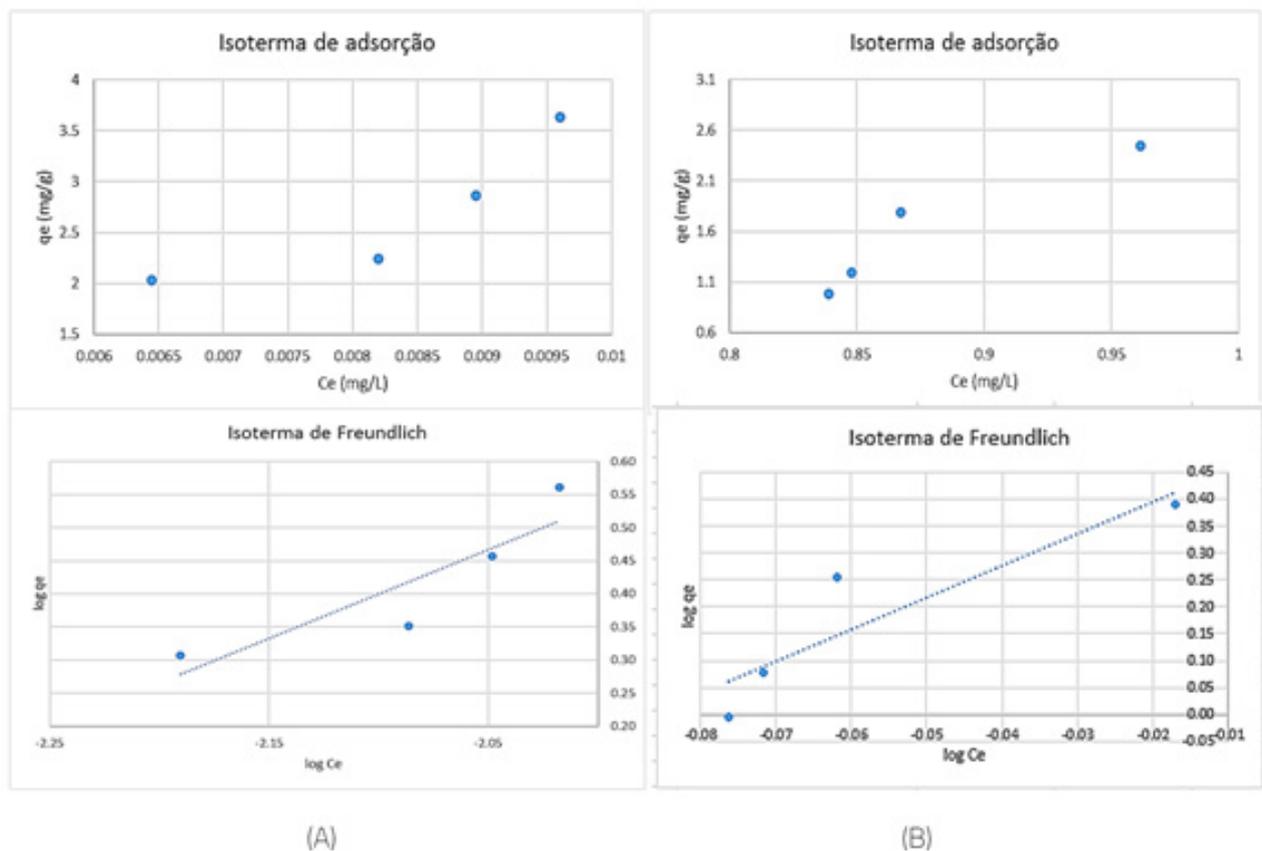
A partir destes resultados, observou-se ótima eficiência na remoção de cobre pelo carvão ativado apenas com pirólise, chegando até a 99,7% de diminuição deste metal na amostra mais concentrada, de 2,92 $mg.L^{-1}$. A média de remoção com carvão apenas pirolisado foi de 99,6%, e para o carvão ativado com $ZnCl_2$ esta média foi de 56,8%, tendo sido crescente à medida que se aumentou a concentração inicial de cobre.

Santos (2015) obteve máximo de 88,2% de remoção de cobre utilizando carvão obtido de casca de laranja pirolisada; Ahmad, Kumar e Haseeb (2012) removeram 90% de cobre utilizando cascas de ovo tratadas com óxido de ferro; Silva (2015) apresentou remoção média de 92,8% de cobre com argilomineral revestido com quitosana. A porcentagem de remoção do cobre utilizando erva-mate pirolisada se assemelha a esses valores, mostrando-se ainda mais eficaz, ao passo que a erva-mate tratada com $ZnCl_2$ apresentou capacidade de remoção bem reduzida.

