

PREPARAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO EM BAIXAS TEMPERATURAS DE CARBONIZAÇÃO A PARTIR DE REJEITOS DE CAFÉ: UTILIZAÇÃO DE FeCl_3 COMO AGENTE ATIVANTE**Elaine Pereira e Luiz C. A. Oliveira***

Departamento de Química, Universidade Federal de Lavras, CP 3037, 37200-000 Lavras - MG, Brasil

Andréa Vallone e Karim Sapag

Departamento de Física, Universidad Nacional de San Luis, Chacabuco 917, San Luis, Argentina

Márcio Pereira

Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Campus Pampulha, 31270-901 Belo Horizonte - MG, Brasil

Recebido em 13/3/07; aceito em 29/2/08; publicado na web em 28/7/08

PREPARATION OF ACTIVATED CARBON AT LOW CARBONIZATION TEMPERATURES: UTILIZATION OF FeCl_3 AS AN ALTERNATIVE ACTIVATING AGENT. Ferric chloride as a new activating agent was used to obtain activated carbons from agroindustrial waste. This material was prepared at three temperatures of pyrolysis, 200, 280 and 400 °C. The carbonaceous materials obtained after the activation processes showed high specific surface areas (BET), with values higher than 900 m² g⁻¹. The materials showed different behaviors in the adsorption of methylene blue dye and reactive red textile dye in water solutions. An important fact in the use of FeCl_3 as an activating agent is that the activation temperature is at 280 °C, well below of those commonly employed in chemical or physical activations described in the literature.

Keywords: coffee husk; activated carbon; ferric chloride.

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.¹

Convencionalmente, o carvão ativado é produzido de madeira, turfa (carvão fóssil) e carvão de pedra (brasa).² Muitos resíduos lignocelulósicos, como casca de coco³ e casca de arroz,⁴ têm sido transformados em carvão ativado, minimizando problemas ambientais e tornando-se uma alternativa economicamente viável para o reaproveitamento de diferentes rejeitos industriais. No entanto, o uso de carvão ativado ainda é limitado devido ao seu alto custo, principalmente devido às elevadas temperaturas empregadas na sua obtenção, em geral superiores a 700 °C. No processo de preparação do carvão ativado, os dois métodos mais comumente utilizados são as ativações química ou física. A ativação química tem sido objeto de diversos estudos e apresenta algumas vantagens, como por exemplo, uso de menor temperatura de pirólise, maior rendimento e obtenção de material com maior área superficial específica.⁴⁻¹¹ No processo de ativação química são utilizados reagentes ativantes com propriedades ácidas, tais como ZnCl_2 , H_3PO_4 , HCl e H_2SO_4 ⁸ além de reagentes básicos como KOH e NaOH .^{2,6} Dentre esses agentes ativantes, o cloreto de zinco é o reagente mais extensivamente utilizado na preparação de carvão ativado,⁴ porém, apesar de permitir um bom desenvolvimento de poros, apresenta elevado custo e exige elevadas temperaturas nas ativações, em média 700 °C.^{5,9}

Este trabalho sugere o uso de um agente ativante pouco empregado no preparo de carvão ativado (cloreto férrico) e de menor custo comparado aos comumente utilizados. Além disso, foram utilizadas baixas temperaturas durante o processo de ativação, uma vez que, o

FeCl_3 é descrito na literatura como agente ativante, porém empregando elevadas temperaturas.¹² O material carbonáceo utilizado como precursor foi um rejeito agrícola, casca proveniente da despolpa de café, muito abundante no Brasil e que possui uso limitado como fertilizante e no enriquecimento de ração animal.¹³

PARTE EXPERIMENTAL**Preparação dos carvões ativados**

O resíduo sólido do fruto do cafeeiro (casca) foi coletado na fazenda experimental da EPAMIG (Empresa de Pesquisa Agropecuária de Minas Gerais), localizada no município de Machado-MG. A casca foi seca em estufa (DeLeo), a 110 °C por 24 h, em seguida tratada com $\text{FeCl}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ na proporção 1:1 em massa e pirrolisada em forno tubular (Lindberg Blue), sob fluxo de N_2 (100 mL min⁻¹) nas temperaturas de 200 (CA-Fe200), 280 (CA-Fe280) e 400 °C (CA-Fe400), durante 3 h. Após a ativação, o excesso de FeCl_3 foi removido com uma solução 1:1 de ácido clorídrico e o material lavado em seguida com água destilada até valores de pH próximo de 7.

