



PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE MATERIAL LIGNOCELULÓSICO OBTIDO DE ESPÉCIE NATIVA DO CERRADO BRASILEIRO

C. F. Almeida¹; R. C. Andrade¹; E. J. Arruda¹; P. H. Suegama¹; M. Ionashiro²; C. T. Carvalho¹.

1- Departamento de Química – Universidade Federal da Grande Dourados – UFGD
Rod. Dourados – Itahum, Km 12 – Cidade Universitária – Caixa Postal 533 – CEP 79.804-970 – Dourados - MS – Brasil
Telefone: (67) 3410-2500 – Email: andrade_rca@hotmail.com
2- Departamento de Química – Universidade Estadual Paulista - UNESP
Rod. Araraquara – Jaú Km 01 - Bairro Machados – Caixa Postal 174 – CEP 14.800-901 - Araraquara – SP - Brasil
Telefone: (16) 3334-6200 – Fax: (16) 3334-6264

RESUMO: O trabalho tem por objetivo a preparação e caracterização de carvão ativado utilizando baixa temperatura de pirólise para obtenção de um material adsorvente. Para preparação do material utilizou-se o método de ativação químico tendo como agente ativante o cloreto férrico (III) anidro e pirolisado em atmosfera inerte a 400°C. O material obtido após o processo de ativação foi caracterizado por análise térmica (TG/DTG), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise textural pelo método BET o diâmetro e distribuição dos poros pelo método BJH e espectroscopia de absorção molecular de UV-vis para estudo da eficiência de adsorção do carvão ativado utilizando um corante da indústria têxtil.

PALAVRAS-CHAVE: carvão ativado; cloreto férrico (III); adsorvente.

ABSTRACT: The objective of this study is the preparation and characterization of activated charcoal using low temperature pyrolysis to obtain an adsorbent material. For preparation of the material used the method of chemical activation with activating agent such as ferric chloride (III) and pyrolyzed in an inert atmosphere to 400 ° C. The material obtained after the activation process was characterized by thermal analysis (TG /DTG), scanning electron microscopy (SEM) and textural analysis by the BET method and the pore diameter and distribution by BJH method and spectroscopy of absorption molecular UV-vis to study the adsorption efficiency of activated charcoal using a dye of the textile industry.

KEYWORDS: activated charcoal, ferric chloride (III); adsorbent.

1. INTRODUÇÃO

A contaminação da água natural é um problema ambiental que tem sido frequentemente discutido por diversos setores da sociedade. Uma alternativa para amenizar este problema é o uso de adsorventes para remover os poluentes dos efluentes aquosos. Dentre os materiais mais empregados destaca-se o carvão ativado que apresenta excelentes características adsorventes, sendo usado em uma grande variedade de

processos, tais como, filtração, purificação, desodorização e separação (OLIVEIRA, 2002). Em virtude da constante preocupação com a preservação e conservação do meio ambiente surgiu o interesse pela utilização de materiais de baixo custo e de fácil obtenção que possam ser empregados como adsorventes (RAMOS, 2009). O cerrado brasileiro possui vários biomas, as palmáceas constituem uma boa parte deste ecossistema, entre elas se destaca o buriti, palmácea restrita à América do Sul, e no Brasil tem



predominância nos estados do Amazonas, Pará, Maranhão, Piauí, Bahia, Ceará, Tocantins, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Goiás, São Paulo e Distrito Federal, sendo frequente nas baixadas úmidas que compõem o cerrado. O Buriti (*Mauritia flexuosa* L.f) apresenta diversas aplicações: seus frutos servem como fonte de alimento.) para mamíferos e aves, as fibras são empregadas no artesanato, as folhas são utilizadas na cobertura de moradias, e o pecíolo (talo) na confecção de móveis e brinquedos, sendo que boa parte deste material ainda é descartado sem nenhuma reutilização. Neste sentido, podemos incluir o pecíolo do buriti como um precursor alternativo para produção de carvão ativado (GOMES *et al.*, 2011)

1.1. Métodos de ativação

No processo de preparação do carvão ativado os dois métodos mais comumente utilizados são as ativações química ou física (SUZUKY, 1990).

