



Estudo da produção de carvão ativado a partir do resíduo de casca da acácia negra com e sem ativação química

F. A. Linhares¹, P. J. Melo¹, N. R. Marcílio¹

¹Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

Departamento de Engenharia Química – Laboratório de Processamento de Resíduos (LPR)

e-mail: felipelinhares85@hotmail.com, pmelo@enq.ufrgs.br e nilson@enq.ufrgs.br

Resumo

O objetivo deste trabalho é estudar a viabilidade do uso de resíduo da casca de acácia negra (RCAN) gerado na extração do tanino, para a produção de carvão ativado. No sul do Brasil cerca de 250 toneladas/dia de cascas são geradas pelo setor industrial e uma grande parte deste material é destinada à compostagem ou disposta em aterros. Visando aproveitar este resíduo foram realizados experimentos de pirólise e ativação com H_3PO_4 , em atmosfera controlada. Os constituintes do RCAN foram avaliados por análise elementar e a caracterização dos carvões obtidos foi realizada por análises termogravimétricas (TGA), a área superficial e volume de poros (métodos BET e BJH), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS). A análise elementar do RCAN indicou um teor de carbono de 51,4 % e a área superficial foi de aproximadamente 906 m^2/g para o carvão ativado com H_3PO_4 , valor este superior à área superficial do carvão ativado comercial (CAC). Nas imagens de MEV pode-se observar a estrutura porosa bem desenvolvida do carvão ativado quimicamente o que corrobora com a elevada área superficial determinada pelo método BET.

Palavras-chave: Congresso de meio ambiente, carvão ativado, resíduo, acácia negra.

Área Temática: Resíduos sólidos

Study of activated carbon production from the black wattle shell waste with and without chemical activation

Abstract

The purpose of this work is to study the viability of using waste of black wattle shell (RCAN) generated in the tannin extraction process, for activated carbon production. In southern of Brazil about 250 tons/day of shells are generated by the industrial sector and much of this material is intended for composting or disposed in landfills. Aiming to use this waste was carried out pyrolysis and activation experiments with H_3PO_4 in a controlled atmosphere. The constituents of RCAN were evaluated by elemental analysis and coals characterization was obtained by thermogravimetric analysis (TGA), the surface area and pore volume by the BET and BJH method, scanning electron microscopy (MEV) and energy dispersive spectroscopy (EDS). Elemental analysis of RCAN presented a 51.4% carbon and the surface area was approximately 906 m^2/g for the activated carbon with H_3PO_4 , value higher than the surface area of activated carbon (CAC). In the MEV images can be seen well-developed porous structure of chemically activated carbon which is in agreement with the high surface area presented by BET analysis.

Key words: Congress on the Environment, activated carbon, waste, black wattle.

Theme Area: Solid waste



1 Introdução

A acácia negra (*Acacia mearnsii*) é uma espécie leguminosa não nativa do Brasil e seu cultivo no país é relacionado à extração da madeira e do tanino. O tanino é um poderoso coagulante utilizado no tratamento e purificação da água. A extração deste composto que se localizada na casca do tronco de árvore acaba por gerar altas taxas de resíduos sólidos. Os resíduos de casca de acácia negra (RCAN) acabam sendo destinados à compostagem orgânica, combustão ou dispostos em aterros criando custos para as empresas geradoras. No estado do Rio Grande do Sul, em 2012, foram produzidas cerca de 103 mil toneladas de casca de acácia negra totalizando 100 % da produção nacional e a projeção para o ano de 2016 é uma produção de mais de 150 mil toneladas do resíduo (IBGE, 2015).

O carvão ativado é um material de base carbonácea que contém uma estrutura interna de poros bem desenvolvida com uma elevada área superficial e alta porosidade que consiste de micro, meso e macroporos. Além disso, os grupos funcionais presentes na superfície do carvão ativado fazem dele um material versátil para a ciência dos materiais com aplicações em diversas áreas, principalmente em processos industriais, no tratamento da água e para usos medicinais (BHATNAGAR et al., 2013; MONTANÉ et al., 2005).