4.2.1.2 Isotermas de adsorção

A partir dos resultados obtidos, foi feita a construção dos gráficos das isotermas de adsorção e de Freundlich do cobre para ambos os tipos de ativação, mostrados na Figura 4. Em seguida, foram obtidos os parâmetros de avaliação a partir das equações formadas, os quais são apresentados na Tabela 2.

Figura 4 - Isotermas de adsorção e de Freundlich do cobre para o carvão ativado apenas pirolizado (A) e para carvão ativado com ZnCl₂ e pirólise (B)



Fonte: Elaborado pelo autor (2016)

Tabela 2 - Parâmetros obtidos das isotermas de Freundlich para cobre adsorvido por carvão ativado de erva-mate apenas pirolizado e para carvão ativado com ZnCl₂ e pirólise

Ativação	Parâmetros De Freundlich		
	R ²	n _f	K _f
Carvão ativado apenas por pirólise	0,79	1,09	203,0
Carvão ativado com ZnCl ₂ e pirólise	0,83	0,17	3,3

Fonte: Elaborado pelo autor (2016)

Os R² mostram que as isotermas de Freundlich tiveram bom ajuste de linearidade em ambas as ativações do carvão, sendo o maior valor encontrado para o carvão ativado com ZnCl₂ e pirólise, de 0,83.

A partir dos valores de n_f, que é o fator de heterogeneidade e se relaciona à intensidade do processo, pôde-se observar que o processo de adsorção é favoravelmente físico (n_f > 1) utilizando-se carvão apenas pirolizado, e que o processo de remoção com carvão ativado com ZnCl₂ e pirólise é favoravelmente químico (SANTOS, 2015; RUTHVEN, 1964). Ahmad, Kumar e Haseeb (2012) e Abreu (2013), que testaram as isotermas para a remoção de cobre utilizando carvão de casca de ovo e de cana-de-açúcar, encontraram para valores de n_f, respectivamente, 1,38 e 2,90, indicando processos favoravelmente físicos.

Observou-se também um valor de K_f muito mais alto para o processo de adsorção com carvão apenas pirolizado, confirmando, junto com as porcentagens de remoção, ser este um processo mais adequado e efetivo na remoção do cobre da água.

4.2.2 Chumbo

4.2.2.1 Porcentagem de remoção

A Tabela 3 mostra os resultados obtidos nas análises de chumbo das soluções iniciais, tratadas com carvão ativado apenas por pirólise, e tratadas com carvão ativado com ZnCl₂.

Tabela 3 - Concentrações e percentuais de remoção de chumbo

Concentração nominal (mg.L ⁻¹)	Concentração real (mg.L ⁻¹)	Concentração real média (mg.L ⁻¹)	Concentração após carvão pirolisado (mg.L ⁻¹)	Remoção (%)	Concentração após carvão ativado com ZnCl ₂ (mg.L ⁻¹)	Remoção (%)																		
1,5	1,78	1,81	0,16	91,3	0,22	87,8																		
	1,84						2,0	1,83	1,84	0,23	87,3	0,33	82,1	1,84	2,5	2,25	2,30	0,31	86,6	0,37	83,8	2,34	3,5	3,75
2,0	1,83	1,84	0,23	87,3	0,33	82,1																		
	1,84						2,5	2,25	2,30	0,31	86,6	0,37	83,8	2,34	3,5	3,75	3,83	0,34	91,0	0,43	88,8	3,91		
2,5	2,25	2,30	0,31	86,6	0,37	83,8																		
	2,34						3,5	3,75	3,83	0,34	91,0	0,43	88,8	3,91										
3,5	3,75	3,83	0,34	91,0	0,43	88,8																		
	3,91																							

Fonte: Elaborado pelo autor (2016)

