

# PRODUÇÃO DE CARVÃO A PARTIR DE RESÍDUO DE ERVA-MATE PARA A REMOÇÃO DE CONTAMINANTES ORGÂNICOS DE MEIO AQUOSO

**Production of charcoal from maté waste to remove organic contaminants from aqueous solution**

**Maraisa Gonçalves<sup>1</sup>, Mário César Guerreiro<sup>2</sup>, Maria Lúcia Bianchi<sup>2</sup>,  
Luiz Carlos Alves Oliveira<sup>2</sup>, Elaine Inácio Pereira<sup>3</sup>, Rogério Marcos Dallago<sup>4</sup>**

## RESUMO

Neste trabalho, apresenta-se um novo material adsorvente, obtido a partir da pirólise de resíduos da erva-mate. O carvão resultante demonstrou elevada área superficial específica quando comparado com outros materiais pirolisados e elevada capacidade de remoção de contaminantes orgânicos de soluções aquosas. Os valores de área específica apresentados pelos materiais foram de 344, 191 e  $\sim 0,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , para o carvão Mate 1, Mate 2 e Mate 3, respectivamente. As isotermas de adsorção mostraram que os carvões apresentam potencial para utilização como adsorvente para compostos orgânicos, tais como: o corante têxtil vermelho reativo, o corante azul de metileno e para o herbicida atrazina, sendo que os máximos de adsorção utilizando o carvão Mate 1 foram de 16, 230 e  $30 \text{ mg g}^{-1}$ , respectivamente.

**Termos para indexação:** Erva-mate, carvão e adsorção.

## ABSTRACT

In this work we present a new adsorbent material, obtained by maté waste pyrolysis. The resulting charcoal presented high specific area when compared with other pyrolyzed materials and also high capacity to remove organic contaminants from aqueous solution. The charcoal showed specific area of 344, 191 and  $\sim 0.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  for sample Mate 1, Mate 2 and Mate 3, respectively. According to the corresponding adsorption isotherm these materials present good adsorption capacity for reactive textile and methylene blue dyes and the herbicide atrazine. Adsorption maxima were respectively 16, 230 and  $35 \text{ mg g}^{-1}$  for such substances, when sample Mate 1 was used.

**Index terms:** Maté, waste, charcoal, adsorption process.

**(Recebido em 20 de setembro de 2005 e aprovado em 31 de maio de 2006)**

## INTRODUÇÃO

### Remoção de contaminantes orgânicos

Com o desenvolvimento industrial o volume de efluentes gerado aumentou de forma considerável, necessitando pesquisas para desenvolvimento de técnicas alternativas para tratamento destes. Na literatura, encontram-se vários trabalhos envolvendo técnicas de adsorção e oxidação para o tratamento de efluentes. Os processos oxidativos, como o tratamento com ozônio (KOCH et al., 2002; PERALTA-ZAMORA et al., 1999; SARASA et al., 1998), fotocatalise heterogênea (HASNAT et al., 2005; VINODGOPAL et al., 1996) e via sistema Fenton (ASHRAF et al., 2005), baseiam-se no emprego de agentes oxidantes destinados a acelerar a degradação de diferentes contaminantes orgânicos em meio aquoso. Já os processos que envolvem a adsorção, baseiam-se na remoção dos contaminantes pela interação do contaminante com algum material adsorvente. A adsorção encontra uma grande

aplicação industrial, pois para tanto, podem ser usados diversos tipos de resíduos sólidos para preparação dos adsorventes, substituindo assim, o carvão ativado comercial. Além disso, em alguns casos, possibilitam a recuperação do adsorvente sem perda de sua identidade química (AL-DEGS et al., 2000; OLIVEIRA et al., 2002).

### Adsorbatos

Os compostos orgânicos modelos (Figura 1), escolhidos para os testes de adsorção foram a atrazina (A), o corante têxtil vermelho reativo (B) e o corante azul de metileno (C).