O processo utilizado para a ativação do carvão pode ser dividido em duas categorias: processo de ativação química e processo de ativação física. Em processos químicos de ativação do carvão, os materiais de partida são impregnados com uma solução de um agente de desidratação (por exemplo, cloreto de zinco, ácido sulfúrico ou hidróxido de potássio) para retardar a formação de alcatrões durante o processo de carbonização. Em seguida, esses materiais são secos e carbonizados (pirólise) a temperaturas moderadas (400-600 °C) em atmosfera inerte para produzir o carvão ativado final. No processo de ativação física, gás nitrogênio ou dióxido de carbono são utilizados para a oxidação da matéria carbonosa em temperaturas que podem chegar até 1000 °C (DEMIRAL et al., 2011; GUO & LUA, 1999).

A produção do carvão ativado pode ocorrer a partir de qualquer substância orgânica que tenha elevado teor de carbono em sua composição. Materiais lignocelulósicos são formados por macromoléculas orgânicas complexas constituídas muitas vezes de pectinas, ligninas, hemicelulose e celuloses as quais podem estar ligadas ou não entre si. Esses materiais quando ativados quimicamente podem ser convertidos em carvões ativados altamente porosos pelo fato de sofrerem hidrólise, desidratação e condensação, e ainda, por reações de ligação cruzada entre o agente ativante e os biopolímeros que compõem esses materiais (OLIVARES-MARÍN et al., 2006; SOLUM et al., 1995).

Trabalhos de pesquisas relatam a produção de carvão ativado a partir da utilização de diversas biomassas residuais como casca de arroz, cascas de laranja, borra de café, sementes de melão e serragem de madeira entre outras (AHMARUZZAMAN & SHARMA, 2005; DJILANI et al., 2012).

Nesse contexto, observa-se que estudos recentes têm apontado a possibilidade de produção de carvão ativado a partir do uso de materiais lignocelulósicos, contudo, não há estudos sobre a utilização da casca de acácia negra para essa finalidade. Dessa forma, o objetivo desse trabalho é avaliar a viabilidade do uso desse resíduo na produção de um carvão ativado poroso e de elevada área superficial, estimulando o uso de fontes alternativas na produção de carvão ativado e ainda, contribuindo para a diminuição de custos econômicos e aumentando a preservação do meio ambiente.

2 Materiais e métodos

2.1. Pirólise e ativação do Carbono

Os resíduos de Casca de Acácia Negra (RCAN) foram obtidos através de empresa produtora de tanino, sediada no Vale do Rio dos Sinos, no estado do Rio Grande do Sul,



Brasil. Primeiramente, os resíduos passaram por uma seleção, onde foram selecionadas as partículas de menor tamanho (< 5 mm). As partículas seguiram para secagem em estufa a 105 °C por 24 horas a fim de se obter um material precursor padrão. Após a secagem as amostras foram pesadas e armazenadas a temperatura ambiente.

Para impregnação das amostras foi utilizado ácido fosfórico (H_3PO_4) em solução como agente de ativação a partir de uma solução comercial, 85 % (em massa) P.A., de H_3PO_4 , a qual foi diluída para a concentração de 28 % em massa. Dessa forma, quantidades de 20 g do material precursor foram adicionados a 200 ml as soluções de H_3PO_4 e o tempo de ativação da casca de acácia negra foi de 12 horas sob agitação constante. Após a impregnação as amostras foram secas em estufa na temperatura de 70 °C antes de seguirem para a etapa de pirólise (JAGTOYEN; DERBYSHIRE, 1998; ZUO et al., 2009).

Na etapa de pirólise (carbonização) as amostras impregnadas foram dispostas dentro de um reator de aço cilíndrico com 30 cm de altura e 10 cm de diâmetro alocado em forno mufla. As amostras então foram aquecidas até 500 °C com taxa de aquecimento de 5 °C/min e mantidas a essa temperatura pelo tempo de 2 horas. Todo o processo ocorreu em atmosfera de nitrogênio (N_2) com vazão constante de 200 ml/min dentro do reator. Ao fim da pirólise, as amostras foram resfriadas em corrente de N_2 e mantidas a temperatura ambiente.

