ISSN 2178-3659

COBEQ2012
XIX CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA

09 a 12 de setembro de 2012
Búzios, RJ

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO EM TEMPERATURAS DE CARBONIZAÇÃO A PARTIR DA TORTA DE MAMONA

L. R. SAMPAIO[1], E. de S. CONRADO[2], E. P. de MEDEIROS[3] e J. E. D. VIEIRA SEGUNDO[4]

[1] Universidade Federal de Campina Grande, DPEP
[2] Universidade Federal de Campina Grande, DEQ
[3] Embrapa Algodão
[4] Universidade Federal de Campina Grande, UATA
E-mail para contato: liggiasampaio@hotmail.com

RESUMO – Devido à preocupação com a preservação do meio ambiente, vem crescendo o interesse pela busca de materiais de baixo custo que possam ser utilizados como adsorventes para eliminação de contaminantes em efluentes aquosos. Muitos resíduos tem sido transformados em carvão, minimizando problemas ambientais e tornando-se uma alternativa economicamente viável para o seu reaproveitamento. Este trabalho trata do estudo de caracterização de adsorvente a base de torta de mamona. Os tratamentos foram obtidos a partir da carbonização em mufla da torta de mamona em 3 temperaturas (200, 300 e 500ºC) e 3 intervalos de tempo (30, 60 e 90 min) de calcinação. Foram caracterizados quanto a área superficial, grupos funcionais, composição elementar e diâmetro de partícula. A área do tratamento TM (torta de mamona) -500-90 em relação a IN (in natura) foi 74 vezes maior. Na análise de infravermelho observou-se o desaparecimento de absorções e permanência de intensidades na região de 2450 a 2270 cm-1 para IN e demais tratamentos. Na análise elementar houve aumento de C nas temperaturas abaixo de 5000C, porém alta redução de massa nesta temperatura de 30 a 90 minutos de calcinação. O teor de N aumentou em todos os tratamentos com a temperatura e tempo. Entretanto, H e S foram reduzidos quanto ao tratamento térmico. O diâmetro médio das partículas para IN foi de 544,60 µm e para TM 500-90 de 226,70 µm.

1. INTRODUÇÃO

Devido à preocupação com a preservação do meio ambiente, vem crescendo o interesse pela busca de materiais de baixo custo que possam ser utilizados como adsorventes para eliminação de contaminantes em 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 (HAIMOUR, 2006).

Os carvões ativados são materiais de carbono com uma elevada capacidade de adsorção, sendo preparado a partir de uma larga gama de precursores. A princípio, qualquer

ISSN 2178-3659

material com alto teor de carbono, denominado de agente precursor (A.P) pode ser transformado em carvão ativado, por exemplo, cascas de coco, carvões minerais (antracita, betuminosos, linhito), turfas, madeiras, resíduos de petróleos. Atualmente são utilizados como agentes precursores, os caroços e cascas de oliva, cereja, damasco, pêssego, azeitonas e ossos de animais. Em torno de 1/3 da produção mundial de carvão ativado é de origem vegetal, sendo esta proporção muito maior nos Estados Unidos e na Europa (CLAUDINO, 2003).

O carvão ativo é amplamente utilizado por apresentar elevada capacidade na remoção de íons metálicos, função tanto de sua alta área superficial específica (decorrência da alta porosidade interconectada) quanto de sua afinidade por compostos poluentes, tais como corantes orgânicos, agrotóxicos, cobre, cromo, cádmio, chumbo (CHEN e WU, 2004). Isso se deve à ocorrência significativa de grupos funcionais superficiais com afinidade para esses adsorvatos, justificando a grande relevância desse adsorvente no tratamento de efluentes industriais. Os carvões ativados podem ser obtidos por processos físicos ou químicos. Para fabricação pelo processo físico, a matéria-prima passa por um processo de carbonização (decomposição térmica dos materiais vegetais pela eliminação de voláteis). Pelo processo químico, a matéria prima passa por uma carbonização com atmosfera inerte, seguida de ativação com cloretos, ácidos ou hidróxidos, chegando assim ao produto final. A ativação de um carvão objetiva a criação de novos poros no material, o aumento dos poros previamente criados na carbonização e a modificação da superfície química do material (GONTIJO, 1996).