A atrazina é um herbicida seletivo que é largamente utilizado na América do Norte e no Brasil. O corante têxtil vermelho reativo é muito utilizado nas indústrias têxteis no Brasil, sendo um dos compostos orgânicos presentes nos efluentes do setor (DALLAGO et al., 2005). O corante azul de metileno, também é muito utilizado nos vários setores de pesquisa.

<sup>1</sup>Doutoranda em Química – Departamento de Química/DQI – Universidade Federal de Lavras/UFLA – Cx. P. 3037 – 37200-000 – Lavras, MG – maraisa\_g@yahoo.com.br

<sup>2</sup>Doutor, Professor Adjunto – Departamento de Química/DQI – Universidade Federal de Lavras/UFLA – Cx. P. 3037 – 37200-000 – Lavras, MG – guerrero@ufla.br, bianchi@ufla.br, lcolima@ufla.br

<sup>3</sup>Graduanda em Química – Departamento de Química/DQI – Universidade Federal de Lavras/UFLA – Cx. P. 3037 – 37200-000 – Lavras, MG – lainequimica@yahoo.com.br

<sup>4</sup>Doutor, Professor – Departamento de Química – Universidade Regional Integrada/URI – Cx. P. 290 – 99700-000 – Erechim, RS – dallago@uri.com.br

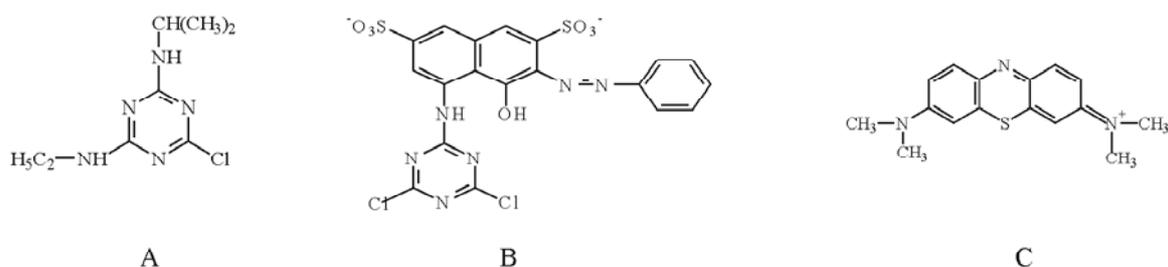


FIGURA 1 – Estrutura dos compostos orgânicos (A-atrazina; B-vermelho reativo; C- azul de metileno).

### Adsorventes

Diversos materiais, tais como argilas, bagaço de cana, madeira e outros resíduos celulósicos têm sido estudados nos processos de adsorção de contaminantes orgânicos (DALLAGO et al., 2005; DIAS et al., 2003). Atualmente, o material que apresenta maior capacidade de adsorção, sendo amplamente utilizado para o tratamento de efluentes, é o carvão ativado. Entretanto, devido às perdas durante o processo de recuperação do adsorvente, sua utilização torna-se onerosa. Nesse sentido, existe um crescente interesse na busca de materiais alternativos de baixo custo que possam ser utilizados na produção de carvão ativado.

A erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil.), espécie nativa da América do Sul é comum na vegetação nativa de uma extensa área que abrange Brasil, Argentina e Paraguai. Na região sul do Brasil, a cultura desempenha um importante papel sócio-econômico e ambiental, principalmente nas pequenas propriedades agrícolas (HEINRICHS & MALAVOLTA, 2001). Atualmente, o Brasil apresenta uma produção anual de erva-mate de aproximadamente 500.000 t. Por sua vez, o Rio Grande do Sul contribui com 48% desta produção, sendo 15% (aproximadamente 77.000 t) produzidas na micro-região denominada Alto Uruguai, onde se situam 42 das principais ervateiras do Rio Grande do Sul (MOSELE, 2002). Durante o processo de industrialização (sapeco, secagem e cancheamento), quantidades significativas de um subproduto são geradas. O resíduo corresponde a aproximadamente 2% da produção em massa, ou seja, aproximadamente 10.000 toneladas/ano. Atualmente, seu principal emprego é como fonte de energia (queimado nas caldeiras) e/ou como adubo orgânico (MOSELE, 2002).