Caracterização dos materiais

Os carvões preparados foram caracterizados por adsorção/dessorção de N_2 a 77 K, usando o instrumento Autosorb-1 da Quantachrome. A adsorção de N_2 foi analisada por meio da equação BET. Os grupos superficiais foram analisados por espectroscopia na região do infravermelho com FTIR (Digilab Excalibur- FT3000). A morfologia dos materiais foi estudada por análises via microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um equipamento LEO EVO 40XVP. Análises termogravimétricas (SDT simultaneous TGA-DTA modelo TG Shimadzu MOD 8065 D1) foram efetuadas em atmosfera de ar com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Os espectros Mössbauer foram obtidos em um espectrômetro CMTE modelo MA250 com uma fonte ⁵⁷Co/Rh na temperatura do ambiente.

*e-mail: luizoliveira@ufla.br

Testes de adsorção

Os compostos utilizados como moléculas poluentes modelo foram os corantes orgânicos azul de metileno e vermelho reativo (Figura 1). Os testes de capacidade de adsorção foram feitos em bateladas a partir de soluções dos corantes nas concentrações de 25, 50, 100, 250, 500 mg L⁻¹. Os experimentos foram realizados na temperatura ambiente (25 °C ± 1) e pH natural da solução (5,7 ± 0,3). Para a obtenção das isotermas de adsorção, as soluções (10 mL) foram deixadas em contato com os materiais adsorventes (10 mg) por um período de 24 h, em seguida centrifugados (Sigma-3K30) com rotação de 1000 rpm por 15 min. Os sobrenadantes recolhidos foram analisados por espectroscopia de UV-visível (Shimadzu-UV-1601 PC) nos comprimentos de onda 645 e 540 nm, para o azul de metileno e para o corante têxtil vermelho reativo, respectivamente.

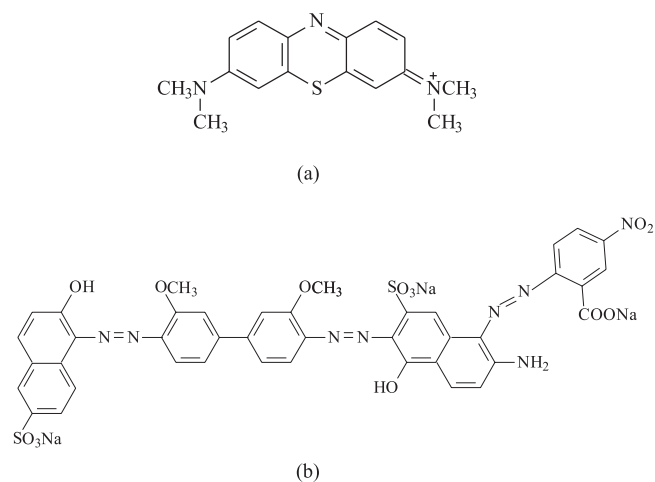


Figura 1. Estrutura dos corantes orgânicos azul de metileno (a) e vermelho reativo (b)