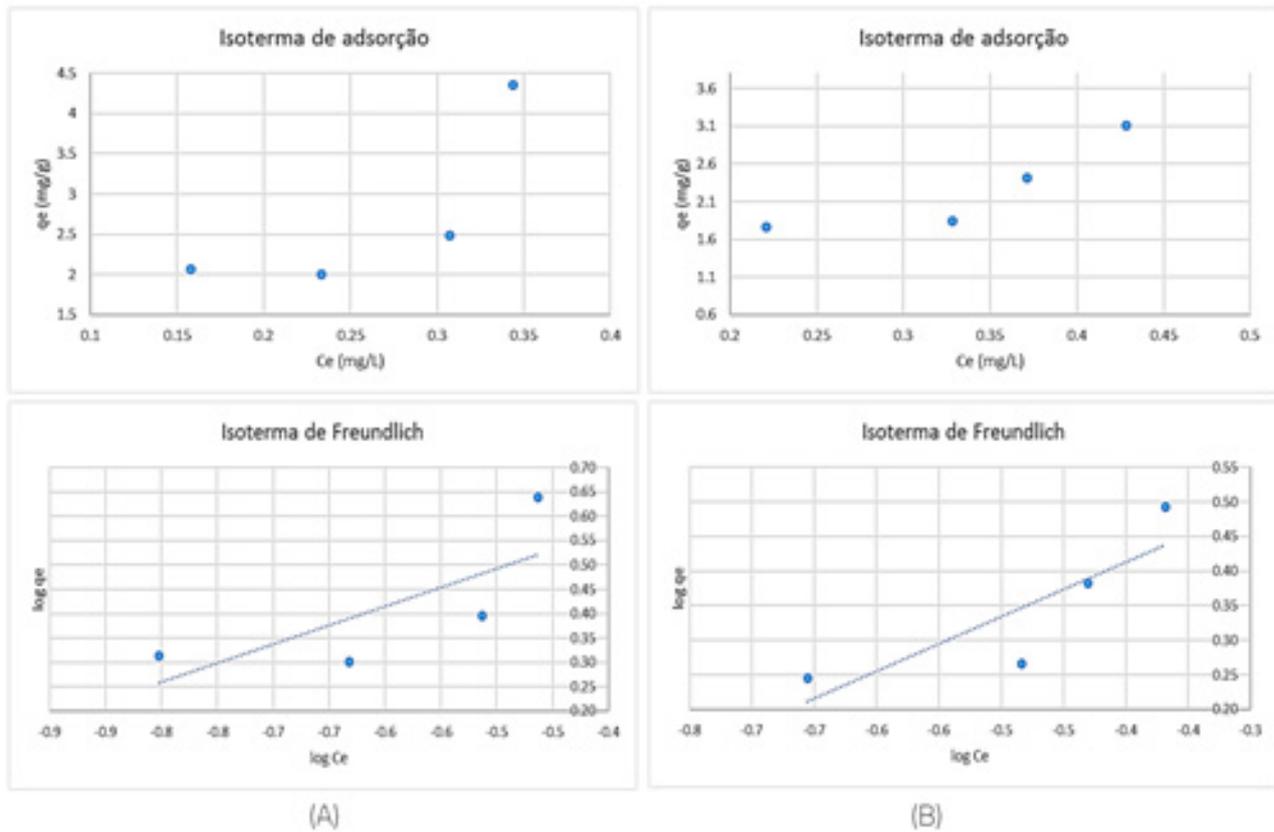
Assim como no caso do cobre, observou-se ótima eficiência na remoção de chumbo pelo carvão ativado apenas com pirólise, chegando a uma média de 88,6%. A média de remoção para o carvão ativado com ZnCl₂ foi de 85,1%, valor muito próximo ao obtido para o carvão somente pirolisado. Não se observou nenhuma relação do percentual de remoção com a concentração inicial de chumbo das soluções.

Os valores foram aproximados aos de Santos (2015), que obteve remoções entre 41,16% e 95% de chumbo ao usar carvão obtido da casca de laranja, tendo sido o metal com remoção mais eficiente entre os estudados no respectivo trabalho, os quais foram zinco, cádmio, alumínio, cobre, níquel e chumbo. Também foram muito próximos ao de Monteiro, Boniolo e Yamaura (2012), que chegaram a uma remoção de 90% de chumbo ao testarem adsorção com palha de côco.

4.2.2.2 Isotermas de adsorção

A partir dos resultados obtidos, foi feita a construção dos gráficos das isotermas de adsorção e de Freundlich do chumbo, mostrados na Figura 5. Em seguida, foram obtidos os parâmetros de avaliação pelas equações formadas, os quais são apresentados na Tabela 4.