As propriedades do carvão ativado dependem das estruturas porosas e dos grupos químicos presentes em sua superfície. As propriedades físicas da superfície são descritas pela área superficial específica e porosidade, enquanto que as propriedades químicas dependem da presença ou ausência de grupos ácidos ou básicos sobre sua superfície (MORENO-CASTILLA, 2004).

O aproveitamento industrial da semente de mamona é realizado principalmente na região Nordeste do país, devido as suas condições climáticas, visando basicamente, a produção de biodiesel de óleo de mamona e, em menor escala, o aproveitamento de seus co-produtos: a torta e a casca. Devido a possibilidade de aumento na produção nacional de biodiesel, faz crescer a necessidade de agregar maior valor a torta de mamona com novos produtos tecnológicos. Neste aspecto, o uso de materiais bioadsorventes a partir da torta de mamona será um importante avanço tecnológico para obtenção de novos produtos e processos de tratamento de metais pesados e contaminantes emergentes.

Esse trabalho descreve o desenvolvimento de metodologia para produção de carvão, a partir da torta de mamona. O material produzido foi avaliado em termos de composição físico-química, área superficial, identificação de grupos funcionais, análise elementar de N-C-S-H e granulometria.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os ensaios experimentais foram realizados no Laboratório de Engenharia Bioquímica (LEB) da Universidade Federal de Campina Grande, em conjunto com o Laboratório Avançado de Tecnologia Química (LATECQ) da Embrapa Algodão. A caracterização das

ISSN 2178-3659

amostras foi realizada com o apoio do Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE) e no Instituto de Química da USP em São Carlos – SP.

2.1. Preparação da Torta de mamona

A semente de mamona estudada foi fornecida pelo Centro Nacional de Pesquisa de Algodão (CNPA – Embrapa Algodão), semente da cultivar BRS 188 Paraguaçu oriundas do município de Petrolina – PE. Estas sementes foram utilizadas para preparação da torta de mamona (in natura), obtida após sua prensagem em mini-prensa Lab made desenvolvida pela Embrapa Algodão.

2.2. Caracterização Físico-Química da Torta de Mamona

Teor de Óleo: A medição do teor de óleo da torta de mamona foi realizada através do método de Ressonância Magnética Nuclear (RMN), método esse que se baseia na propriedade que têm os núcleos atômicos de absorver energia quando oscilam, excitados em um campo magnético (SILVERSTEIN e WEBSTER, 2000). As medidas de RMN foram realizadas em instrumento MQA Oxford 7005 no Laboratório Avançado de Tecnologia Química (LATECQ) da Embrapa Algodão, em quatro repetições autênticas. A temperatura e umidade do ambiente foram controladas em 20°C e 60%. As amostras permaneceram por 1 hora nestas condições antes das medidas. O sinal de 90º (π/2) foi obtido a 10,1Vs e de 180º (π) a 20,2 μs empregando uma frequência de 4,3 MHz.

Teor de Proteína Total: O teor de proteína foi determinado pelo método termogravimétrico em que a % de nitrogênio obtido é multiplicado por um fator de correção para biomassa vegetal, sendo assim obtido o resultado em % (m/ m). Para se obter o teor da proteína multiplica-se N por 6,25, conforme mostra a Equação 1:

$$Pr = N \times 6{,}25 \tag{1}$$

onde, Pr é o teor de proteína total e N o teor de nitrogênio.

Teor de Cinzas: A determinação do teor de cinzas foi realizada de acordo com a metodologia oficial da AOAC (1997). As massas obtidas foram determinadas por pesagem em balança digital analítica com precisão de quatro casas decimais.

Teor de Umidade: Foi determinada por meio da perda de massa. Foram adicionados 2,0 gramas do material e levado a estufa por 24 horas na temperatura de 105ºC. A Análise da umidade em massa seca (U_{BS}) foi analisada através da Equação 2:

$$U_{BS} = \frac{m_i - m_f}{m_f} \times 100 \tag{2}$$

onde, m_i é a massa inicial e m_f é a massa final da amostra.