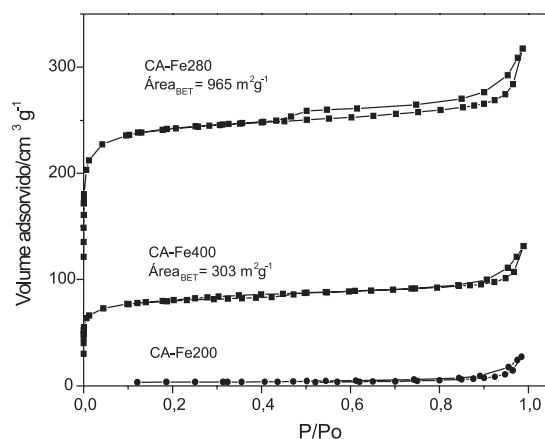
RESULTADOS E DISCUSSÃO

Propriedade textural e espectroscopia Mössbauer

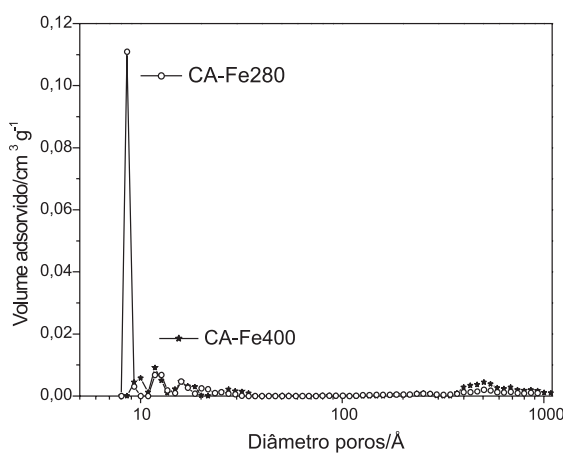
A Figura 2 apresenta as isotermas de adsorção/dessorção de N₂ (2a) e a distribuição de poros (2b) dos carvões ativados obtidos da casca de café empregando diferentes temperaturas de pirólise e o cloreto férrico como agente ativante.

A partir das isotermas apresentadas na Figura 2 pode-se observar que o agente ativante utilizado mostrou-se eficiente na obtenção de carvões ativados com elevada área superficial específica, 965 m² g⁻¹, na temperatura de 280 °C. No entanto, a 200 °C observa-se que o material não sofreu ativação, evidenciado pela pequena capacidade de adsorção de N₂, provavelmente devido à baixa temperatura de pirólise a que foi submetido o precursor carbonáceo. A temperatura de ativação de 400 °C forneceu um material de relativa baixa área superficial específica (303 m² g⁻¹). Isso pode ter ocorrido devido à volatilização de parte do ativante, não permitindo sua atuação efetiva no processo de ativação, uma vez que a temperatura de volatilização do cloreto férrico está entre 280-285 °C.

A análise da distribuição de poros (Figura 2b) mostra que o carvão ativado a 280 °C, CA-Fe280, possui apenas microporos (menores que 20 Å) e que a amostra CA-Fe400 também apresenta microporos, porém, em quantidade expressivamente menor. Esses resultados mostram que a temperatura de ativação influenciou a distribuição de poros e, conseqüentemente, a área superficial dos materiais. É interessante observar ainda que, para o carvão obtido a 280 °C (Figura 2b), a ad-



(a)



(b)

Figura 2. Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ (a) e distribuição de poros (b) dos carvões preparados

sorção de N₂ ocorre em poros entre 8-9 Å, mostrando que a ativação com o sal de ferro produziu um carvão com poros pequenos e mais uniformes quando comparado aos carvões obtidos por ativação com ZnCl₂. Para obtenção da elevada área superficial e estrutura porosa dos carvões ativados é necessária a retirada do agente ativante por lavagem com água e ácido clorídrico concentrado para a desobstrução dos poros. Nesse processo, ilustrado na Figura 3, pode-se ainda recuperar o sal de ferro utilizado na obtenção do carvão ativado.

