

PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE FIBRAS DE SISAL EM ATMOSFERA DE VAPOR D'ÁGUA.

Rombaldo, C.F.S^{1,2}; Lisbôa, A.C.L¹; Mendez, M.O.A²; Coutinho, A.R²

1-Faculdade de Engenharia Química – Universidade Estadual de Campinas
Av. Albert Einstein, 500 – CEP: 13083-852 – Campinas – SP – Brasil
Telefone: (19) 3521-3925 – Email: lisboa@feq.unicamp.br

2-Laboratório de Materiais Carbonosos – Universidade Metodista de Piracicaba
Rodovia SP 306, km 1 – CEP: 13451-900 – Santa Bárbara d'Oeste – SP – Brasil
Telefone: (19) 3124-1796 – Email: carlafsr@unimep.br

RESUMO: As fibras naturais são classificadas de acordo com sua origem em: vegetal, animal e mineral. O Brasil é o maior produtor e exportador mundial de fibras naturais, com 58% da produção e 70% da exportação. O cultivo do sisal ocorre em 112 municípios do Nordeste, sendo a Bahia o maior produtor nacional. A fibra de sisal, beneficiada ou industrializada, rende cerca de 80 milhões de dólares ao Brasil, além de gerar mais de meio milhão de empregos na sua cadeia de serviços. O presente trabalho teve como objetivo a síntese e a caracterização de carvão ativado (CA) a partir das fibras de sisal por meio do processo de ativação com vapor d'água. Os ensaios de adsorção de N₂ a 77 K mostraram que o CA apresenta área superficial específica média de 470 m².g⁻¹ e estrutura com predominância de microporosos.

PALAVRAS-CHAVE: sisal; carvão ativado; adsorção.

ABSTRACT: Natural fibers are divided into vegetables, animals and minerals according to their origin. Brazil is the most producer and exporter of natural fibers, with 58% of production and 70% of exports. The cultivation of sisal occurs in 112 municipalities in the Northeast, Bahia is the largest producer. The sisal fiber, benefited or industrialized yields about 80 million dollars to Brazil, in addition to generating over half a million jobs in its chain of services. The present study aimed to the synthesis and characterization of activated carbon from sisal fibers, the activation process with steam. The tests of N₂ adsorption at 77K showed that the activated carbon produced has an average specific surface area of 470 m².g⁻¹ with a microporous structure.

KEYWORDS: sisal, activated carbon; adsorption.

1. INTRODUÇÃO

A fibra de sisal é extraída da planta *agave sisalana*. Sua composição físico química varia com as condições climáticas, a idade da planta e o processo utilizado para separação das fibras. Alguns valores médios da composição físico química e as propriedades mecânica da fibra de sisal estão apresentados na Tabela 1.

Além dos usos comuns do sisal, como fios biodegradáveis utilizados para artesanatos e sacarias, adubo orgânico, ração animal e biofertilizantes, tem crescido o número de

pesquisas que procuram viabilizar a utilização das fibras do sisal na indústria, como por exemplo: para substituir a fibra de vidro na indústria automobilística (Ramesh *et al.*, 2013); para conferir maior resistência na construção civil (Arruda Filho *et al.*, 2012; Farias Filho *et al.*, 2010); para atuar como reforço na produção de compósitos poliméricos (Rosário *et al.*, 2011; Ku *et al.*, 2011; Li *et al.*, 2000); e como precursores para a fabricação de carvão ativado (Phan *et al.*, 2006; Senthilkumaar *et al.*, 2005).

Tabela 1. Composição físico química e propriedades mecânica da fibra de sisal.

Componente	Bledzki e Gassan, 1999	Ramesh <i>et al.</i> , 2013
Celulose	65,8%	60% – 65%
Hemicelulose	12%	10% – 14%
Lignina	9,9%	-
Água solúvel	1,2%	-
Humidade	10%	-
Cera/graxas	0,3%	-
Densidade	1,5 g.cm ⁻³	1,41 g.cm ⁻³
Alongamento	2% – 2,58%	6% – 7%
Resistência a tração	511 MPa – 635 MPa	350 MPa – 370 MPa
Módulo de Young's	9,4 GPa – 22GPa	12,8 GPa

(-) não disponível

O termo carvão ativado (CA) inclui uma variedade de materiais amorfos baseados em carvões preparados para ter elevada porosidade. As propriedades adsorventes do carvão ativado são essencialmente atribuídas a sua grande área superficial, alto grau de reatividade da superfície, tamanho de poros, elevado grau de adsorção e resistência mecânica (Everett, 1972).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Foram preparadas amostras de carvão ativado por meio da carbonização e ativação com vapor d'água da fibra de sisal (FSAV). Foi utilizado um sistema estático e com um único estágio de carbonização e ativação da matéria prima. Foram utilizados aproximadamente 50 g de fibras de sisal com comprimento médio de 350 mm.