1.1.1. Ativação química: No processo de ativação química são utilizados reagentes ativantes com propriedades ácidas, tais como $ZnCl_2$, H_3PO_4 , HCl e H_2SO_4 , além de reagentes básicos como KOH e NaOH. Dentre esses agentes ativantes o cloreto de zinco é o reagente mais utilizado na preparação de carvão ativado, porém, apesar de permitir um bom desenvolvimento de poros, apresenta elevado custo e exige elevadas temperaturas nas ativações, em média 700 °C.

1.1.2. Ativação física: O processo de ativação física é realizado em duas etapas consecutivas: a primeira é a carbonização (pirólise) do material precursor em altas temperaturas (superiores a 500 °C) em atmosfera inerte. A segunda etapa consiste na ativação do material carbonizado na presença de vapor d'água, dióxido de carbono ou ambos.

2. POROSIDADE

Um dos aspectos mais importantes no desempenho de um carvão ativado é a porosidade, pois são os poros que determinam a adsorção de determinadas moléculas. Baseando-se nesta propriedade, a International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) estabelece a classificação quanto à forma e ao tamanho dos poros. Quanto a forma, os poros podem ser

classificados como abertos ou fechados. Quanto a dimensão são classificados em microporos ($\phi m < 2$ nm), mesoporos ($2 < \phi m < 50$ nm) e macroporos ($\phi m > 50$ nm). MEDEIROS (2008) mostra que todos os carvões ativados contêm micro, meso e macroporos em sua estrutura, mas a proporção relativa varia consideravelmente de acordo com o precursor e processo de fabricação utilizado (TAY *et al.*, 2009)

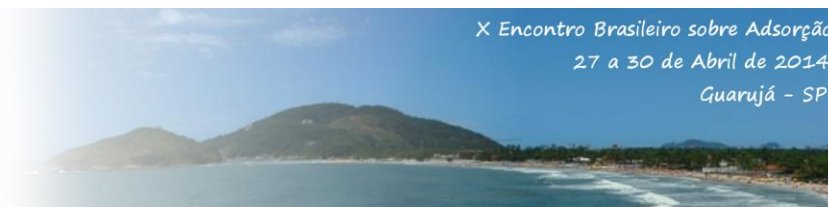
Os microporos contribuem para a maior parte da área superficial, proporcionando alta capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas, tais como gases e solventes comuns. Os mesoporos são importantes para adsorção de moléculas grandes tais como corantes e suportam uma quantidade maior de adsorbato por poro. Os macroporos são de pouca importância devido à grande relação entre o tamanho dos poros e à dimensão das moléculas do adsorbato, a ponto destes serem tomados como dutos de transporte do adsorbato, sendo assim considerada como porosidade de superfície externa. Entretanto, um bom adsorvente deve possuir uma distribuição bem balanceada dos três tipos de poros, de acordo com a aplicação requerida (WU *et al.*, 2005a).

3. ADSORÇÃO

A adsorção é o termo utilizado para descrever o fenômeno no qual moléculas que estão presentes em um fluido líquido ou gasoso concentra-se espontaneamente sobre a superfície de um determinado sólido. O sólido é denominado de adsorvente e o gás ou líquido de adsorbato. Quando as moléculas adsorvidas deixam a superfície do sólido de volta para a fase líquida ou gasosa, o fenômeno é chamado de dessorção.

A adsorção pode ser classificada como física ou química, de acordo, com a natureza das interações produzidas entre o adsorbato e a superfície do adsorvente.