O espectro Mössbauer mostrado na Figura 4 caracteriza as transformações sofridas pelo sal de ferro durante as etapas de obtenção do carvão ativado. O espectro Mössbauer do material precursor após a impregnação com FeCl₃, ilustrado no esquema da Figura 3 como (I), mostrou a presença de um duplete central referente à fase cloreto férrico (Figura 4a). Após o tratamento térmico a 280 °C por 3 h sob fluxo de N₂ (processo de ativação) observou-se a transformação de parte do cloreto férrico em fases magnéticas de ferro, tais como magnetita (Fe₃O₄) e ferro metálico (Figura 4b). O material final foi obtido com a retirada total das fases de ferro pela lavagem ácida (espécie (III), Figura 3), sendo que a análise Mössbauer desse material (Figura 4c) mostra a completa ausência de sinais, evidenciando que os compostos de ferro foram eficientemente removidos. É interessante observar ainda que o duplete central referente à fase FeCl₃, responsável pela geração de poros, é transformado apenas parcialmente em outras fases de ferro, o que sugere que as condições empregadas na ativação, tais como temperatura e tempo do processo, foram adequadas para a obtenção de um material com elevada área superficial.

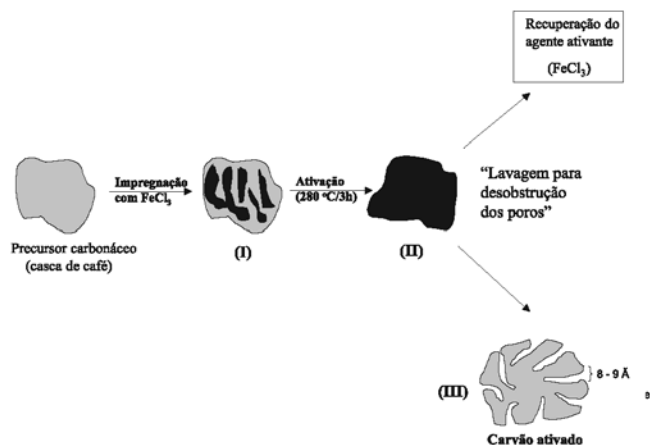


Figura 3. Esquema das etapas de preparação do carvão ativado

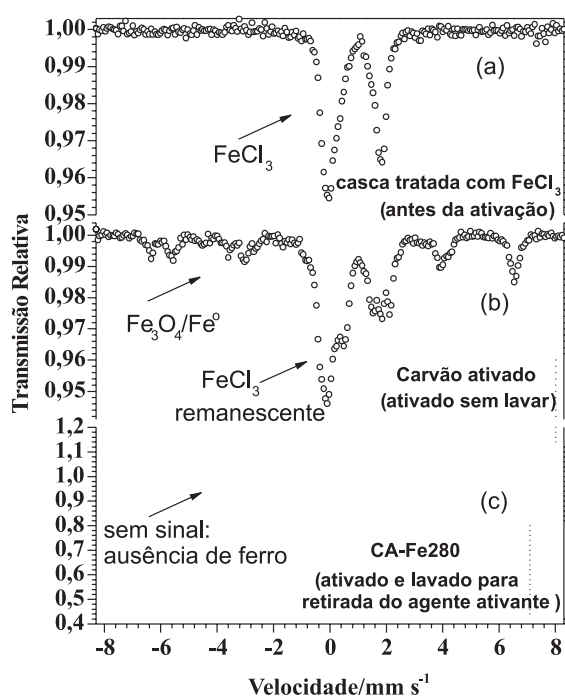


Figura 4. Espectros Mössbauer do precursor somente impregnado com FeCl_3 (a), material ativado sem a retirada dos compostos de ferro (b) e carvão ativado após lavagem (c)

Espectroscopia no infravermelho

Os espectros de infravermelho dos carvões preparados com FeCl_3 estão apresentados na Figura 5.

Os espectros na região do infravermelho para os carvões ativados, obtidos nas diferentes temperaturas, sugerem a completa carbonização do material pelo desaparecimento da banda característica de estiramento C-H em aproximadamente 2900 cm^{-1} . A presença da banda em aproximadamente 1650 cm^{-1} pode ser atribuída a vibrações de anéis aromáticos, típicos de materiais carbonáceos.

Análises termogravimétricas (TG)

A análise termogravimétrica (TG em ar) foi utilizada para monitorar o perfil de estabilidade térmica dos materiais após a ativação. A Figura 6 apresenta a análise termogravimétrica dos carvões preparados com FeCl_3 nas diferentes temperaturas.