O sistema utilizado (Figura 1) consiste de um forno elétrico tubular vertical e estático (1) ao

qual foi acoplado um reator (2) e um sistema de injeção de N₂ durante a carbonização (13) e de vapor d'água durante a ativação (12). A temperatura e a taxa de aquecimento foram controladas por uma unidade de potência (3). Ao sistema também foi acoplado um balão volumétrico (9), e uma manta térmica (8) acoplada a um controlador de temperatura (11). Foram medidas as temperaturas dentro do balão volumétrico (10) as temperaturas interna e externa do reator por meio dos termopares (4) e (5), respectivamente. Todo o sistema foi colocado sob uma coifa, (6), para exaustão dos gases.

A Figura 2 mostra a rampa de aquecimento usada nos ensaios para a produção das amostras de FSAV.

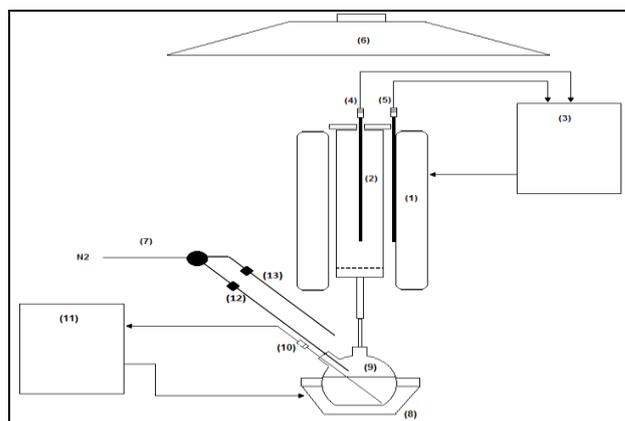


Figura 1. Sistema estático utilizado na carbonização e ativação das FSAV.

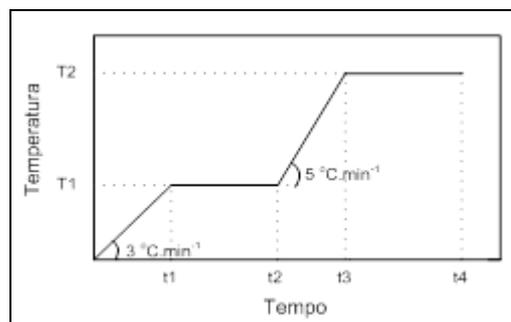


Figura 2. Esquema do aquecimento do processo de carbonização e ativação das FSAV.

Foram realizados alguns ensaios preliminares para a determinação dos parâmetros experimentais, e verificou-se que em temperaturas abaixo de 600 °C (T2) e vazões de N₂ abaixo de 200 mL.min⁻¹, resultaram em um carvão ativado

com baixa área superficial específica. Em condições de temperatura de ativação (T2) acima de 800 °C e vazões de N₂ de arraste acima de 400 mL.min⁻¹, apresentaram como resultado um material parcialmente ou totalmente degradado. Diante dessas limitações os parâmetros estudados durante o processo de carbonização foram:

- taxa de aquecimento: 3 °C.min⁻¹;
- temperatura do estágio isotérmico da carbonização (T1): 250 °C;
- tempo de residência para a carbonização – isoterma (t1 – t2): 30 min;
- vazão de gás inerte (N₂): 200 mL.min⁻¹.

Os parâmetros estudados durante o processo de ativação com vapor d'água foram:

- taxa de aquecimento: 5 °C.min⁻¹;
- temperatura do estágio isotérmico da ativação (T2): entre 600 °C e 800 °C;
- tempo de residência para a ativação – isoterma (t2 – t3): entre 30 min e 90 min;
- vazão do gás de arraste de vapor d'água (N₂): entre de 200 mL.min⁻¹ a 400 mL.min⁻¹.

A Tabela 2 mostra as variáveis estudadas e seus respectivos níveis utilizados para a produção das FSAV.