A adsorção física ocorre quando as forças de ligação entre as moléculas são fracas como as forças de ligação de van der Waals e as forças devido às ligações eletrostáticas de polarização. Este tipo de adsorção é um processo reversível, rápido e geralmente limitado pelos fenômenos de difusão. As forças de interações envolvidas no processo de adsorção física estão compreendidas entre 10 e 50 $KJ.mol^{-1}$, consideradas relativamente fracas (SOMASUNDARAN, 2006). Na adsorção química há a transferência ou compartilhamento de



elétrons entre o adsorbato e a superfície do adsorvente, formando uma ligação química entre ambos. A energia de adsorção está compreendida entre 50 e 200 KJ.mol^{-1} , tornando o processo irreversível e lento. A adsorção química geralmente ocorre em temperaturas acima do ponto de ebulição do meio líquido de adsorção. Os compostos adsorvidos quimicamente só conseguem ser desadsorvidos com uma grande quantidade de energia provida de aquecimento a altas temperaturas (SOMASUNDARAN, 2006)

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Para produção do carvão pelo método químico, inicialmente, a matéria-prima passou por um processo de moagem em um moinho de facas e por uma análise granulométrica para obtenção de partículas com diâmetro 0,30 mm para homogeneidade da matéria-prima. Em seguida, o material foi tratado com FeCl_3 na proporção 1:2 (%m/m) e submetido a tratamento térmico em forno mufla sob fluxo de gás nitrogênio a (20mL.min^{-1}) na temperatura de 400 °C durante 3 horas. Após a ativação, o material obtido foi lavado com uma solução 1:1 ($\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$) para remoção do agente ativante cloreto férrico. O processo de lavagem prosseguiu com água destilada até que a água de lavagem apresenta-se pH próximo da neutralidade. O carvão foi seco a 110°C em estufa e armazenado para as caracterizações.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As curvas (TG/DTG) foram obtidas no termoanalisador SDT 2960, da TA Instruments no intervalo de 30-750 °C, razão de aquecimento de 20 °C.min⁻¹, com fluxo de nitrogênio de 100 mL.min⁻¹, cadinhos de α -alumina e massa da amostra da ordem de 5,0 mg. As análises espectroscópicas na região do ultravioleta-visível foram realizadas em um espectrofotômetro UV-Vis Varian Cary 50 na faixa de 200 a 800 nm.

As micrografias de MEV foram obtidas em um Microscópio Eletrônico de Varredura da marca Jeol, modelo JSM – 6390 LV.

5.1. Análise Termogravimétrica (TG/DTG) do Precursor e do Carvão Ativado

5.1.1. Matéria-Prima – Talo do Buriti

O procedimento de obtenção do carvão ativado foi escolhido previamente com base nos dados das curvas TG/DTG usando atmosfera inerte de nitrogênio. Nesse sentido, os dados forneceram informações importantes em relação a cada etapa de obtenção do material como observado na Figura 1. Nessas curvas é possível observar que a decomposição térmica da matéria prima utilizando massa inicial de 5,00 mg ocorre basicamente em três etapas. Sendo que a primeira etapa com perda de massa de 2,00 % até 100 °C é referente à água adsorvida pelo material, uma vez, que ele não foi seco previamente. Enquanto a segunda perda de massa de 73,9%, iniciando-se em torno de 180°C é atribuída à degradação térmica da matéria orgânica composta pela hemicelulose, celulose e lignina com formação de resíduo carbonáceo em torno de 380 °C. Assim, a última etapa de decomposição com perda de massa de 12,8 % é devido ao material carbonáceo com formação de 11,3 % de resíduo inorgânico juntamente com pequena massa de material carbonáceo remanescente. Em síntese, o material analisado por TG/DTG apresentou um comportamento térmico ideal para a produção de carvão ativado a baixa temperatura, uma vez que a temperatura de formação de material carbonáceo inicia-se acima de 380 °C.

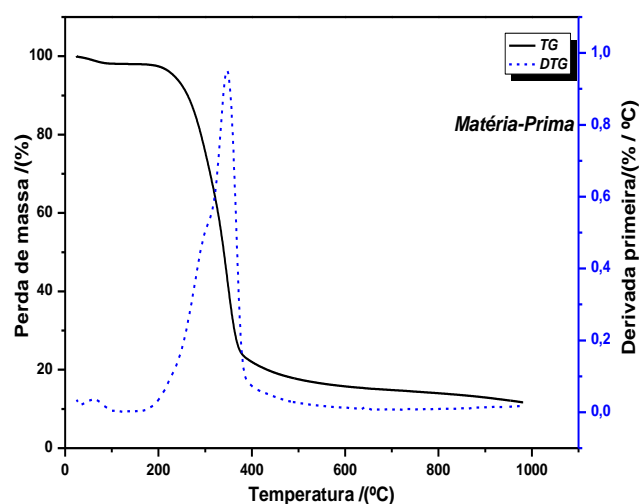


Figura 1. Curvas TG/DTG da matéria-prima em atmosfera inerte de N_2 .