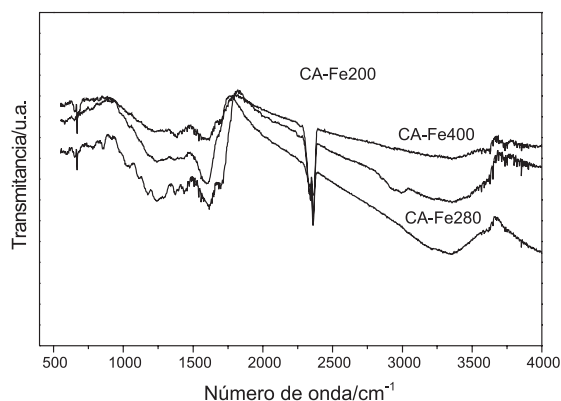


Figura 5. Espectros na região do infravermelho dos materiais

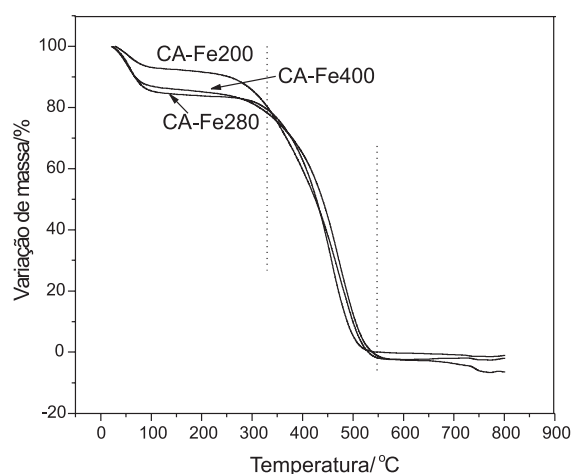


Figura 6. Análise termogravimétrica (TG) em ar dos carvões

A partir das análises TG observa-se que os carvões sofreram uma brusca perda de massa em aproximadamente $330\text{ }^\circ\text{C}$, com exceção do carvão CA-Fe200 que tem o início de perda de massa em aproximadamente $295\text{ }^\circ\text{C}$. Isso pode ter ocorrido devido à sua menor temperatura de ativação, sugerindo que este material apresenta traços de matéria orgânica do precursor, caracterizando uma pirólise incompleta. Apesar dessa diferença relativa no início da perda de massa, os materiais apresentaram estabilidade térmica similar, com temperatura de decomposição entre $295\text{--}550\text{ }^\circ\text{C}$. É interessante observar também que ocorreu 100% de perda de massa a partir de $550\text{ }^\circ\text{C}$, mostrando claramente que não houve a formação de cinzas, evidenciando que o carvão ativado obtido possui elevado teor de carbono, o que é desejável para carvões a serem aplicados como adsorventes.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi uma técnica empregada para observar a morfologia dos materiais analisados. As micrografias apresentadas na Figura 7 são referentes ao precursor (casca de café) e dos carvões CA-Fe200, CA-Fe280 e CA-Fe400.

As micrografias permitem observar diferentes morfologias com poros em formato de crateras no carvão CA-Fe280 (Figura 7c). Essas crateras não são observadas na micrografia do precursor (Figura 7a), mostrando que o processo de pirólise/ativação, utilizando o cloreto férrico, altera a morfologia do material com aparecimento de uma estrutura porosa. As micrografias das amostras CA-Fe200 (7b) e CA-