2.3. Preparação do Carvão Ativado

ISSN 2178-3659

A torta de mamona *in natura* foi submetida a trituração em moinho analítico de bancada e em seguida passadas por peneira, adequadas no padrão da ABNT, com granulometria de 0,5 mm.

Para obtenção dos carvões, ilustrados na Figura 1, a torta de mamona foi submetida ao processo de carbonização em mufla, em diferentes condições de temperatura e intervalos de tempo em esquema fatorial 3^2, mostrados na Tabela 1.

Figura 1. Amostras carbonizadas sob diferentes condições de temperatura e intervalos de tempo de aquecimento.

Tabela 1. Condições de temperatura e intervalos de tempo de aquecimento utilizado na produção de carvão, a partir da torta de mamona

Amostra	Temperatura (ºC)	Tempo (min)
TM-200-30	200	30
TM-200-60	200	60
TM-200-90	200	90
TM-300-30	300	30

ISSN 2178-3659

TM-300-60	300	60
TM-300-90	300	90
TM-500-30	500	30
TM-500-60	500	60
TM-500-90	500	90

TM – torta de mamona

2.4. Caracterização do material

Determinação da Área Superficial: Os tratamentos tiveram sua área superficial determinada pelo método de adsorção de nitrogênio a 77 K, baseando-se na quantificação do número de mols de nitrogênio adsorvido pelo material analisado. Empregou-se um equipamento da Micrometrics Instrument Corporation, modelo ASAP 2420, no Laboratório de Microscopia e Microanálise do CETENE, em Recife – PE. A adsorção de N_2 foi analisada por meio da Equação BET.

Identificação de grupos funcionais (FT-IR): Os espectros na região do infravermelho compreendida entre 4000 – 400 cm^{-1} tanto na amostra *in natura* como nas carbonizadas foram realizados no Espectrômetro Bruker FT-IR VERTEX 70, no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE), em Recife – PE.

Análise de Componentes Principais (PCA): Foi usada a PCA a partir dos espectros de FT-IR para observação do comportamento dos adsorventes estudados. Os espectros foram derivados pela técnica de Savitzky-Golay (janela de 11 pontos, segunda derivada e polinômio de segunda ordem). Usou-se o software The Unscrambler 9.8®.

Análise Elementar de C-N-H-S: As amostras foram analisadas em triplicatas quanto aos teores de C, H, N, S em instrumento Perkin Elmer PE 2400. Essas análises foram realizadas no Instituto de Química da USP – São Carlos – SP.

Análise Granulométrica: A distribuição granulométrica das amostras selecionadas para adsorção foi obtida através de técnica de peneiração no Laboratório de Transferência em Meios Porosos e Sistemas Particulados da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG. As amostras foram peneiradas em um conjunto de peneiras com aberturas de: 710 µm – 500 µm – 425 µm – 300 µm – 212 µm e 180 µm para torta de mamona *in natura* e, para o carvão ativado 212 µm – 180 µm - 90 µm e 37 µm. Foi utilizado tempo de peneiramento de 10 minutos.

O diâmetro médio da distribuição foi calculado pela Equação de Sauter:

$$\overline{d_s} = \left(\sum \frac{X_i}{dp_i}\right)^{-1} \quad (3)$$

onde, d_s é o diâmetro médio da distribuição, dp_i é o diâmetro médio entre as peneiras e X_i a fração mássica em cada peneira.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização Físico-Química da Torta de Mamona

ISSN 2178-3659

O material de partida para produção de carvão, torta de mamona, apresentou 15,10% de óleo, 41,06% de proteína, 10,35% de cinzas e 6,28% de umidade, sendo assim, 93,7% de matéria seca. Para as tortas de mamona em geral estima-se em torno de 92 % de matéria seca, 22% de proteína, 13,10% de óleo e 12,11% de cinzas (LAB. DE SOLOS DA EMBRAPA ALGODÃO, 2008).