Tabela 2. Variáveis e níveis estudadas no processo de carbonização e ativação das FSAV.

Variáveis	Níveis		
	-1	0	+1
(X ₁) Temperatura (°C)	600	700	800
(X ₂) Tempo de ativação (min)	30	60	90
(X ₃) Fluxo de N ₂ de arraste de vapor d'água (mL.min ⁻¹)	200	300	400

A vazão de N₂ de arraste de vapor d'água em cada uma das vazões definidas para os experimentos e os valores levantados são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3. Relação entre vazão N₂ de arraste e vazão d'água convertida em vapor de ativação.

Vazão N ₂ (mL.min ⁻¹)	Vazão de água (mL.min ⁻¹)
200	0,17 ± 0,007
300	0,33 ± 0,005
400	0,50 ± 0,004

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tabela 4 mostra a matriz do planejamento experimental e a resposta área superficial específica (ASE) determinada por adsorção de nitrogênio a 77 K, através do modelo BET.

Tabela 4. Matriz do planejamento e a resposta ASE das FSAV.

Amostra	X ₁	X ₂	X ₃	ASE (m ² .g ⁻¹)
FSAV1	-1	-1	-1	429,1
FSAV2	+1	-1	-1	450,7
FSAV3	-1	+1	-1	396,8
FSAV4	+1	+1	-1	514,4
FSAV5	-1	-1	+1	516,20
FSAV6	+1	-1	+1	587,20
FSAV7	-1	+1	+1	429,90
FSAV8	+1	+1	+1	590,70
FSAV9	0	0	0	419,70
FSAV10	0	0	0	447,50
FSAV11	0	0	0	432,20

A Tabela 4 mostra que o maior valor de ASE, amostra FSAV8, foi alcançado nos níveis superiores das variáveis estudadas, pois quanto



maior o tempo de residência em altas temperaturas de ativação, maior a reação entre a matéria prima e o gás ativante. O inverso também é observado, em condições amenas de temperatura, tempo de ativação e fluxo de gás ativante são obtidos os menores valores de ASE, amostra FSAV1.

3.1. Adsorção de N₂ a 77 K das FSAV

As isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a 77 K das FSAV se dividiram em dois grupos: um grupo com histerese e um grupo sem histerese e, com diferença na capacidade de adsorção de N₂. Essas diferenças ocorreram em função dos diferentes parâmetros aplicados durante o processo de ativação das fibras de sisal. A Figura 3 mostra as isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a 77 K das FSAV. A isoterma da amostra FSAV4 também representa o comportamento da amostra FSAV5 e, o comportamento da amostra FSAV2 foi o mesmo apresentado pelas amostras FSAV1, FSAV3, FSAV7 e o ponto central (amostras FSAV9, FSAV10 e FSAV11).

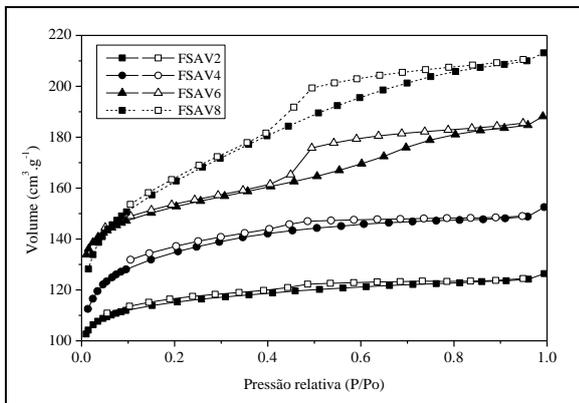


Figura 3. Isotermas de adsorção (símbolo vazio) e dessorção (símbolo cheio) de N₂ a 77 K das amostras FSAV2, FSAV4, FSAV6 e FSAV8.

As isotermas das amostras FSAV2 e FSAV4 são classificadas como isotermas do tipo I, segundo a IUPAC (1985), pois possuem um patamar que começa a se definir a partir de baixas pressões relativas que corresponde ao mecanismo de adsorção em microporos (poros com diâmetro menor que 2 nm) e são características de sólidos essencialmente microporosos (sem outros tipos de poros) e com áreas externas desprezíveis. O patamar formado corresponde ao enchimento completo dos microporos, e sua altura é proporcional ao volume de microporos.