Após a etapa da pirólise o carvão ativado quimicamente foi lavado com água destilada para remover o agente de ativação em excesso. Na sequência, as amostras foram secas em estufa durante 12 horas na temperatura de 105 °C para a remoção completa da água absorvida. A identificação se deu na forma CA/ H_3PO_4 , onde “CA” se refere a Carvão Ativado e H_3PO_4 ao agente de ativação.

Com o intuito de comparação foram produzidos carvões a partir do resíduo de casca de acácia sem a presença de agentes de ativação. Para tal, foram pirolisadas três amostras de RCAN sem nenhum tipo de impregnação, onde se manteve os mesmos padrões de carbonização do carvão ativado quimicamente, variando apenas as taxas de aquecimento do reator nos valores de 5, 20 e 60 °C/min. Esses carvões foram nominados na forma: C/05, C/20 e C/60, onde a letra “C” se refere a carvão e o numeral representa a taxa de aquecimento a qual cada amostra foi submetida.

O rendimento dos carvões produzidos foi determinado baseado na massa inicial do precursor e na massa final dos carvões em base seca calculada pela Equação 1, onde M_i representa a massa de material precursor em gramas antes da pirólise no reator e M_f representa a massa em gramas do carvão ativado obtido ao final do processo.

$$\text{Rendimento (\% em massa)} = \frac{M_f}{M_i} \times 100 \quad (1)$$

2.2. Caracterização

Análises imediata e elementar do material precursor (RCAN) foram realizada em um analisador LECO TruSpec, para se determinar o percentual em massa de carbono bem como enxofre, nitrogênio, hidrogênio e oxigênio, segundo a norma ASTM D 5373 (1993). A área superficial e o volume total de poros dos carvões produzidos foram avaliados pelo método Brunauer, Emmett e Teller (BET) e Barret Joyner Halenda (BJH), respectivamente através da adsorção de N_2 utilizando analisador da marca Quantachrome.

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas para analisar as características de degradação térmica do material precursor e das amostras dos carvões produzidas. A perda de peso foi calculada como uma função da temperatura, utilizando analisador termogravimétrico TGA 701 da marca LECO. As taxas de aquecimento aplicadas foram de 5 e 10 °C/min com fluxo de nitrogênio de 20 mL/min, sendo a massa constantemente pesada. Para avaliar a morfologia das superfícies dos carvões, análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDS) foram obtidas



através de microscópio digital LEO EVO 50HV (Carl Zeiss) equipado com analisador de energia dispersiva que fornece a imagem de MEV e o espectro de EDS utilizando a mesma amostra.

Para fins de comparação o carvão ativado comercial (CAC) da marca Synth foi selecionado e caracterizado com os métodos BET, MEV e EDS da mesma forma descrita para os carvões produzidos pelo presente estudo.

3 Resultados e discussão

Os resultados da analise imediata, análise elementar e poder calorífico do resíduo de casca de acácia negra (RCAN) estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1- Analise imediata, análise elementar e poder calorífico do resíduo de casca de acácia negra

Análises	Parâmetro	RCAN
Analise imediata (%)	C_{fixo}^a	20,1
	Cinza ^a	3,8
	Matéria Volátil ^a	76,2
	Umidade Total ^b	57,6
Análise elementar (%)	C ^a	51,4
	H ^a	5,2
	S ^a	0,1
	N ^a	1,4
Poder calorífico (kcal/kg)	PCI ^a	4405

^abase seca.

^bcomo recebido

A análise imediata do RCAN apresentou um alto percentual de matéria volátil (76,2 %, b.s.) e umidade (57,6 %), e um baixo teor de cinzas (3,8 %, b.s.). A análise elementar do material apontou um teor de carbono de 51,4 %, característica de um bom material precursor para a produção de carvão ativado. Resultados semelhantes foram observados por Tay (2009), Demiral (2011) e Costa (2014) em estudos da pirólise do resíduo de soja, bagaço de oliva e do caroço de azeitona, respectivamente.