Figura 5 - Isotermas de adsorção e de Freundlich do chumbo para o carvão ativado apenas pirolizado (A) e para carvão ativado com ZnCl₂ e pirólise (B)



Fonte: Elaborado pelo autor (2016)

Tabela 4 - Parâmetros obtidos das isotermas de Freundlich para chumbo adsorvido por carvão ativado de erva-mate apenas pirolizado e para carvão ativado com ZnCl₂ e pirólise

Ativação	Parâmetros De Freundlich		
	R ²	n _f	K _f
Carvão ativado apenas por pirólise	0,56	1,29	7,60
Carvão ativado com ZnCl ₂ e pirólise	0,73	1,26	5,37

Fonte: Elaborado pelo autor (2016)

Para o chumbo, os valores de R^2 mostram que as isotermas de Freundlich tiveram um bom ajuste de linearidade, porém, não tanto quanto para o cobre. Os valores de n_f foram muito próximos, ambos maiores que 1, indicando um processo favoravelmente físico, assim como obtido por Santos (2015), que verificou valores de n_f acima de 1 para adsorção de chumbo, utilizando casca de laranja pirolisada em diferentes temperaturas.

Pelos valores de K_f pode-se observar um valor levemente mais alto para a isoterma do carvão apenas pirolisado, de $7,60 \text{ mg.g}^{-1}$, quando comparado ao carvão ativado com ZnCl_2 e pirólise, com K_f de $5,37 \text{ mg.g}^{-1}$. Essa diferença na capacidade de adsorção foi pequena, o que pode ser comprovado pela baixa diferença nas médias de remoção de chumbo em ambas as ativações, as quais foram 88,6% e 85,0%, respectivamente. Ao testarem a remoção de chumbo com palha de côco, Monteiro, Boniolo e Yamaura (2012) obtiveram K_f igual a $3,337 \text{ mg.g}^{-1}$, abaixo dos valores obtidos com ambas as ativações da erva-mate.

4.2.3 Níquel

4.2.3.1 Porcentagem de remoção

A Tabela 5 mostra os resultados obtidos nas análises de níquel das soluções iniciais, tratadas com carvão ativado apenas por pirólise, e tratadas com carvão ativado com ZnCl_2 .

Tabela 5 - Concentrações e percentuais de remoção de níquel

Concentração nominal (mg.L^{-1})	Concentração real (mg.L^{-1})	Concentração real média (mg.L^{-1})	Concentração após carvão pirolisado (mg.L^{-1})	Remoção (%)	Concentração após carvão ativado com ZnCl_2 (mg.L^{-1})	Remoção (%)
1,5	1,59	1,59	0,072	95,5	1,05	34,0
	1,60					
2,0	2,22	2,18	0,13	94,3	1,52	30,1
	2,13					
2,5	2,37	2,37	0,22	90,7	1,62	31,6
	2,36					
3,5	3,44	3,43	0,31	90,9	2,72	20,7
	3,42					

Fonte: Elaborado pelo autor (2016)