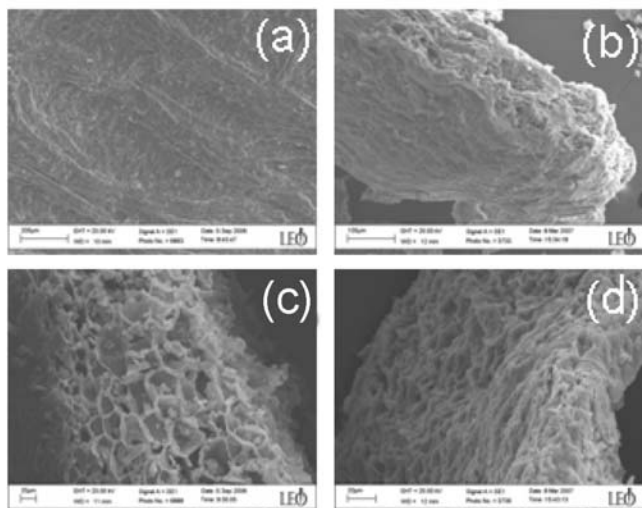


Figura 7. Microscopia eletrônica de varredura da casca de café, precursor puro (a), e dos carvões ativados obtidos nas temperaturas de 200 (b), 280 (c) e 400 °C (d)

Fe400 (7d) mostram que esses materiais não foram ativados eficientemente, sendo a temperatura de 200 °C insuficiente para carbonização e a de 400 °C ineficiente para a ativação dos materiais pelo cloreto férrico, provavelmente pela evaporação de parte do sal de ferro. Esses resultados corroboram os dados de análise de área superficial específica e distribuição de poros mostrados na Figura 2.

Testes preliminares de adsorção

A capacidade de adsorção dos carvões ativados foi testada utilizando-se dois corantes orgânicos, sendo um catiônico (azul de metileno) e um aniônico empregado na indústria têxtil, o vermelho reativo. As isotermas de adsorção são apresentadas na Figura 8.

Para a adsorção do corante catiônico azul de metileno, Figura 8a, os máximos de adsorção foram de aproximadamente 71, 29 e 14 mg g⁻¹ para os materiais CA-Fe280, CA-Fe400 e CA-Fe200, respectivamente. A maior capacidade de adsorção apresentada pela amostra CA-Fe280 deve estar relacionada à sua maior área superficial específica. Alguns autores relatam uma capacidade de adsorção de aproximadamente 150 mg g⁻¹ por carvões comerciais.¹⁴

Para o corante têxtil vermelho reativo (Figura 8b), observou-se a mesma tendência na capacidade de adsorção, sendo que o carvão ativado com maior área superficial apresentou maior capacidade de remoção do corante. Os valores máximos de adsorção também foram significativamente menores que os relatados na literatura,¹² sendo 16, 7 e 4 mg g⁻¹ para o CA-Fe280, CA-Fe400 e CA-Fe200, respectivamente.

A baixa capacidade de remoção de corantes iônicos apresentados pelos carvões, ainda que o material CA-Fe280 tenha apresentado elevada área superficial específica, pode estar relacionada à pouca afinidade química da superfície do carvão ativado com os corantes. Além disso, o carvão ativado com FeCl₃ a 280 °C (CA-Fe280) apresentou diâmetro de poros muito pequenos, o que pode dificultar o acesso de moléculas volumosas como os corantes testados. Assim, esses carvões deverão ser testados na adsorção de moléculas poluentes apolares e menos volumosas, tais como benzeno, tolueno, xileno, além de moléculas gasosas, como H₂ e CH₄.

CONCLUSÃO

Este trabalho relata o uso de cloreto férrico como agente ativante na produção de carvão ativado em temperaturas abaixo daquelas