Os rendimentos médios na produção dos carvões são apresentados na Tabela 2. Os valores não apresentaram grandes variações entre as diferentes amostras e demonstram que a ativação química através de H_3PO_4 , assim como, as variações aplicadas na taxa de aquecimento do reator não influenciaram significativamente no rendimento dos produtos. Os valores dos rendimentos obtidos experimentalmente corroboram com os encontrados na literatura.

Tabela 2 – Rendimento, área superficial (S_{BET}) e volume de poros dos carvões analisados

Amostra	Rendimento (%)*	S_{BET} (m^2/g)	Volume de Poro (cm^3/g)
CA/ H_3PO_4	37,2	905,68	0,27
C/05	41,7	12,35	0,05
C/20	39,3	40,80	0,04
C/60	38,3	53,77	0,04
CAC	-	597,33	0,22

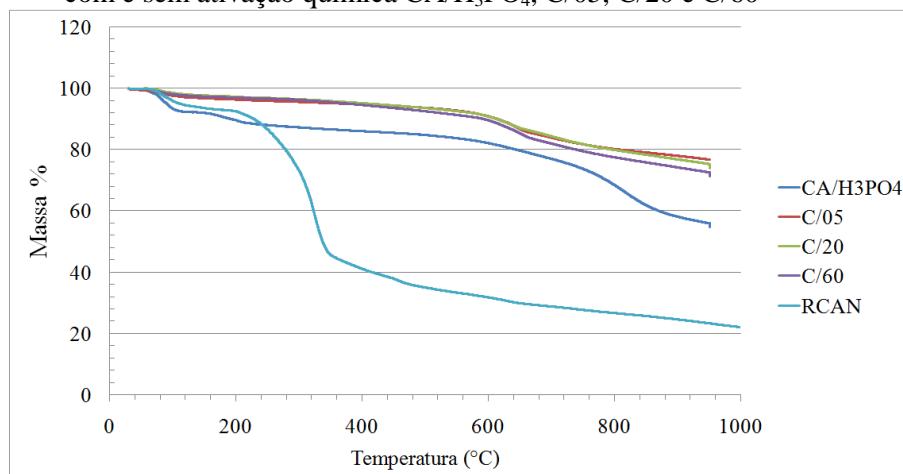
* em massa



Os resultados obtidos para as análises de área superficial (S_{BET}) e volume de poro dos carvões produzidos juntamente com resultados do carvão ativado comercial estão apresentados na Tabela 2. As amostras C/05, C/20 e C/60, que correspondem aos carvões não ativados quimicamente, apresentaram os menores valores de área superficial (12,4, 40,8 e 53,8 m^2/g , respectivamente). A amostra CA/ H_3PO_4 ativada com ácido fosfórico apresentou o maior valor de área superficial específica (905,7 m^2/g), valor este aproximadamente 35 % superior a área superficial de amostra de carvão ativado comercial (CAC) usado como referência. Da mesma forma, o volume total de poros da amostra ativada CA/ H_3PO_4 (0,27 cm^3/g) ficou acima do valor obtido para o carvão ativado comercial (0,22 cm^3/g). Estudos semelhantes utilizando resíduos da indústria de óleo de oliva para produzir carvões ativados com H_3PO_4 apresentaram área superficial de até 393 m^2/g (MORENO-CASTILLA et al., 2001). Estudos mais recentes como de Danish (2013) apresentam resultados análogos ao presente trabalho, com área superficial e volume total de poros do carvão ativado produzido na ordem de 1040 m^2/g e 0,55 cm^3/g , respectivamente.

A análise termogravimétrica (TGA) apresenta a perda de massa dos materiais analisados em função da variação de temperatura. A Figura 1 mostra as curvas TGA, para o resíduo de casca de acácia RCAN e para os carvões com e sem ativação química.