3.2. Caracterização do material

Área Superficial: Os resultados da área superficial são observados na Figura 2. A maior área superficial foi obtida para a amostra TM-500-90 com valor de 82,8 m^2/ g. Em comparação com a amostra *in natura* houve um aumento de 74 vezes indicando a presença de maior volume de microporos no tratamento em consideração. Para a temperatura de 500^0C com aumento do tempo de calcinação verificou-se crescimento significativo da área superficial. No entanto, para as temperaturas de 200ºC e 300ºC não houve aumento significativo. Schettino Jr. (2007), utilizaram como matéria-prima a casca de arroz para o preparo de carvão ativado e, a 700°C, obtiveram uma área superficial de 62 m^2/ g. O mesmo material após sofrer tratamento químico teve sua área elevada para 530 m^2/ g. Pode-se observar que materiais precursores quando comparados com materiais que sofrem ativação química possuem uma menor área superficial.

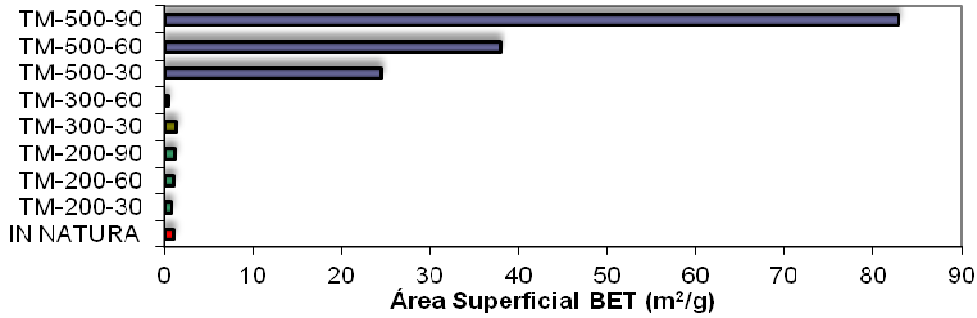

Figura 2. Efeito das condições de carbonização (temperatura e tempo) sobre a área superficial BET para os materiais estudados.

Identificação de grupos funcionais (FT-IR): Como se pode observar na figura 3 a região A em 3383 cm^{-1} há uma forte absorção, a qual está associada a ligações O – H típica da presença do resíduo de óleo vegetal hidroxilado e de umidade. Essas vibrações se estendem até a região de 2500 cm^{-1}. Na região B de 3100 a 2700 cm^{-1} evidenciam-se ligações características C – H, C = C e O – H de grupos metilenos, metilas e hidroxilas. Na região C, de 2450 a 2270 cm^{-1}, ocorre presença de grupos característicos O – H, S – H e – NH_3^+ presentes no óleo, na ricina e em proteínas. Na região D, entre 1800 e 1500 cm^{-1} há ocorrência de ligações C=O oriundas de resíduos de ácidos carboxílicos e de ésteres, a qual deve ser de prováveis associações de ácidos graxos e do triglicerídeo. Na região E de 1250 a 1000 cm^{-1} há confirmação de alguns grupos característicos de ligações C – O e C – N para óleo e proteína.

Após o tratamento de calcinação pode-se verificar a diminuição ou até mesmo o desaparecimento de bandas referentes aos grupos funcionais presente no material de partida (*in natura*). Entretanto, as bandas de absorção na região de 2450 a 2270 cm^{-1} se mantêm tanto no material de partida como no material calcinado. Nessa região característica há expectativa de ocorrência dos sítios ativos mais relevantes para uso em processos de adsorção.

