

Produção de carvão ativado a partir de sabugo de milho utilizando ativação ácida e básica

Activated carbon production from corn cob using acid and basic activation

RESUMO

Com o constante avanço industrial, surgiu-se também a necessidade de tratamentos para os resíduos gerados, sendo desenvolvidas maneiras para a retirada de partículas e substâncias indesejadas, como o uso do carvão ativado como adsorvente. Neste trabalho foi utilizado sabugo de milho como precursor do carvão ativado por ser uma matéria prima rica em teor de fibras, baixo teor de umidade (8,8029%), alto teor de voláteis (98,1154%) e baixo teor de cinzas (1,8409%), além de apresentar grande disponibilidade por seu pequeno reaproveitamento. O sabugo foi carbonizado a 450°C, e, em seguida, o material foi ativado com NaOH na proporção de 3:1 (m/m), e com H₃PO₄ na proporção de 1:1 (m/m), sendo pirolizado a 750°C. A caracterização da porosidade do carvão obtido foi feita através do número de iodo e do índice de azul de metileno. O número de iodo obtido para os carvões indicou uma característica microporosa para o carvão básico e uma macroporosa para o carvão ácido. Os valores do índice de azul de metileno tiveram um aumento significativo do sabugo in natura para os carvões ativados, demonstrando que a ativação com o NaOH e com o H₃PO₄ está aumentando a capacidade de adsorção do precursor.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorção. Ácido. Base. Resíduos.

ABSTRACT

With the constant industrial development, there was also the need for treatments for the generated residues, being developed ways for the removal of unwanted particles and substances, such as the use of activated carbon as adsorbent. In this work, corn cob was used as precursor of activated carbon because it is a raw material rich in fiber content, low moisture content (8.8029%), high volatile content (98.1154%) and low ash content (1.8409%), besides having great availability due to its small reuse. The cob was charred at 350 °C, and then the material was activated with 3: 1 (w/w) NaOH and 1: 1 (w/w) H₃PO₄ and pyrolyzed at 750 °C. The characterization of the porosity of the obtained coal was made by the iodine number and the methylene blue index. The iodine number obtained for the carbons indicated a microporous characteristic for the basic coal and a macroporous for the acidic coal. The methylene blue index values had a significant increase in the in natura cob for activated carbons, demonstrating that activation with NaOH and H₃PO₄ is increasing the adsorption capacity of the precursor.

KEYWORDS: Adsorption. Acid. Base. Residues

Lucas Fenato Sanches

lucasfenato@hotmail.com

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil

Rúbia Michele Suzuki

rubiasuzuki@utfpr.edu.br

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil

Fernando Alves da Silva

fernandoa@utfpr.edu.br

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil

Fernanda dos Santos Aguilari Leite

fernandaleite@alunos.utfpr.edu.br

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil

Vinícius Higuti

vinihiguti@hotmail.com

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil

Deiviti Filipe Impossetto

deivitiimpossetto@alunos.utfpr.edu.br

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil

Recebido: 19 ago. 2019.

Aprovado: 01 out. 2019.

Direito autorial: Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



INTRODUÇÃO

Com o crescente aumento da geração de resíduos industriais e da necessidade de tratamentos como a filtração, vários métodos e mecanismos vêm sendo utilizados, como a adsorção, precipitação, extração por solventes, etc., onde a adsorção, em especial, se apresenta como um dos métodos mais simples e viáveis economicamente. Tal processo se caracteriza pelas interações entre a superfície porosa do adsorvente com a superfície do adsorvato. Se caracteriza pela transferência de substâncias de um gás ou líquido para a superfície de um sólido adsorvente (DOLFINI, 2018; SILVA, 2017 e OGINNI, 2019).

O processo para a produção do carvão ativado (CA) envolve principalmente duas etapas, a carbonização e a ativação. A etapa da ativação pode ser física ou química, sendo a física composta pela reação do carvão com gases oxidantes contendo oxigênio combinado, como o CO_2 ou o vapor d'água; já na química o precursor é colocado em contato com agentes desidratantes ativadores como o H_3PO_4 , NaOH , ZnCl_2 , FeCl_3 , com a finalidade de aumentar a superfície de adsorção do material. O NaOH apresenta vantagens como baixo custo, menor dano ao ambiente e menor dosagem necessária, em comparação com outros agentes ativadores. O H_3PO_4 também se apresenta como uma boa opção por suas boas capacidades de criar poros em matrizes vegetais. Conforme a utilização de cada um dos métodos, o carvão apresentará uma característica diferente e única, tanto para com a ativação física quanto a química (CLAUDINO, 2003 e GIRGIS; EL-HENDAWY, 2002).

Alguns dos parâmetros desejáveis para um CA são alto teor de carbono fixo e baixos teores de cinzas e voláteis, pois assim há um maior favorecimento das interações entre o carvão e o adsorvato e um maior rendimento (DUAN, 2017).