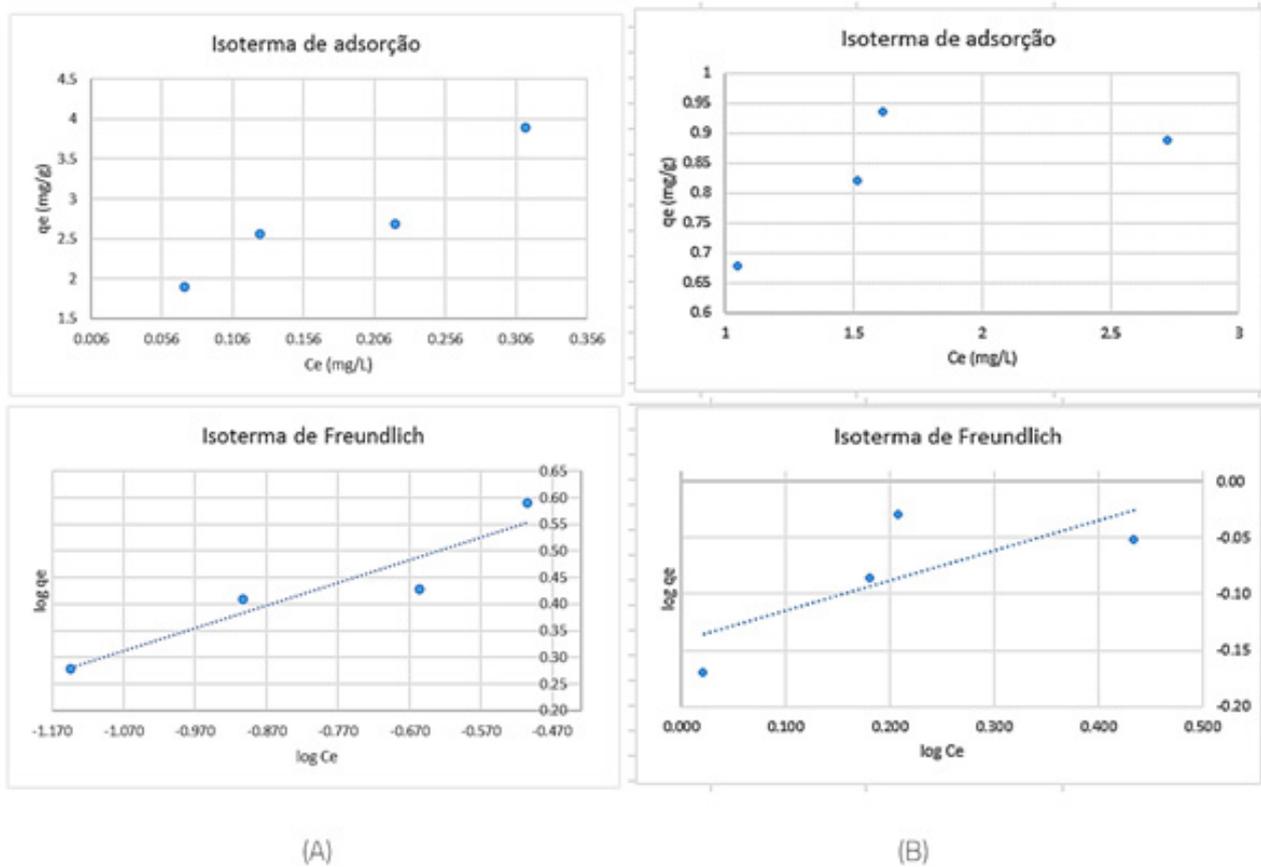
Assim como no caso do cobre e do chumbo, os resultados de remoção de níquel foram mais eficientes no tratamento com carvão apenas pirolisado, quando comparado com ativação química e física. As médias de remoção foram de 92,8% e 29,1%, sendo esta a maior variação entre elas encontrada, considerando os metais estudados. Observou-se, nos dois tipos de ativação, uma tendência à diminuição no percentual de remoção à medida que a concentração inicial de níquel aumentou, fato também observado por Santos (2015).

O percentual máximo encontrado por Moreira (2010) na remoção de níquel com noz pecã moída foi de 46,2%, valor intermediário aos encontrados no presente trabalho. Santos (2015) obteve remoção máxima de 74,2% com casca de laranja tratada, o que é abaixo dos 92,8% de média de remoção de níquel obtida ao ter sido realizado o processo de adsorção com carvão de erva-mate apenas pirolisado.

4.2.3.2 Isotermas de adsorção

A partir dos resultados obtidos, foi feita a construção dos gráficos das isothermas de adsorção e de Freundlich do níquel, mostrados na Figura 6. Em seguida, foram obtidos os parâmetros de avaliação a partir das equações formadas, os quais são apresentados na Tabela 6.

Figura 6 - Isotermas de adsorção e de Freundlich do níquel para o carvão ativado apenas pirolisado (A) e para carvão ativado com $ZnCl_2$ e pirólise (B)



Fonte: Elaborado pelo autor (2016)

Tabela 6 - Parâmetros obtidos das isotermas de Freundlich para níquel adsorvido por carvão ativado de erva-mate apenas pirolisado e para carvão ativado com $ZnCl_2$ e pirólise

Ativação	Parâmetros De Freundlich		
	R ²	n _f	K _f
Carvão ativado apenas por pirólise	0,88	2,34	5,89
Carvão ativado com $ZnCl_2$ e pirólise	0,55	3,72	0,72

Fonte: Elaborado pelo autor (2016)