ISSN 2178-3659

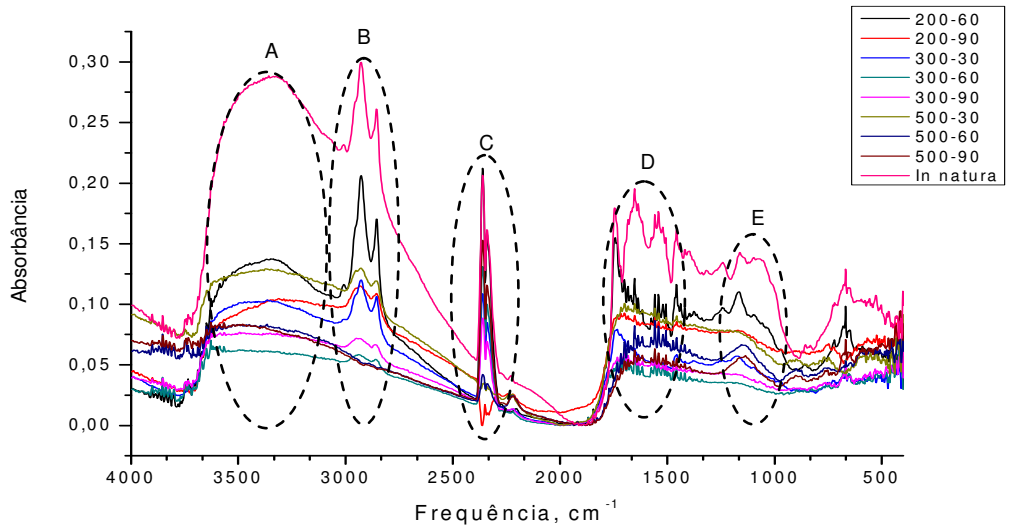

Figura 3. Espectro dos materiais estudados. As letras identificam as regiões características de absorção na região do infravermelho médio.

Para uma melhor visualização das regiões mais informativas dos espectros de infravermelho médio foi realizado tratamento matemático com primeira derivada e suavização dos sinais pelo algoritmo de Savitzky-Golay com polinômio de segunda ordem, como mostra a Figura 4.

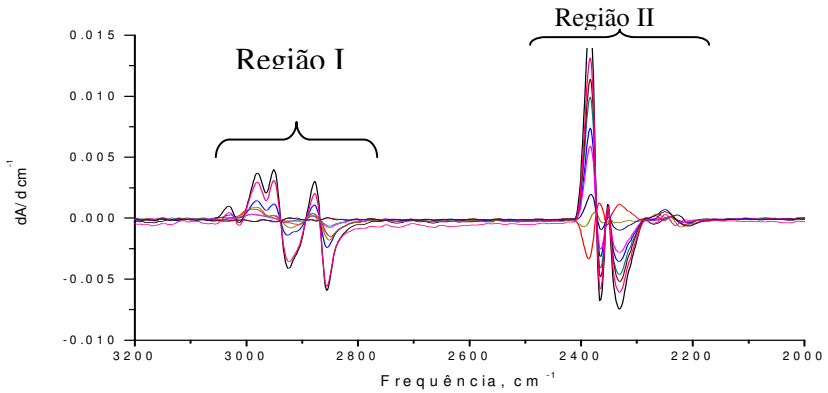

Figura 4. Tratamento dos espectros derivados empregando primeira derivada e algoritmo Savitz-Golay com polinômio de segunda ordem.

Utilizando os sinais derivados dos espectros e análise de componentes principais (PCA) na região de 3200 a 2000 cm^{-1} pode-se observar, na Figura 5, a partir do gráfico dos escores, a distância e/ou formação de agrupamentos entre os adsorventes empregados. Usando a estratégia da PCA pode-se confirmar que com duas variáveis latentes (PCs) este modelo explica 99% da variância existente entre os materiais adsorventes obtidos. Além disso, mesmo não havendo formação de agrupamentos com essa análise exploratória foi possível distinguir que o tratamento TM-500-90 e *in natura* são os mais contrastantes ao longo da PC2.