Neste trabalho, foram preparados carvões a partir do resíduo da produção de erva-mate e o material foi testado na remoção de compostos orgânicos em água, utilizando

como matéria-prima diferentes tipos de resíduos sólidos de erva-mate empregada na produção do chimarrão.

### MATERIAL E MÉTODOS

#### Material de partida e preparação dos carvões

Os diferentes tipos de resíduos de erva-mate foram obtidos de produtores localizados na região de Erechim-RS. Foram utilizados no preparo do carvão, resíduos de erva-mate com três diferentes granulometrias, sendo classificados em Mate 1 (1,5mm), Mate 2 (2 mm) e Mate 3; (2,8 mm). A pirólise do resíduo de erva-mate foi realizada em forno tubular (Lindberg Blue), sob fluxo de N<sub>2</sub> (100 mL min<sup>-1</sup>) por 2 h a 500° C (10° C min<sup>-1</sup>).

#### Caracterização dos materiais

Os carvões foram caracterizados por adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> (AUTOSORB-1), difratometria de raios-X (Siemens D5000) e análise termogravimétrica (Shimadzu TGA 50) em fluxo de ar com uma taxa de aquecimento de 10° C min<sup>-1</sup>. As análises de potássio foram realizadas em um fotômetro de chama da marca Micronal B262 e as análises de fósforo foram realizadas por colorimetria.

#### Testes de adsorção

Os testes de capacidade de adsorção foram feitos em bateladas a partir de soluções de três compostos orgânicos, o corante têxtil vermelho reativo-X6BN (SANDOZ) e o corante azul de metileno (Sigma), nas concentrações de 10, 20, 50, 100, 250 e 500 mg L<sup>-1</sup> e o herbicida atrazina (Aldrich), nas concentrações de 8, 10, 12, 18, 20, 24 e 28 mg L<sup>-1</sup>. Os experimentos foram realizados à temperatura ambiente (25° C). O pH foi mantido no pH normal da solução (aproximadamente 5). Para a obtenção das isotermas de adsorção, as soluções (30 mL de cada concentração) foram deixadas em contato com os adsorventes (30 mg), sob agitação mecânica, por um

período de 24 h e em seguida centrifugado a 3500 rpm. O sobrenadante foi analisado por espectroscopia de UV-Vis (Shimadzu-UV-1601 PC), monitorando-se a absorção dos contaminantes nos seguintes comprimentos de onda ( $I_{\text{máx}}$ ): 543 nm para o corante vermelho reativo, 645 nm para o azul de metileno e 222 nm para a atrazina.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 2 é apresentada uma foto do resíduo de erva-mate e do carvão (Mate 1) utilizados neste trabalho. Os diferentes resíduos produziram carvões com distintas propriedades texturais e capacidades de adsorção.

### Caracterização textural dos carvões

Os carvões foram caracterizados por adsorção/dessorção de  $N_2$ , visando determinar a área superficial



FIGURA 2 – Foto de erva-mate e do carvão obtido por pirólise sob fluxo de  $N_2$ .

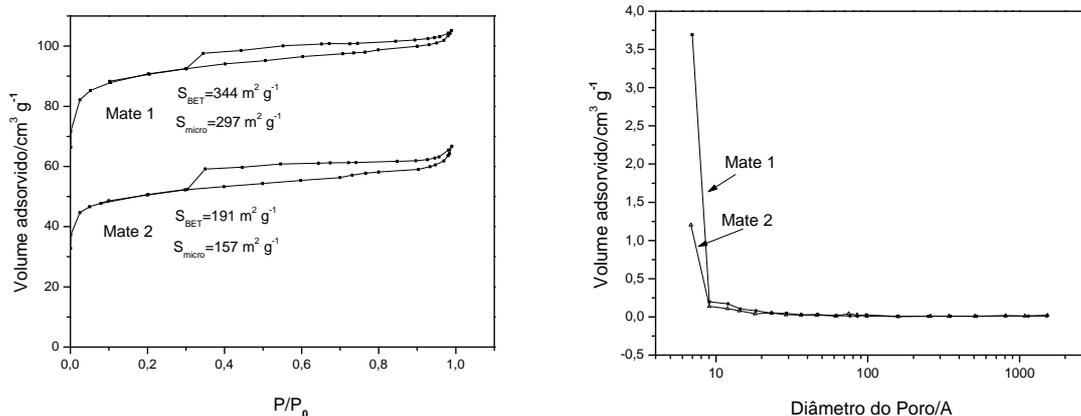
específica desses materiais. Na Figura 3 é apresentada a caracterização textural dos carvões.