Figura 1. Análise termogravimétrica das amostras de resíduo de casca de acácia RCAN e dos carvões com e sem ativação química CA/ H_3PO_4 , C/05, C/20 e C/60



A análise TGA do resíduo de casca de acácia (RCAN) apresenta três perdas de massa bem definidas. A primeira perda de massa, abaixo de 200 °C deve-se a perda de água do material. A segunda perda de massa é referente à degradação dos grupos com oxigênio da superfície do material como a celulose e hemicelulose. Em seguida, se verifica uma terceira perda de massa, que é relacionada a grupos carboxílicos mais estáveis que se decompõem acima de 400 °C como as moléculas de lignina e requerem um maior intervalo de temperatura para a degradação (BREBU & VASILE, 2010). Ainda na Figura 1, se observa que os carvões produzidos com e sem ativação apresentaram uma maior estabilidade térmica em relação ao material precursor e perdas de massa mais discretas, em torno de 20 a 40 % em massa.

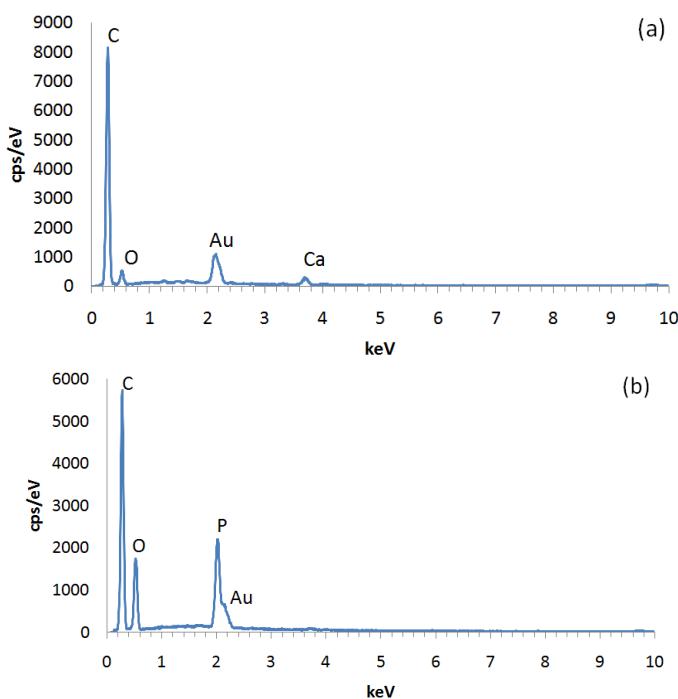
As Figuras 2a e 2b mostram o espectro da análise EDS para composição elementar das amostras do carvão sem ativação C/60 e do carvão ativado CA/ H_3PO_4 , respectivamente. No carvão C/60 pode-se observar a presença de carbono, oxigênio, cálcio e ouro no espectro de energia dispersiva (Figura 2a) enquanto para o carvão ativado CA/ H_3PO_4 não se detectou o elemento cálcio, mas sim a presença de fósforo decorrente do agente de ativação H_3PO_4 utilizado (Figura 2b).



5º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 5 a 7 de Abril de 2016

Figura 2. Distribuição dos elementos na superfície das amostras dos carvões (a) C/60 e (b) CA/H₃PO₄ através do mapeamento com energia dispersiva de raios-X (EDS)



A Tabela 3 apresenta os valores dos componentes elementares presentes nas áreas analisadas por EDS e se observa que os carvões apresentaram um teor elevado de carbono na sua matriz, próximo de 60 % para o CA/H₃PO₄ e 70 % para o carvão C/60. O carvão ativado comercial (CAC) ainda assim apresentou maior quantidade percentual de carbono em superfície (75,7 %) em relação às demais amostras analisadas. O aparecimento de pequenas quantidades de ouro nas análises de EDS está relacionado ao procedimento de metalização das amostras com esse elemento para a realização da análise.

Tabela 3- Valores percentuais dos elementos na superfície dos carvões analisados por EDS