Seguindo a mesma classificação da IUPAC, as isotermas apresentadas pelas amostras FSAV6 e FSAV8 são classificadas como isotermas do tipo IV, que apresentam um patamar em altas pressões relativas, o que indica a ocorrência de condensação capilar. Este comportamento é típico de materiais que possuem uma estrutura mesoporosa (poros com diâmetros entre 2 nm e 5 nm). Os poros das amostras FSAV4 e FSAV6 podem ser considerados poros do tipo cilíndrico, pois há presença de histerese, ou seja, a dessorção não acompanha o perfil da adsorção.

A Figura 4 mostra a distribuição de poros das amostras FSAV2 e FSAV4 e a Figura 5 mostra a distribuição de poros das amostras FSAV6 e FSAV8, ambas segundo o método NLDFT (Non-Local Density Functional Theory).

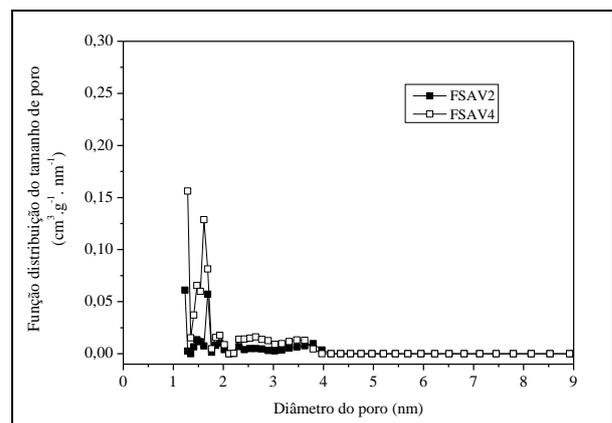


Figura 4. Função distribuição de poros das amostras FSAV2 e FSAV4.

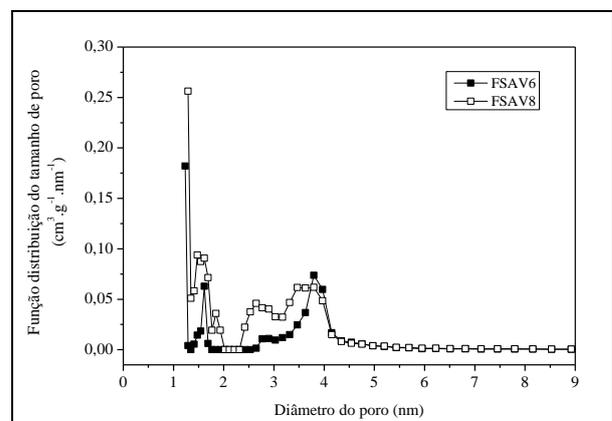


Figura 5. Função distribuição de poros das amostras FSAV6 e FSAV8.

Comparando a Figura 4 com a Figura 5 observa-se que a quantidade adsorvida de N₂ por



unidade de massa e por unidade de dimensão do poro é diferente, enquanto a amostra FSAV4 adsorveu no máximo $0,16 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{nm}^{-1}$ a amostra FSAV8 adsorveu $0,26 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{nm}^{-1}$, indicando que a amostra FSAV8 apresenta maior capacidade de adsorção de N_2 a 77 K. Este comportamento esta de acordo com os dados apresentado na Tabela 4 e na Figura 3.

Outra diferença entre a Figura 4 e Figura 5 é o comportamento dos picos de adsorção na região de 2 nm a 5 nm. Para as amostras FSAV6 e FSAV8 os picos são mais pronunciados e amplos, indicando maior quantidade de poro e, conseqüentemente, maior capacidade de adsorção.

A Tabela 4 apresenta a ASE total e porcentagem de microporos, bem como o volume total de poros e a porcentagem do volume de microporos.

Tabela 4. Dados da estrutura porosa das amostras FSAV2, FSAV4, FSAV6 e FSAV8.

Amostra	ASE ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Área micro (%)	Volume total poros ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Volume micro (%)
FSAV2	448,6	99,53	0,189	96,32
FSAV4	511,6	99,45	0,226	95,48
FSAV6	576,7	98,04	0,269	92,22
FSAV8	576,3	98,06	0,308	93,13

Observa-se que as amostras FSAV6 e FSAV8 apresentaram os maiores valores de área superficial específica, porém não apresentaram a maior porcentagem de área de microporos, o que reforça a comparação entre a Figura 4 e a Figura 5. A variável diferente entre a Figura 4 e Figura 5 é o fluxo de N_2 de arraste de vapor d'água, as amostras FSAV2 e FSAV4 foram ativadas com o fluxo mínimo de vapor d'água enquanto as amostras FSAV6 e FSAV8 foram ativadas com o fluxo máximo do gás ativante, este efeito permite observar que em altas temperaturas a quantidade de gás ativante é a responsável pela formação de micro ou mesoporos.