ISSN 2178-3659

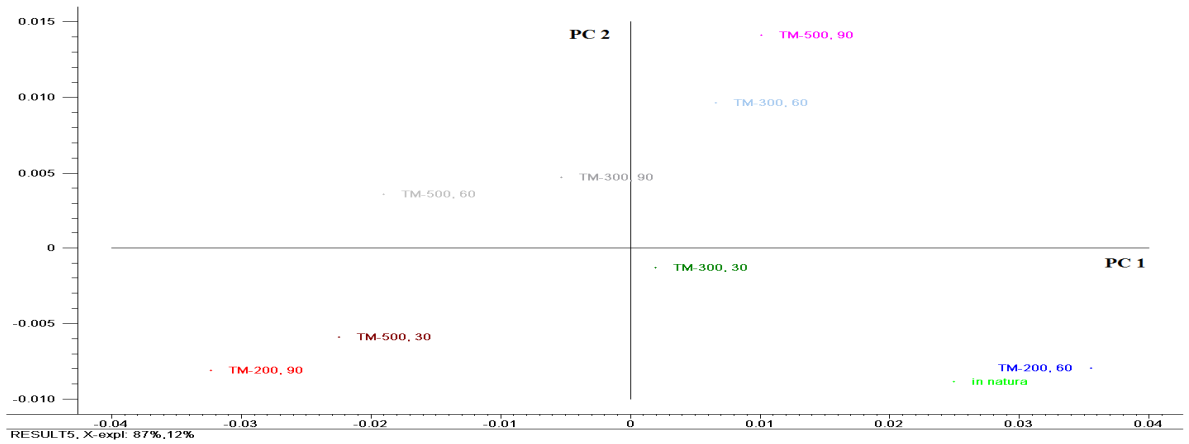

Figura 5. Gráfico dos escores gerados pela PCA para os espectros de infravermelho na região de 3200 a 2000 cm^{-1} dos adsorventes sintetizados e amostra *in natura*.

De acordo com os resultados da PCA, foram usados os espectros brutos de infravermelho para os tratamentos TM-500-90 e *in natura*, os quais evidenciam uma sobreposição em uma região comum (2450 a 2270 cm^{-1}), conforme observado na Figura 6.

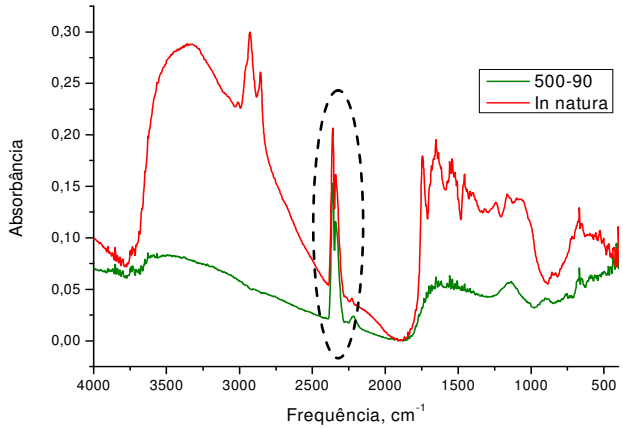

Figura 6. Espectro dos materiais adsorventes na região do infravermelho médio (4000 a 400 cm^{-1}).

Análise Elementar de C-N-H-S: Os resultados da análise elementar obtidos em sistema automático termogravimétrico podem ser observados na Tabela 2. As amostras identificadas como *in natura* e a TM-500-90 apresentou uma redução de C de 42% (m/ m), o que denota provável perda da massa de óleo. A perda de C pode ser verificada na região de 4000 a 2500 cm^{-1} (Figuras 3 e 6). Esse comportamento também é evidenciado para H (59,7%) e S (16,7%). Entretanto, para o N foi verificado aumento na massa correspondente a 34,8%. O incremento do teor de N é decorrente da perda C e provável oxidação dos compostos do tipo proteínas e lectinas para formas mais estáveis.

Tabela 2. Resultados da análise elementar de N-C-S-H

Amostra	% C	% N	%H	% S
In natura	53,6	6,6	7,7	1,2

ISSN 2178-3659

TM – 200 – 30	59,2	7,2	5,1	1,0
TM – 200 – 60	60,9	7,1	5,9	0,9
TM – 200 – 90	62,9	6,7	6,6	0,8
TM – 300 – 30	65,8	6,2	7,3	0,5
TM – 300 – 60	64,7	6,7	6,0	0,7
TM – 300 – 90	64,5	7,2	5,5	0,8
TM – 500 – 30	53,5	7,9	2,9	0,9
TM – 500 – 60	51,4	8,3	2,8	1,0
TM – 500 – 90	31,1	8,9	3,1	1,0

De modo geral, os resultados da análise elementar são coerentes com as demais medidas de caracterização em que a perda de grande massa de C, por exemplo, permite aumento da área superficial e desaparecimento de bandas características de absorção no infravermelho em relação a amostra *in natura*.