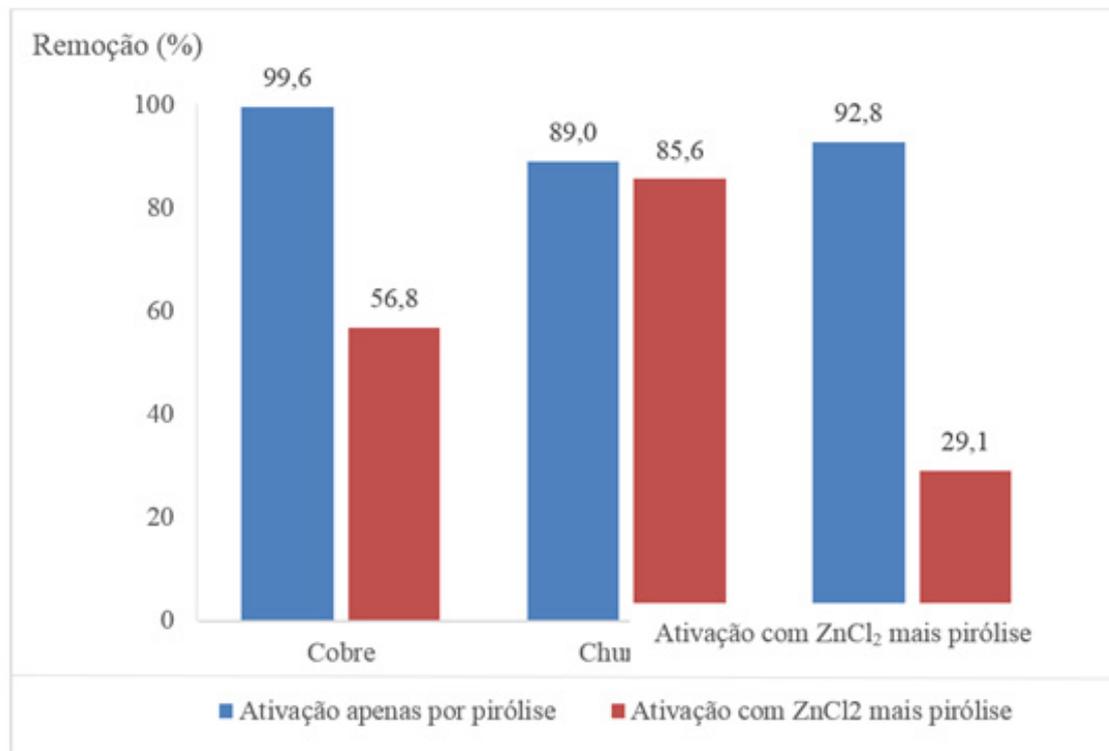
Assim como para o chumbo, os valores de R^2 mostram que as isotermas de Freundlich tiveram um bom ajuste de linearidade, porém, não tão bons quanto para o cobre. Verificando-se as isotermas de Freundlich, pode ser observado que os valores das constantes de heterogeneidade foram ambos maiores que 1, mais uma vez indicando um processo favoravelmente físico. Ao se comparar os valores de K_f , observa-se um valor significativamente mais alto para a isoterma do carvão apenas pirolisado, de $5,89 \text{ mg.g}^{-1}$, quando comparado ao carvão ativado com ZnCl_2 e pirólise. Este número encontra-se muito próximo aos valores de K_f encontrados na adsorção do chumbo, cujos percentuais de remoção também foram muito próximos à remoção do níquel com carvão apenas pirolisado, de aproximadamente 90%.

Santos (2015) encontrou valores de n_f para níquel entre 3,33 e 19,28, e valores de K_f menores em relação aos encontrados no presente trabalho, ao testar a adsorção de níquel utilizando casca de laranja pirolisada em diferentes temperaturas. Já Moreira (2010) obteve menor valor de n_f e K_f de $0,70 \text{ mg.g}^{-1}$ utilizando biomassa da noz-pecã, mostrando eficiência muito parecida com a remoção do níquel com carvão da erva-mate ativado com ZnCl_2 e pirólise.

4.2.4 Análise comparativa da adsorção dos metais estudados

A partir dos resultados obtidos e analisados, foi feita uma comparação a fim de avaliar qual dos metais, entre cobre, níquel e chumbo, obteve remoção mais efetiva. Para facilitar a visualização, o gráfico da Figura 7 mostra os percentuais de remoção dos metais utilizando-se carvão de erva-mate ativado apenas por pirólise e carvão ativado com ZnCl_2 e posterior pirólise.

Figura 7 - Gráfico dos percentuais de remoção dos metais estudados



Fonte: Elaborado pelo autor (2016)

A ordem decrescente de remoção encontrada nos testes com carvão apenas pirolizado foi: Cu > Ni > Pb. Os percentuais de remoção variaram entre 89,0% e 99,6%. Já para os testes com carvão ativado com ZnCl₂ e pirólise, a ordem crescente de remoção foi: Pb > Cu > Ni, com percentuais entre 29,1% e 85,6%.

Segundo McBride e Blasiak (1979), um dos fatores de influência na preferência de um metal a outro no processo de adsorção é o raio atômico, o qual está relacionado diretamente com a eletronegatividade. Quanto menor o raio atômico, maior a eletronegatividade do elemento, ou seja, maior a força de atração sobre os elétrons de uma ligação (COX, DOUDNA, O'DONNELL, 2012).