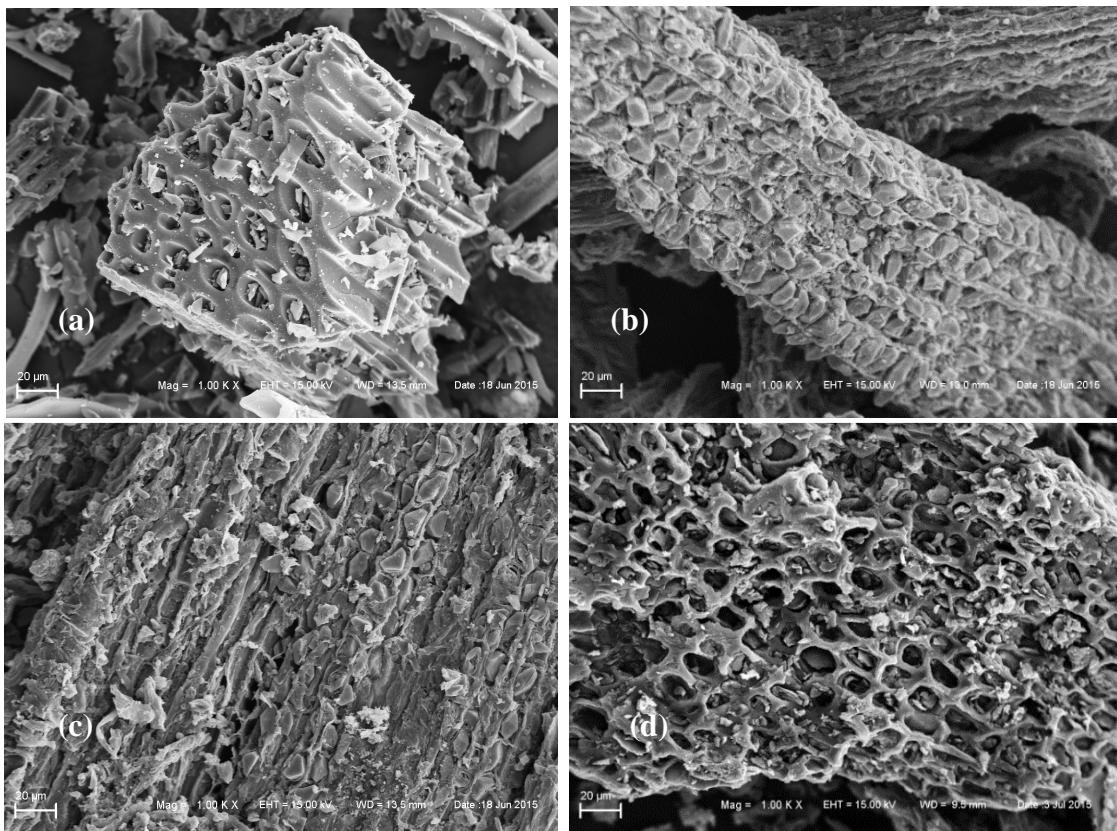
Amostra	Composição Elementar (% em massa)					
	C	O	Ca	P	Au	Si
CA/H3PO4	59,0	24,3	-	10,2	7,2	-
C/60	68,9	8,4	4,4	-	19,0	-
C/20	60,1	11,4	11,2	-	15,8	0,9
C/5	58,7	12,7	7,8	-	15,8	2,5
CAC	75,7	7,81	2,0	-	11,9	1,9

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada para investigar a morfologia física das superfícies dos carvões obtidos. A Figura 3a ilustra a imagem do carvão ativado comercial CAC, onde pode ser observada uma estrutura de superfície homogênea do carvão, com cavidades dos poros alongadas e abertura de formato oval. As imagens dos carvões C/60 e C/05 produzidos sem ativação química (Figura 3b e 3c) mostram uma superfície sem presença relevante de fissuras e macroporos e sim a formação de uma estrutura lamelar com cristas e poros fechados, provavelmente, pela presença de carbonato de cálcio, visto que os elementos de cálcio e oxigênio aparecem em análise de EDS, para estas mostras. Isso explicaria o baixo valor da sua área de superfície como foi apresentado pela



análise do método BET. Na imagem do carvão ativado com H_3PO_4 (Figura 3d) pode se observar uma morfologia de superfície irregular e heterogênea com estrutura porosa bem desenvolvida o que corrobora com o valor elevado da área superficial apresentada através da análise BET da respectiva amostra.