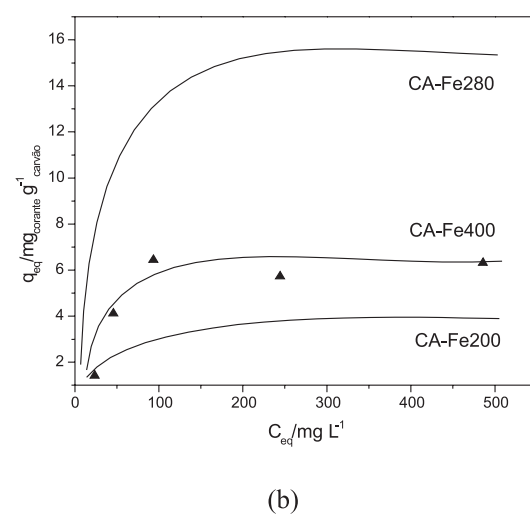
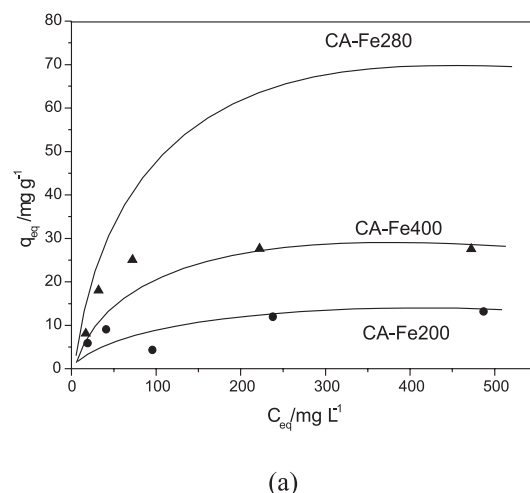


Figura 8. Isotermas de adsorção dos corantes azul de metileno (a) e vermelho reativo (b)

descritas na literatura empregando rejeitos da despolpa de café como precursor. Os testes de caracterização mostraram a obtenção de um carvão ativado com elevada área superficial específica e com grande potencial de ser empregado no armazenamento de gases, devido aos poros extremamente pequenos e uniformes que foram formados. Estão sendo realizados testes de adsorção de moléculas com características apolares, além de estudos dos materiais como catalisadores, devido à formação das fases reduzidas de ferro (magnetita e Fe^o) observadas pela espectroscopia Mössbauer.

AGRADECIMENTOS

CNPq, CAPES, Fapemig e CAPQ (UFLA).

REFERÊNCIAS

- Haimour, N. M., Emeish, S.; *Waste Management* **2006**, *26*, 651.
- Boonamnuayvitaya, V.; Chaivan, C.; Tanthapanichakoon, W.; *J. Chem. Eng. Jpn.* **2004**, *37*, 1504.
- Hu, Z.; Vasant, E. F. J.; *Colloid Interface Sci.* **1995**, *176*, 422.
- Mohanty, K.; Das, D.; Biswas, M. N.; *Chem. Eng. J.* **2005**, *115*, 121.
- Namasivayam, C.; Sangeetha, D.; *J. Hazard. Mater.* **2006**, *135*, 449.
- Figueroa-Torres, M.; Robau-Sanchez, A.; De la Torre-Saenz, L.; Aguilar-Elguezabal, A.; *Science* **2007**, *98*, 89.

7. Suzuki, R. M.; Andrade, A. D.; Sousa, J. C.; Rollemberg, M. C.; *Biore-sour. Technol.* **2007**, *98*, 1985.
8. Guo, Y.; Rockstraw, D. A.; *Biore-sour. Technol.* **2007**, *98*, 1513.
9. Azevedo, D. C. S.; Araújo, J. C. S.; Bastos-Neto, M.; Torres, A. E. B.; Jaguarib, E. F.; Cavalcante, C. L.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, *100*, 361.
10. Lillo-Ródenas, M. A.; Marco-Lozar, J. P.; Cazorla-Amorós, D.; Linares-Solano, A. J.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2007**, *80*, 166.
11. Gerçel, O.; Özcan, A.; Özcan, A. S.; Gerçel, H. F.; *Appl. Surf. Sci.* **2007**, *253*, 4843.
12. Huidobro, A.; Pastor, A. C.; Rodríguez-Reinoso, F.; *Carbon* **2001**, *39*, 389.
13. Dunford, B. H.; *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *233*, 311.
14. Oliveira, L. C. A.; Gonçalves, M.; Oliveira, D. Q. L.; Guerreiro, M. C.; Guilherme, L. R. G.; Dallago, R. M.; *J. Hazard. Mater.* **2007**, *141*, 344.