Desta forma, a ordem de seletividade dos metais estudados deveria ser: Pb > Ni > Cu.

Outro fator que afeta na preferência de adsorção entre metais é a energia livre de hidratação, que quanto mais alta, maior a tendência de o metal permanecer na solução, e quanto mais baixa, mais fácil ocorre a adsorção (OUKI; KAVANNAGH, 1997; SANTOS, 2015; SHERRY, 1969).

Assim, a ordem de seletividade teórica seria: $Pb > Cu > Ni$.

Portanto, os resultados encontrados no processo de adsorção com carvão ativado com $ZnCl_2$ e pirólise encontraram-se dentro do esperado pela literatura citada, observando-se a ordem de preferência indicada pela energia livre de hidratação.

Já a ordem de seletividade encontrada pelo processo de adsorção com carvão apenas pirolisado apresentou discrepância em relação aos dados da literatura, porém os valores de remoção dos metais foram todos acima de 89%, evidenciando a efetividade do processo.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este artigo apresentou os dados relativos à remoção de metais da água a partir do método de adsorção com carvão ativado, que foi obtido do resíduo de erva-mate proveniente de chimarrão consumido. Verificou-se ser este um método eficiente para a remoção de cobre, chumbo e níquel, da água.

Comparando-se as metodologias de ativação (pirólise/ $ZnCl_2$ e pirólise), concluiu-se que o uso de carvão obtido apenas por processo de pirólise apresenta maior capacidade adsorptiva para a remoção de todos os metais estudados, podendo ser um potencial adsorvente para a remoção destes em processos e tratamentos industriais. As médias da porcentagem de remoção de cobre, chumbo e níquel no processo que fez uso de carvão apenas pirolisado foram, respectivamente, 99,7%, 88,6% e 92,8%. Já o processo adsorptivo com carvão de erva-mate ativado com $ZnCl_2$ seguido de pirólise teve percentuais de remoção de 56,8%, 85,1% e 29,1% para cobre, chumbo e níquel, nesta ordem.

Também se concluiu que, dos metais estudados, o cobre é o mais favorável a ser removido da água utilizando-se carvão ativado obtido de erva-mate, uma vez que houve remoção de aproximadamente 100% do metal das soluções preparadas, quando tratadas com carvão ativado apenas por pirólise.

Já para os testes de adsorção com biomassa de erva-mate ativada com $ZnCl_2$ seguido de pirólise, os melhores resultados de remoção foram vistos para o chumbo, seguido do cobre e do níquel.

Por fim, através das isotermas de Freundlich, pôde-se reforçar que o processo de remoção do cobre utilizando-se carvão ativado obtido de erva-mate é o mais favorável de ocorrer, uma vez que apresentou o maior valor de K_f , de 203,002 $mg.g^{-1}$, considerando-se todos os testes realizados.

REFERÊNCIAS

- ABREU, C. A. **Distribuição Geoquímica de Metais Pesados e Outros Elementos Químicos em Águas Subterrâneas da Bacia dos Sinos, RS**. 2015. 93 f. Dissertação (Pós-Graduação em Geociências) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2015.
- ABREU, M. B. **Preparação de Carvão Ativado de Bagaço de Cana-de-açúcar e Sua Aplicação na Adsorção de Cd(II) e Cu(II)**. 2013. 53 f. Monografia (Graduação em Tecnologia dos Processos Químicos) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, 2013.
- AHMAD, R.; KUMAR, R.; HASEEB, S. Adsorption of cu^{2+} from aqueous solution onto iron oxide coated eggshell powder: evaluation of equilibrium, isotherms, kinetics, and regeneration capacity. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 5, p. 353-359, 2012.
- BRAGA, B. *et al.* **Introdução à Engenharia Ambiental**. 2. ed. São Paulo, SP: Pearson Prentice Hall, 2005. 305p.
- COX, M. M.; DOUDNA, J. A.; O'DONNELL, M. **Biologia molecular: princípios e técnicas**. Porto Alegre: Artmed, 2012. 916p.
- CRUZ, M. A. R. F. C. **Utilização da Casca de Banana como Biossorvente**. 2009. 67 f. (Mestrado em Química dos Recursos Naturais) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2009.
- FEPAM-RS. Fundação Estadual de Proteção Ambiental. **Qualidade Ambiental: Região Hidrográfica do Guaíba. Qualidade das Águas da Bacia Hidrográfica do Rio dos Sinos**. Porto Alegre, RS, 2011. Disponível em: <http://www.fepam.rs.gov.br/qualidade/qualidade_sinossinos.asp>. Acesso em: 20 mar. 2016.
- GONÇALVES, M. *et al.* Produção de Carvão a Partir de Resíduo de Erva-mate para a Remoção de Contaminantes Orgânicos de Meio Aquoso. **Ciênc. Agrotec**, Lavras, MG, v. 31. n. 5. p. 1386-1391. set./out. 2007.
- IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Produção Lavouras Permanentes e Temporárias**. 2014. Disponível em: <www.ibge.gov.br>. Acesso em: 28 mar. 2016.
- LINHARES, Bruno Chaves. **Produção de Carvão a Partir de Resíduo de Erva-mate e Seu Uso como Adsorvente na Remoção de Poluente Orgânico em Solução Aquosa**. 2013. 39 f. (Mestrado em Engenharia de Processos) - Universidade de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2013.