5.1.2. Carvão Ativado CA – Matéria Prima/Agente Ativante (1:2)

As curvas TG/DTG da amostra de carvão ativado 1:2 a 400 °C mostradas na Figura 2 foram obtidas utilizando massa inicial de 5,15 mg. Nessa amostra as perdas de massa são representadas por cinco etapas, de acordo com as curvas DTG, sendo que a primeira etapa até 113°C corresponde à perda de 4,00 % (TG) de água adsorvida pelo material. Enquanto as demais etapas, envolvendo perdas de massa de 90,2 % (TG) em etapas consecutivas e/ou sobrepostas estão relacionadas à oxidação do material carbonáceo e/ou matéria orgânica, que ocorre entre 260 – 511°C, levando a formação de um resíduo estável com massa de 5,80 % (TG).

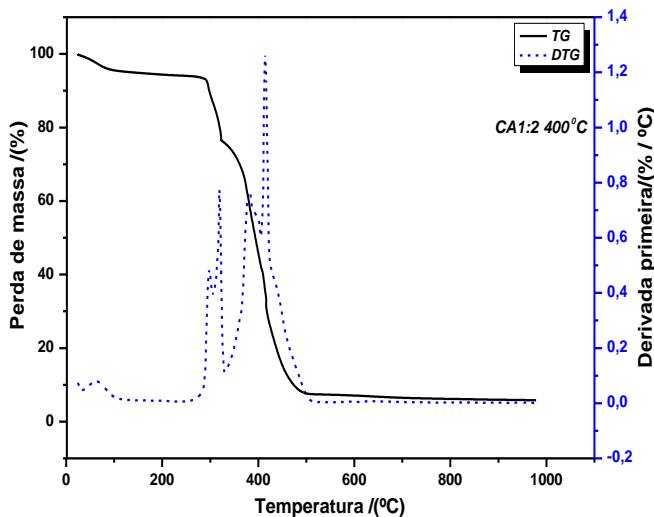


Figura 2. Curvas TG/DTG da matéria-prima em atmosfera oxidante.

5.2. Análise Textural

5.2.1. Área Superficial BET CA – Matéria- Prima/Agente Ativante (1:2)

A Figura 3 apresenta as isotermas de adsorção/dessorção de N₂ e a Figura 4 a distribuição de poros do carvão ativado obtido em baixa temperatura de pirólise e o cloreto férrico como agente ativante. A partir das isotermas apresentadas na Figura 3 pode-se observar que o

agente ativante utilizado mostrou-se eficiente na obtenção de carvão ativado com elevada área superficial específica, 1000 m² g⁻¹, na temperatura de 400 °C. A análise da distribuição de poros Figura 4 mostra que o carvão ativado, possui perfil predominante de diâmetro de mesoporos localizado entre 3 e 4 nm.

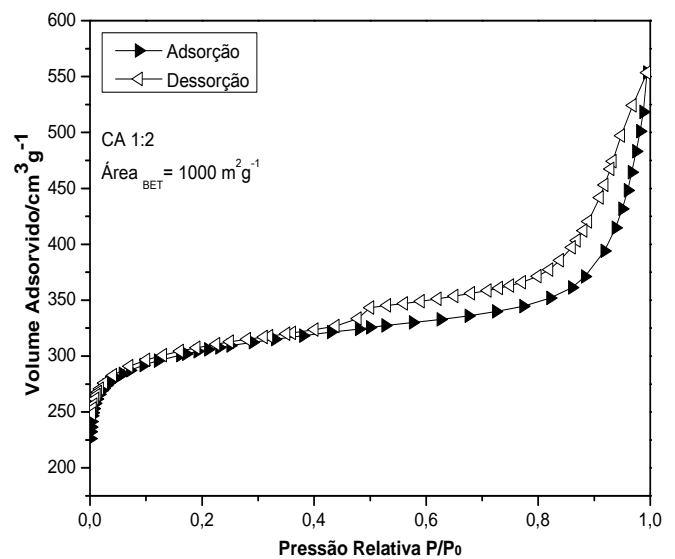


Figura 3. Isoterma de adsorção/dessorção N₂ do carvão ativado CA 1:2.