Na Figura 3a observa-se que os materiais apresentam elevadas áreas específicas. O carvão Mate 3 (não apresentado na Figura 3a) apresentou área específica praticamente nula ( $0,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). As isotermas apresentam uma elevada adsorção a baixas pressões de  $N_2$ , não variando significativamente com o aumento da pressão relativa, esse comportamento é típico para materiais microporosos. Além disso, na Figura 3b pode-se observar que foram criados apenas microporos ( $< 2 \text{ nm}$ ) nos carvões Mate 1 e Mate 2 com a carbonização, o que pode dificultar a adsorção de moléculas volumosas.

### Difratometria de raios-X

Na Figura 4 são apresentados os difratogramas de raios-X para os diferentes carvões estudados.

O difratograma de raios-X mostra que o carvão Mate 3 é completamente amorfo. Por outro lado, o carvão Mate 2 apresenta uma reflexão com valor de espaçamento interplanar  $d=0,336 \text{ nm}$ . Essa reflexão aparece mais intensamente no carvão Mate 1. Esse pico pode estar relacionado à presença de óxidos, e.g. óxido de potássio, presente nos sais minerais da erva-mate (VALDUGA, 2002), uma vez que não se trata de reflexões referentes à grafitação dos carvões (OLIVEIRA et al., 2002). A presença de metais e a diferença na granulometria dos resíduos poderia explicar a elevada área apresentada pelos carvões Mate 1 e Mate 2, pois o metal estaria provocando uma pré-ativação do carvão durante a pirólise do resíduo da erva-mate.



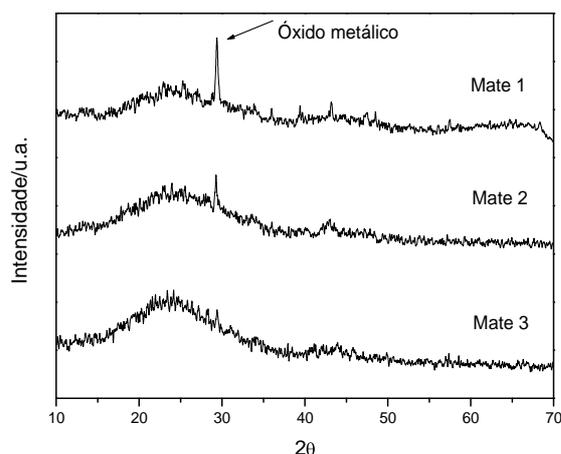


FIGURA 4 – Difratometria de raios-X dos carvões de erva-mate.

#### Análise termogravimétrica (TG)

Na Figura 5, apresentam-se as análises termogravimétricas dos materiais obtidas em ar com taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

Pode-se observar pelas análises térmicas que houve maior quantidade de resíduo no carvão Mate 1, seguido pelo carvão Mate 2 e com uma quantidade bem menor de resíduo no carvão Mate 3 após a análise TG em ar. A porcentagem de resíduos foi de aproximadamente 18, 16 e 7% para os carvões Mate 1, Mate 2 e Mate 3, respectivamente. Os resíduos sugerem a presença de óxidos, formando a cinza após o aquecimento em ar. Além