Figura 3. Imagens de MEV com ampliação de 1000 x para (a) carvão ativado comercial CAC, (b) carvão C/60, (c) carvão C/05 e (d) carvão ativado CA/ H_3PO_4



4 Conclusão

A partir dos resultados obtidos, pode-se constatar que o resíduo de casca de acácia negra (RCAN) tem as características necessárias para ser usado como matéria-prima viável para a produção de carvão ativado. A análise elementar do RCAN apontou um teor de carbono de 51,4 %, antes do processo de pirólise e/ou impregnação em solução do agente de ativação, que é muito importante e desejável na produção de materiais carbonáceos.

Para os carvões obtidos por pirólise e sem ativação observou-se a ocorrência de uma estrutura compacta com obstrução parcial dos poros e uma baixa área superficial. Por outro lado, o carvão ativado com H_3PO_4 apresentou uma morfologia de superfície reticulada e heterogênea com estrutura muito porosa e que propiciou o surgimento de uma elevada área. E ainda, as análises de BET indicaram que o carvão ativado com ácido fosfórico pode ter até $906 \text{ m}^2/\text{g}$, que é uma área superficial bem superior a área superficial do carvão ativado comercial (CAC) usado como referência para os experimentos realizados.

Referências

- AHMARUZZAMAN, M.; SHARMA, D. K. Adsorption of phenols from wastewater. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 287, n. 1, p. 14–24, 2005.



BHATNAGAR, A. et al. An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 219, p. 499–511, 2013.

BREBU, M.; VASILE, C. Thermal degradation of lignin—a review. **Cellulose Chemistry & Technology**, v. 44, n. 9, p. 353–363, 2010.

COSTA, F. F.; WANG, G.; COSTA, M. Combustion kinetics and particle fragmentation of raw and torrified pine shells and olive stones in a drop tube furnace. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 35, p. 3591–3599, 2014.

DANISH, M. et al. Effect of acidic activating agents on surface area and surface functional groups of activated carbons produced from *Acacia mangium* wood. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 104, p. 418–425, 2013.

DEMIRAL, H. et al. Production of activated carbon from olive bagasse by physical activation. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 89, n. 2, p. 206–213, 2011.

DJILANI, C. et al. Elimination of organic micropollutants by adsorption on activated carbon prepared from agricultural waste. **Chemical Engineering Journal**, v. 189-190, p. 203–212, 2012.

GUO, J.; LUA, A. C. Textural and chemical characterisations of activated carbon prepared from oil-palm stone with H_2SO_4 and KOH impregnation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 32, n. 1-2, p. 111–117, 1999.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Produção da Extração Vegetal e da Silvicultura 2013. Disponível em: <www.sidra.ibge.gov.br>. Acesso em: Junho de 2015.

JAGTOYEN, M.; DERBYSHIRE, F. Activated carbons from yellow poplar and white oak by H_3PO_4 activation. **Carbon**, v. 36, n. 7-8, p. 1085–1097, 1998.

MONTANÉ, D.; TORNÉ-FERNÁNDEZ, V.; FIERRO, V. Activated carbons from lignin: Kinetic modeling of the pyrolysis of Kraft lignin activated with phosphoric acid. **Chemical Engineering Journal**, v. 106, n. 1, p. 1–12, 2005.

MORENO-CASTILLA, C. et al. Chemical and physical activation of olive-mill waste water to produce activated carbons. **Carbon**, v. 39, n. 9, p. 1415–1420, 2001.

OLIVARES-MARÍN, M. et al. Thermal behaviour of lignocellulosic material in the presence of phosphoric acid. Influence of the acid content in the initial solution. **Carbon**, v. 44, n. 11, p. 2347–2350, 2006.

SOLUM, M. S. et al. Evolution of carbon structure in chemically activated wood. **Carbon**, v. 33, n. 9, p. 1247–1254, 1995.

TAY, T.; UCAR, S.; KARAGÖZ, S. Preparation and characterization of activated carbon from waste biomass. **Journal of Hazardous Materials**, v. 165, n. 1-3, p. 481–485, 2009.

ZUO, S. et al. Significance of the carbonization of volatile pyrolytic products on the properties of activated carbons from phosphoric acid activation of lignocellulosic material. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 7-8, p. 994–1001, 2009.