McBRIDE, M. B.; BLASIAK, J. J. Zinc and copper solubility as a function of pH in an acid soil. **Soil Science Society of American Journal**, v. 65, n. 3, p. 866-870, 1979.

MONTEIRO, R. A.; BONIOLO, M. R.; YAMAURA, M. Uso das fibras de coco na biossorção de chumbo em águas residuárias industriais. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. 2012. V Congresso de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação da UFSCar. **Anais...** Universidade Federal de São Carlos: São Paulo Capital, 2012.

MOREIRA, S. de A. **Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju**: estudo de batelada e coluna de leito fixo. 2008. 133 f. (Mestrado em Saneamento Ambiental) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.

MOREIRA, D. R. **Desenvolvimento de Adsorventes Naturais para o Tratamento de Efluentes de Galvanoplastia**. 2010. 79 f. (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

NASCIMENTO, R. F. *et al.* **Adsorção**: Aspectos Teóricos e Aplicações Ambientais. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p.

NIEDESBERG, Carolina. **Ensaio de Adsorção com Carvão Ativado Produzido a Partir da Casca do Tungue (*Aleurites fordii*), Resíduo do Processo de Produção de Óleo**. 2012. 65f. (Mestrado de Tecnologia Ambiental) - Universidade de Santa Cruz do Sul, Santa Cruz do Sul, 2012.

OLIVEIRA, L. A.; HENKES, J. A. **Poluição Hídrica**: poluição industrial no Rio dos Sinos – RS. Florianópolis, 2013. p. 186-221.

OUKI, S. K., KAVANNAGH, M. Performance of natural zeolites for the treatment of mixed metal-contaminated effluents. **Waste Management Research**, v. 15, p. 383-394, 1997.

REIS, G. S.; LIMA, E. C.; SAMPAIO, C. H. Produção de carvão ativado de lodo de esgoto doméstico e sua aplicação na adsorção do corante preto de remazol 5 em solução aquosa. **E-xzacta**, Belo Horizonte, v. 8, n. 2, p. 15-23, 2015.

RIO GRANDE DO SUL. **Documento DAT-MA N° 0616/2008. Unidade de Assessoramento Ambiental Geoprocessamento** – Bacias Hidrográficas, Rio Grande do Sul, 2008. 13 p.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption process**. United States of America: Wiley - Interscience Publication, 1984. 453 p.

SANTOS, C. M. **Uso de Cascas de Laranja como Adsorvente de Contaminantes no Tratamento de Água.** 2012. 126 f. (Mestrado em Ciências Ambientais) - Universidade Estadual Paulista, Campus Experimental de Sorocaba, Sorocaba, 2015.

SHERRY, H. W. The ion exchange properties of zeolites. In: **Ion Exchange.** New York: Marcel Dekker, 1969.

SILVA, A. P. O. **Estudo comparativo da adsorção de ions Cu²⁺ e óleo em efluentes sintético sobre materiais híbridos à base de argilominerais e quitosana.** 2015. 93 f. (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2015.

SOUZA, R. S. *et al.* Adsorção de cromo (VI) por carvão ativado granular de soluções diluídas utilizando um sistema batelada sob pH controlado. **Acta Amazônica**, Manaus, v. 39, n. 3, p. 661-668, 2009.

YARON, B.; CALVET, R.; PROST, R. **Soil Pollution: processes and dynamics.** Heidelberg, Alemanha: Springer, 1996. 319 p.