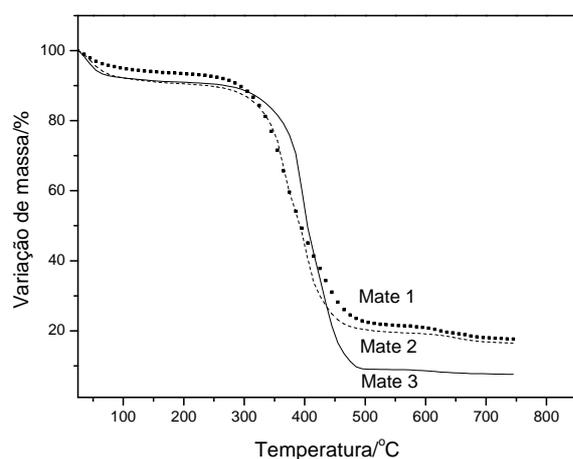


FIGURA 5 – Análise termogravimétrica em ar dos carvões da erva-mate.

disso, o elevado teor de cinzas nos carvões Mate 1 e Mate 2 pode estar corroborando os dados obtidos por difratometria de raios-X que indicam a presença de metais, responsável pela reflexão observada nos difratogramas.

#### Análises Químicas

Os teores de potássio e fósforo presentes nos carvões estão relacionados na Tabela 1.

TABELA 1 – Teor de potássio e fósforo nos carvões de resíduos de erva-mate.

Amostra	K/% em massa	P/% em massa
Carvão Mate 1	5,5	0,6
Carvão Mate 2	5,6	0,7
Carvão Mate 3	2,9	0,2

Os dados da Tabela 1 mostram que os carvões Mate 1 e Mate 2 possuem maior teor de potássio e fósforo comparados ao carvão Mate 3. Esses elementos podem estar provocando uma pré-ativação e produzindo carvões com as elevadas áreas específicas mostradas na Figura 2. Embora o carvão Mate 2 apresente aproximadamente a mesma concentração de K e P que o carvão Mate 1, a maior área específica deste pode estar relacionada à diferente textura do resíduo de erva-mate de partida.

#### Testes de adsorção

Os testes de adsorção dos corantes são mostrados na Figura 6.

Para o corante vermelho reativo, as capacidades máximas de adsorção para os carvões Mate 1, Mate 2 e Mate 3 foram de aproximadamente 16, 4 e 2  $\text{mg}_{\text{corante}} \text{g}^{-1}_{\text{carvão}}$ , respectivamente (Figura 6a). Para o corante azul de metileno as capacidades máximas foram de 230, 180 e 120  $\text{mg}_{\text{corante}} \text{g}^{-1}_{\text{carvão}}$ , para o mate 1, mate 2 e mate 3, respectivamente (Figura 6b). O carvão Mate 1 apresentou capacidade de adsorção para os corantes, comparável à de materiais carbonáceos encontrados na literatura (PELEKANI & SNOEYINK, 2000).

A baixa capacidade de adsorção da amostra Mate 3 pode estar relacionada à baixa área específica BET apresentada (aproximadamente zero).

Os resultados de adsorção do herbicida atrazina são mostrados na Figura 7.

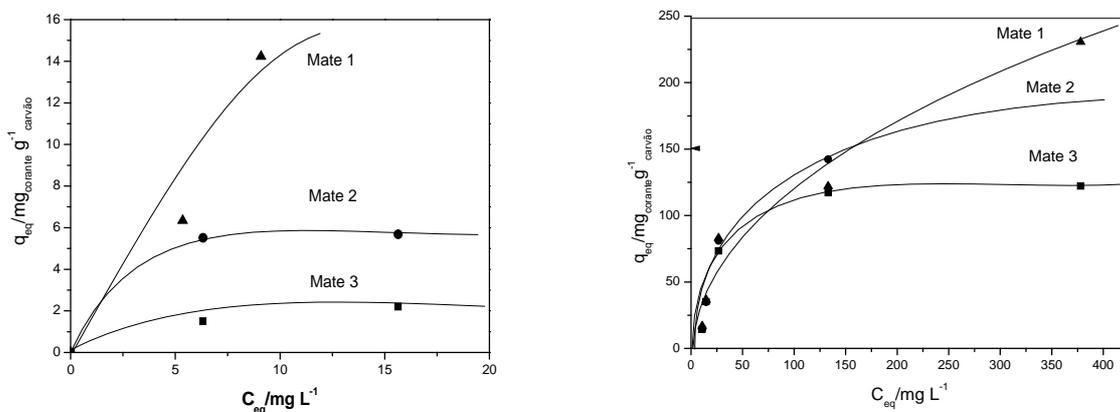


FIGURA 6 – Isotermas de adsorção vermelho reativo (a) e isotermas de adsorção azul de metileno (b).