As amostras FSAV6 e FSAV8 foram ativadas nos níveis superiores das variáveis temperatura e fluxo de N_2 para arraste de vapor d'água o que ocasionou a destruição das paredes entre os microporos e, conseqüentemente, a formação dos mesoporos.

4. CONCLUSÕES

A caracterização da estrutura porosa do carvão ativado produzido a partir das fibras de sisal aponta para um material com a presença de micro e mesoporoso, sendo que tal porcentagem pode ser alterada conforme as condições de ativação utilizadas. Sob condições amenas de temperatura e fluxo de vapor d'água observou-se menor área superficial específica (ASE). Porém, a maior porcentagem da estrutura porosa é composta por microporos, atingindo 96% do volume de microporos. Observa-se também que os níveis superiores do tempo de ativação e do fluxo de gás ativante, resultam em fibras com maiores áreas superficiais, e ainda apresenta alta concentração de microporos, em torno de 92% do volume total de poros.

Portanto, as fibras de sisal se apresentam como materiais precursores de carvões ativados bastante versáteis, com estrutura micro/mesoporosa, atribuindo a esses carvões ativados a capacidade de serem utilizados em diferentes aplicações, de acordo com o tamanho das moléculas a serem adsorvidas. Além de ser uma matéria prima renovável, de baixo custo e fácil acesso, por ser abundante no Brasil.

5. REFERÊNCIAS

- ARRUDA FILHO, N.; DANTAS, C.P.; LEAL, A.F.; BARBOSA, N.P.; SILVA, C.G.; ALEXANDRE, M.V. Resistência mecânica de compósitos cimentícios leves utilizando resíduos industriais e fibras de sisal. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 16, n. 8, p. 894-902, 2012.
- BLEDZKI, A.K.; GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose based fibres. *Progress in Polymer Science*, v. 24, p. 221-274, 1999.

EVERETT, D.H. Definitions, Terminology and Symbols in Colloids and Surface Science – Part I. *Pure App. Chem*, v. 31, n. 4, p. 577-638, 1972

FARIAS FILHO, J.; TOLEDO FILHO, R.D.; LIMA, P.R.L. Efeito da argila calcinada sobre a durabilidade de argamassas reforçadas com fibras curtas de sisal. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 14, n. 10, p. 1109-1114, 2010.

IUPAC Reporting Physisorption data for gas solid systems with special reference to the determination of surface-area and porosity (recommendations 1984). *Pure App. Chem.*, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

KU, H.; WANG, H.; PATTARACHAIYAKOOP, N.; TRADA, M. A review on the tensile properties of natural fiber reinforced polymer composites. *Composites: Part B*, v. 42, p. 856-873, 2011.

LI, Y.; MAI, Y.M.; YE, L. Sisal fibre and its composites a review of recent developments. *Composites Science and Technology*, v. 60, p. 2037-2055, 2000.

PHAN, N.H.; RIO, S.; FAUR, C.; LE COQ, L.; LE CLOIREC, L.; NGUYEN, T.H. Production of fibrous activated carbons from natural cellulose (jute, coconut) fibers for water treatment applications. *Carbon*, v. 44, p. 2569-2577, 2006.

RAMESH, M.; PALANIKUMAR, K.; HEMACHANDRA REDDY, K. Mechanical property evaluation of sisal-jute-glass fiber reinforced polyester composites. *Composites: Part B*, v. 48, p. 1-9, 2013.

ROSÁRIO, F.; PACHEKOSKI, W.M.; SILVEIRA, A.P.J.; SANTOS, F.S.; JÚNIOR, H.S.; CASARIN, S.A. Resíduos de sisal como reforço em compósitos de polipropileno virgem e reciclado. *Polímeros*, v. 21, n. 2, p. 90-97, 2011.

SENTHILKUMAAR, S., VARADARAJAN, P.R., PORKODI, K., SUBBHURAAM, C.V. Adsorption of methylene blue onto jute fiber carbon: kinetics and equilibrium studies. *J. Colloid Interface Science*, v. 284, p. 78-82, 2005.