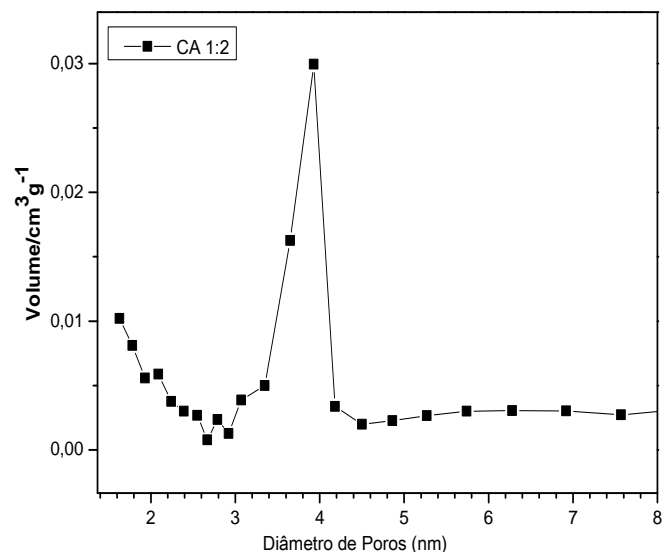


Figura 4. Região de 1 a 8 nm, mostrando o perfil predominante de diâmetro de mesoporos.



5.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

5.3.1. Matéria-Prima – Talo do Buriti

A microscopia eletrônica de varredura foi a técnica empregada para observar a morfologia dos materiais analisados. As micrografias apresentadas na Figura (5-6) são respectivamente referentes ao precursor (Matéria-Prima – Talo do Buriti) e do carvão ativado 1:2 a 400 °C. As micrografias permitem observar diferentes morfologias com poros em formato de crateras no carvão ativado figura 6. Essas crateras não são observadas na micrografia do precursor (Figura 5), mostrando que o processo de pirólise/ativação, utilizando o cloreto férrico, altera a morfologia do material com aparecimento de uma estrutura porosa conforme constatado pela área superficial BET.

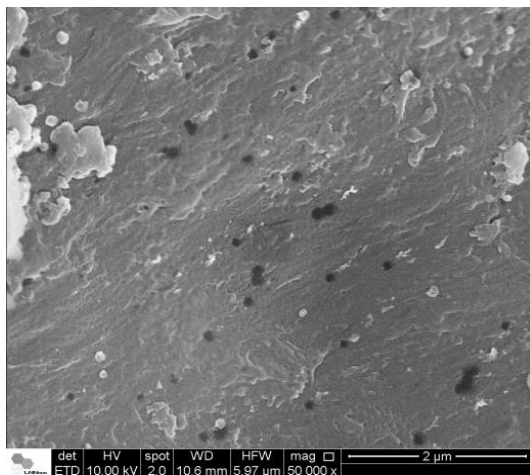


Figura 5. Micrografia da matéria-prima.

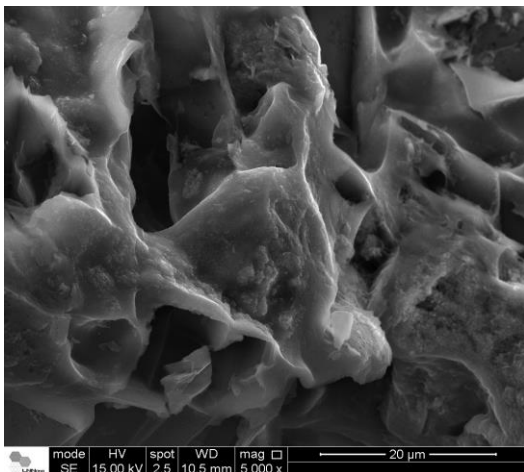


Figura 6. Micrografia do carvão ativado CA 1:2.