Análise Granulométrica: O carvão foi selecionado segundo os critérios da caracterização física, descritos nos itens anteriores. Observou-se que o diâmetro das partículas da torta de mamona e do carvão, concentraram-se entre as peneiras de 605-463 µm e 256-196 µm, respectivamente, uma vez que aproximadamente 94 e 97% dos materiais ficaram retidos entre essas peneiras. O diâmetro médio das partículas foi calculado através da equação de Sauter onde se obteve uma média de 544,60 µm para o *in natura* e 226,70 µm para o carvão TM-500-90.

4. CONCLUSÕES

A área superficial aumentou com o tratamento térmico e foi mais significativa para a temperatura de 500^0C. O tratamento TM-500-90 apresentou uma área 74 vezes superior a amostra *in natura*;

Na análise elementar houve aumento dos teores de C e N e redução de S e H em relação a amostra *in natura*. Para C o aumento foi até a temperatura de 300^0C e tempo de 90 minutos. O teor de N aumentou em todos os tratamentos de forma sistemática. O teor de H reduziu de forma irregular para os tratamentos. A concentração de enxofre é reduzida em relação ao tratamento *in natura* para TM-200-30 e para os demais tratamentos permanece sem alteração significativa.

A análise de infravermelho evidenciou a distinção entre os tratamentos e a verificação de ausência de bandas de absorção do material carbonizado em relação a amostra *in natura*. Evidenciou-se a presença de absorção em 2450 a 2270 cm^{-1} para os tratamentos *in natura* e carbonizados, a qual será a provável região dos grupos responsáveis pelos sítios de adsorção;

ISSN 2178-3659

Essas características tornam a torta de mamona *in natura* e o TM-500-90 uma alternativa viável para sua aplicação em testes de cinética na remoção de metais, pois apresentam boas propriedades de adsorção como uma boa área superficial para a temperatura utilizada e prováveis regiões de grupos responsáveis pelos sítios ativos, além de terem um baixo custo de produção por serem ativadas apenas fisicamente.

5. NOMENCLATURA

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas
CETENE - Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste
CNPA - Centro Nacional de Pesquisa do Algodão
IN - Torta de mamona *In natura*
LATECQ - Laboratório Avançado de Tecnologia Química
LEB - Laboratório de Engenharia Bioquímica
PCA - Principal Component Analysis
RMN - Ressonância Magnética Nuclear
TM -Torta de mamona

6. REFERÊNCIAS

CHEN, J. P. and WU, S.; **Simultaneous adsorption of copper ions and humic acid onto an activated carbon**, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 280, n. 2, p. 334-342, 2004.

CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. *Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química*. 2003.

GONTIJO, L. C. **Preparação e caracterização de carvão ativado de endocarpo de coco da Bahia.** *Dissertação (Mestrado em Física), Universidade Federal do Espírito Santo,* Vitória - ES, 1996.

HAIMOUR, N. M., EMEISH, S. **Utilization of date stones for production of activated carbon using phosphoric acid.** *Waste Management,* v. 26, p. 651-660, 2006.

LABORATÓRIO DE SOLOS, Embrapa Algodão, 2008.

MORENO-CASTILLA, C. **Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials,** *Carbon*, v.42, p.83-94, 2004.

SCHETTINO JR., FREITAS, J.C.C., CUNHA, A.G. e EMMERICH, F.G. **Preparação e caracterização de carvão ativado quimicamente a partir da casaca de arroz,** *Química Nova,* v. 30, p.1663-1668, 2007.

SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X. Tradução: Paula Fernandes de Aguiar e Ricardo Bicca de Alencastro. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000. 460p.

FREIRE, R. M. M. Ricinoquímica e Co-Produtos. In: SEVERINO, L. S; MACHADO, O. L. M. (eds). **O Agronegócio da Mamona no Brasil**. Brasília – DF: EMBRAPA Informação Tecnológica. 2. Ed., 504 p., 2007.