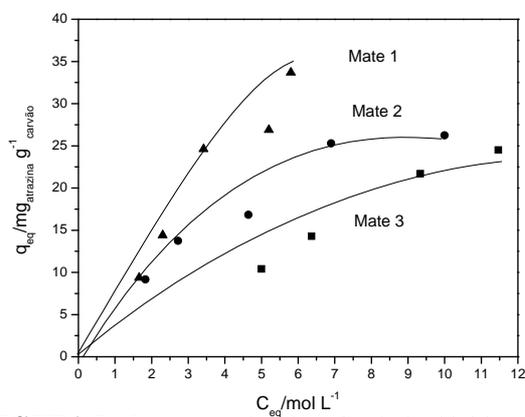


FIGURA 7 – Isotermas de adsorção do herbicida atrazina pelos diferentes carvões.

As capacidades máximas de adsorção para atrazina foram de aproximadamente 35, 25 e 23  $mg_{atrazina} g^{-1}_{carvão}$  para os carvões Mate 1, Mate 2 e Mate 3, respectivamente. Para o caso da atrazina, os materiais não apresentaram a discrepância nas capacidades máxima de adsorção como mostrado para o corante têxtil vermelho reativo. A remoção de atrazina do meio aquoso, apresentada pelos carvões de resíduos da erva-mate, mostrou eficiência semelhante ao de outros materiais carbonáceos mostrados na literatura (OLIVEIRA et al., 2004; PELEKANI & SNOEYINK, 2001).

### CONCLUSÕES

Os carvões obtidos de diferentes resíduos de erva-mate apresentaram área superficial específica mais elevada

que a de materiais carbonáceos obtidos por pirólise comumente relatados na literatura. Além disso, a área obtida foi praticamente devido à presença de microporos, conforme análise textural dos materiais.

Os carvões apresentaram boas capacidades máximas de adsorção para três potenciais poluentes ambientais: o corante têxtil vermelho reativo, o corante azul de metileno e o herbicida atrazina. No primeiro caso, a área específica parece estar influenciando o mecanismo de adsorção, pois quanto maior a área maior a capacidade de adsorção do carvão. Para o azul de metileno, o material apresentou uma boa capacidade de adsorção para todos os carvões. No caso da atrazina, mesmo com as diferentes áreas específicas dos materiais adsorventes não houve diferença significativa nas capacidades de adsorção dos carvões.

O fato dos carvões apresentarem capacidade máxima de adsorção mais elevada para atrazina (e.g. Mate 1 = 35  $mg g^{-1}$ ) e para o corante azul de metileno (e.g. Mate 1 = 230  $mg g^{-1}$ ) comparada à adsorção do corante têxtil (e.g. Mate 1 = 16  $mg g^{-1}$ ) pode estar relacionado às cargas apresentadas pela superfície dos adsorventes e a habilidade das moléculas em acessar os microporos dos materiais adsorventes (PELEKANI & SNOEYINK, 1999).

### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES e CNPq, pelo apoio financeiro, à Profa. Maria Irene Yoshida, pelas análises térmicas e ao Prof. Wilson Carvalho, coordenador do laboratório foliar DQI-UFLA, pelas análises de potássio e fósforo.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AL-DEGS, Y.; KHRAISHEH, M. A. M.; ALLEN, S. J.; AHMAD, M. N. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. **Water Resourch**, [S.l.], v. 34, n. 3, p. 927-935, Feb. 2000.
- ASHRAF, S. S.; RAUF, M. A.; ALHADRAMI, S. Degradation of methyl red using fenton's reagent and the effect of various salts. **Dyes and pigments**, [S.l.], v. 69, n. 1/2, p. 74-78, Feb. 2005.
- DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO; OLIVEIRA, L. C. Resíduos de curtumes como adsorventes para remoção de corantes em meio aquoso. **Química nova**, São Paulo, v. 28, n. 3, p. 432-437, maio/jun. 2005.
- DIAS, A. C. B.; PAVAN, M. A.; MIYAZAWA, M.; ZOCOLER, D. C. Plant residues: short term effect on sulphate, borate, zinc and copper adsorption by an acid oxisol. **Brazilian Archives of Biology and Technolog**, São Paulo, v. 46, n. 2, p. 199-202, Mar. 2003.
- HASNAT, M. A.; SIDDIQUEY, I. A.; NURUDDIN, A. Comparative photocatalytic studies of degradation of a cationic and an anionic dye. **Dyes and Pigments**, [S.l.], v. 66, n. 3, p. 185-188, Sept. 2005.
- HEINRICHS, R.; MALAVOLTA, E. Composição mineral do produto comercial da erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil.). **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 31, n. 5, p. 781-785, set./out. 2001.
- KOCH, M.; YEDILER, A.; LIENERT, D.; INSEL, G.; KETTRUP, A. Ozonation of hydrolyzed azo dye reactive yellow 84. **Chemosphere**, [S.l.], v. 46, n. 1, p. 109-113, Jan. 2002.
- MOSELE, S. H. **A governança na cadeia agro-industrial da erva-mate na região do Alto Uruguai Rio-grandense, sob a ótica da cadeia de suprimentos**. 2002. 231 f. Dissertação (Mestrado em Agronegócios) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.
- OLIVEIRA, L. C. A.; RIOS, R. V.; FABRIS, J. D.; SAPAG, K.; LAGO, R. M. Activated carbon/iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. **Carbon**, [S.l.], v. 42, n. 12, p. 2177-2183, Mar. 2002.
- OLIVEIRA, L. C. A.; SILVA, C. N.; YOSHIDA, M. I.; LAGO, R. M. The effect of H<sub>2</sub> treatment on the activity of activated carbon for the oxidation of organic contaminants in water and the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> decomposition. **Carbon**, [S.l.], v. 42, n. 11, p. 2279-2284, June 2004.
- PELEKANI, C.; SNOEYINK, V. L. Competitive adsorption in natural water: role of activated carbon pore size. **Water Resourch**, [S.l.], v. 33, n. 5, p. 1209-1219, Apr. 1999.
- PELEKANI, C.; SNOEYINK, V. L. Competitive adsorption between atrazine and methylene blue on activated carbon: the importance of pore size distribution. **Carbon**, [S.l.], v. 38, n. 10, p. 1423-1436, June 2000.
- PELEKANI, C.; SNOEYINK, V. L. A kinetic and equilibrium study of competitive adsorption between atrazine and Congo red dye on activated carbon: the importance of pore size distribution. **Carbon**, [S.l.], v. 38, n. 1, p. 25-37, Jan. 2001.
- PERALTA-ZAMORA, P.; KUNZ, A.; MORAES, S. G.; PELEGRINI, R.; MOLEIRO, P. C.; REYES, J.; DURÁN, N. Degradation of reactive dyes I: a comparative study of ozonation, enzymatic and photochemical processes. **Chemosphere**, [S.l.], v. 38, n. 4, p. 835-852, Feb. 1999.
- SARASA, J.; ROCHE, M. P.; ORMAD, M. P.; GIMEDO, E.; PUIG, A.; OVELLEIRO, J. L. Treatment of a wastewater resulting from dyes manufacturing with ozone and chemical coagulation. **Water Resourch**, [S.l.], v. 32, n. 9, p. 2721-2727, Sept. 1998.
- VALDUGA, A. T. **Uso sustentado e processamento de *Ilex paraguariensis* St. Hill (Ervva-Mate)**. 2002. 216 f. Tese (Doutorado em Ecologia e recursos Naturais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2002.
- VINODGOPAL, K.; WYNKOOP, D. E.; KAMAT, P. V. Environmental photochemistry on semiconductor surfaces: photosensitized degradation of a textile azo dye, acid orange 7, on tio<sub>2</sub> particles using visible light. **Environmental Science & Technology**, [S.l.], v. 30, n. 5, p. 1660-1666, 1996.