5.4. Testes preliminares de adsorção

Com o intuito de testar a eficiência de adsorção do carvão ativado obtido, utilizou-se um corante da indústria têxtil, o *Amarelo FN-2R, Cibacron*. Para os testes de adsorção pesaram-se duas amostras de 1,00 g do carvão ativado (CA) em estudo, e uma de carvão ativado comercial (CAC) usado como referência. As amostras foram inseridas em frascos erlenmeyer contendo alíquotas de 80 mL da solução do corante com concentração de 40 mg. L⁻¹. Em seguida as amostras foram colocadas em uma incubadora shaker sobre agitação de 125 rpm a temperatura ambiente durante 2 h. Posteriormente, os materiais passaram por uma filtração e as soluções finais foram analisadas por espectroscopia de absorção na região do UV/vis, em um comprimento de onda de máxima absorção de 430 nm.

Tabela 1. Resultados dos testes de adsorção.

CA	Massa Inicial	[] Final	Massa Retida	% Retida Corante Carvão
CA 1:2	3,20 mg	3,22 mg/L	2,94 mg	91,87
CAC	3,20 mg	0,21 mg/L	3,18 mg	99,46

6. CONCLUSÃO

A amostra de carvão ativado produzido utilizando o cloreto de férrico teve sua porosidade aumentada como consequência sua área superficial aumentou significativamente permitindo uma maior adsorção. Um fator relevante é que a distribuição dos poros está na região de mesoporos ideal para a adsorção de moléculas orgânicas em solução aquosa. Desse modo esse material apresenta boa viabilidade de ser usado como agente filtrante em estações de tratamento de efluentes da indústria têxtil ou utilizado para outros tratamentos afins.

7. REFERÊNCIAS

1. SUZUKY, M. *Adsorption Engineering*. Amsterdam: Elsevier. v. 25, p. 14, 1990.
2. OLIVEIRA, R.V.R.A. Rios, J.D. Fabris, V. Garg, K. Sapag, R.M. *Activated carbon/iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water*, *Carbon* 40 (2002) 2177–2183.
3. SUDARYANTO, Y.; HARTONO, S. B.; IRAWATY, W.; HINDARSO, H.; SMADJI, S. *High surface area activated carbon prepared from cassava peel by chemical activation*. *Bioresource Technology*. 97: 734-739, 2006.
4. RAMOS, P. H.; GUERREIRO, M. C.; RESENDE, E. C.; GONÇALVES, M. *Production and characterization of activated carbon prepared from PVA defect coffee*. *Quím. Nova*. 32: 1139, 2009.
5. SOMANSUNDARAN, P. *Encyclopedia of surface and colloid Science*, Taylor and Francis Group, LLC, 2006.
6. GOMES, L. *et al.* Genetic diversity in natural populations of buriti (*mauritia flexuosa* L. f.). *Crop Breeding and Applied Biotechnology*, v. 11, p. 216-223, 2011.
7. TAY, T.; SUAT, U.; KARAGÖZ, S. Preparation and characterization of activated carbon from waste biomass. *Journal of Hazardous Materials*. v. 165, p. 481-485, 2009.
8. MEDEIROS, L. L. *Remoção de cobre (II) de soluções aquosas por carvões ativados de bagaço de cana-de-açúcar e endocarpo de coco da baía isentos de tratamentos químicos superficiais*. Pós-Graduação em Química, UFPB. Tese de Doutorado, 99p, 2008.
9. WU, F.C.; TSENG, R.L.; JUANG, R.S. *Preparation of highly microporous carbons from fir wood by KOH activation for adsorption of dyes phenols from water*. *Separation and purification technology*. 47: 10, 2005a.

8. AGRADECIMENTO

CNPq, Fundect, UFGD, CAPES, Laboratório de Análise Térmica Ivo Giolito - IQ -UNESP.