Em média, mais de 13 milhões de toneladas são geradas por ano de sabugo de milho, as quais, geralmente, são descartadas na natureza e não são reaproveitadas. Esse resíduo possui características favoráveis para ser um precursor de CA por representar mais de 12% do peso da espiga e por conter grandes teores de fibras (ALI; HUSSAIN; ARSHAD, 2014). Assim, o objetivo deste trabalho foi a produção de CA a partir do sabugo de milho através da ativação química com NaOH .

MATERIAIS E MÉTODOS

PRECURSOR DO CA

Os sabugos de milho utilizados no trabalho foram adquiridos em um sítio localizado na cidade de Mandaguçu, Paraná, Brasil.

Inicialmente, a amostra foi triturada em liquidificador de aço inox, posteriormente foi feita uma lavagem com água destilada, a fim de remover possíveis resíduos. Após isso, as amostras foram secas em estufa a 100°C por 24h, e os sabugos foram peneirados e separados granulometricamente em partículas com diâmetros entre 3,5 a 8 mesh. Em seguida, os mesmos foram estocados adequadamente para posteriores estudos. Os teores de umidade, material volátil, cinzas e carbono fixo do sabugo de milho foram determinados de acordo com a norma ASTM D1762 (1984).

PRODUÇÃO DO CA

O carvão ativado a partir do sabugo de milho (CA – SM) foi preparado em duas etapas: carbonização seguida por ativação química. A etapa de carbonização foi realizada utilizando 10,0 g do material precursor com granulometria entre 3,5 a 8 mesh, os quais foram colocados em um reator tubular de aço inoxidável, de tampas removíveis com orifícios para a entrada e saída de gases. Esse reator foi aquecido em um forno mufla Zezimaq FHMP, a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ a partir da temperatura ambiente até 450°C , sob fluxo de N_2 (100 mL min^{-1}), o qual foi mantido por 2 h, resultando em um material carbonizado (MC). A etapa subsequente, de ativação, foi realizada sob uma proporção de impregnação de 3:1 (m/m) de NaOH:MC e de 1:1 (m/m) de $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{MC}$. Para as frações dos materiais carbonizados foram adicionados 10,0 mL de água destilada e a respectiva quantidade dos agentes ativadores sob agitação mecânica durante 2 h e depois colocados na estufa a 130°C por 12 horas. Em seguida, a amostra seca foi levada à mufla, configurada em uma rampa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, a partir da temperatura ambiente à 750°C sob fluxo de N_2 ($100\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$) por 1,5 h. Após o resfriamento o carvão ativado de sabugo de milho (CA-SM) resultante foi lavado com HCl ($0,1\text{ mol L}^{-1}$), no caso das amostras ativadas com NaOH . Já as amostras ativadas com H_3PO_4 foram lavadas com NaOH . Além disso, foi realizado uma lavagem com água destilada até pH - 6,5 para remoção dos resíduos do agente ativador, e em seguida seco em estufa por 4 h à 100°C .

ANÁLISE DO CA

Os rendimentos dos materiais (MC e CA-SM) foram calculados a partir de análises gravimétricas, conforme a equação 1:

$$\text{rendimento (\%)} = \frac{m_f}{m_i} \times 100 \quad (1)$$

onde m_f é massa seca de CA-SM obtida (g) e m_i é massa seca de sabugo de milho in natura.

A caracterização da porosidade do carvão foi realizada através do índice de azul de metileno (IAM) (MORENO, 2005; MOCELIN, 2007) e o número de iodo (NI) conforme a metodologia ASTM D4607-94. Caracterizou-se o carvão em relação ao pH do mesmo por meio do ponto de carga zero (PCZ), conforme o método de Regalbuto e Robles (2004) e quanto às características superficiais com o aparelho FTIR. A área específica do CA-SM (SAM) foi estimada a partir da adsorção do azul de metileno e foi obtida através da equação 2:

$$SAM(\%) = SAM^{\circ} \times b \quad (2)$$

onde SAM° representa a área específica do AM ($1,93\text{ m}^2\text{ mg}^{-1}$) e b é a capacidade máxima de adsorção de AM nos CA-SM.

O CA-SM ácido apresentou uma característica mais macroporosa do que o CA-SM básico devido os valores obtidos de NI (Tabela 1). Tais valores mostraram que o CA-SM básico apresentou uma característica microporosa devido ao seu alto valor de NI, que ficou em uma boa faixa (600 a 1000 mg g^{-1}), base para carvões comerciais.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 1 – Caracterização do SM e dos CA-SM

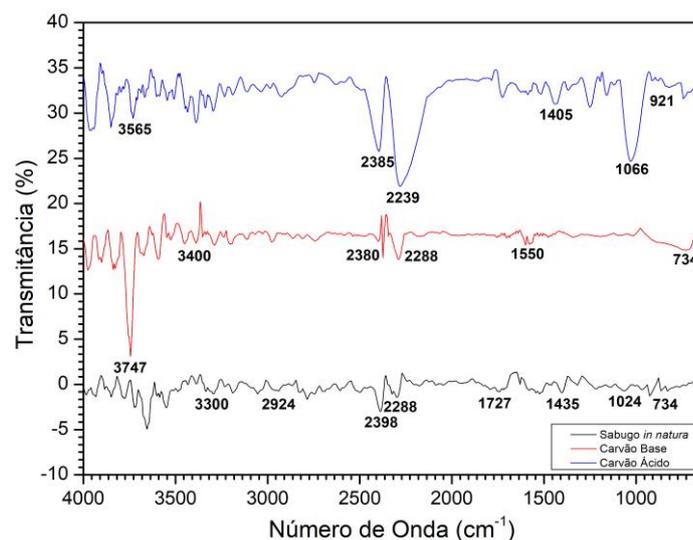
Propriedades	SM <i>in natura</i>	CA-SM Ácido	CA-SM Básico
Umidade (%)	8,8029±0,0818	-	-
Voláteis (%)	98,1154±0,0258	-	-
Cinzas (%)	1,8409±0,0257	-	-
Carbono Fixo (%)	0,0437±0,0001	-	-
IAM (mg g ⁻¹)	11,642±0,846	155,397±0,233	398,203±0,232
SAM (m ² g ⁻¹)	22,469±0,846	299,916±0,233	768,532±0,232
NI (mg g ⁻¹)	-	258,952±17,221	715,776±6,468

Fonte: Próprio Autor (2019).

O IAM do CA-SM básico foi consideravelmente maior comparado ao CA-SM ácido, o que mostra uma maior capacidade adsortiva do mesmo, comprovando o valor baixo obtido para o NI, caracterizando como estrutura macroporosa.

Em relação a área específica estimada, é possível observar que em ambas ativações foram eficientes, devido ao aumento da área superficial. Cabe ressaltar a área específica estimada para ativação com NaOH foi aproximadamente três vezes maior em relação a ativação ácida, indicando uma melhor capacidade na adsorção de substâncias.

Figura 1 - FTIR das amostras



Fonte: Próprio Autor (2019).

A partir da análise em FTIR do SM *in natura*, do CA-SM ácido e do CA-SM básico (Figura 1), pode-se definir os grupos presentes na composição dos mesmos.

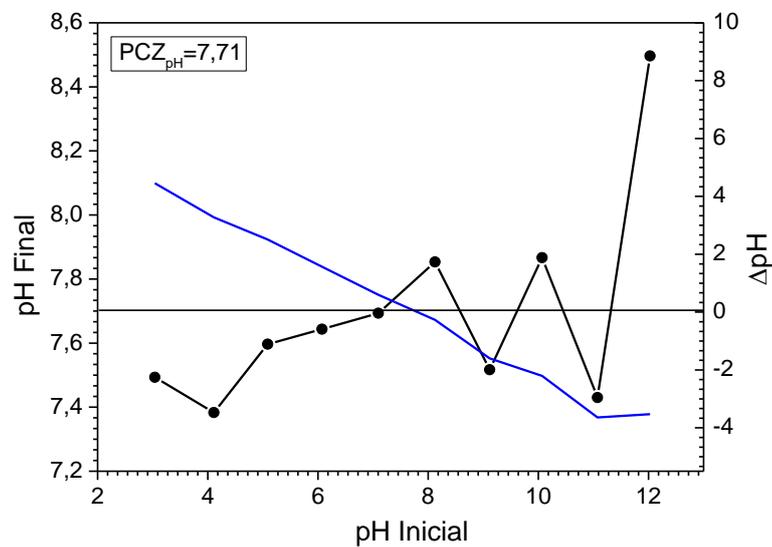
No sabugo *in natura* as bandas em 3383 cm⁻¹ indicam estiramentos O-H, típico de fenóis, álcoois ou ácidos carboxílicos; 2924 cm⁻¹ estiramento C-H de aldeído; 2398 cm⁻¹ ligações O-H de ácido carboxílico; 2288 cm⁻¹ corresponde a um padrão aromático; 1727 cm⁻¹ indica estiramento C=O de éster; 1435 cm⁻¹ indica

dobramento C-H₃; 1024 indica estiramento C-O típico de álcoois, ésteres, éteres e ácidos carboxílicos; 734 indica alcanos.

Já para o carvão ácido as bandas em 3656 cm⁻¹ indica ligações O-H de álcool ou fenol livre; 2385 cm⁻¹ de ligações de hidrogênio de ácidos carboxílicos; 2239 cm⁻¹ de um padrão aromático; 1405 cm⁻¹ de ligação CH₃; 1066 cm⁻¹ de álcool, éster, éter e ácido carboxílico; 921 cm⁻¹ indica aromáticos.

Por fim, para o básico, as bandas próximas a 3747 cm⁻¹ mostram estiramentos das ligações O-H característico de álcool e fenol livre; 3400 cm⁻¹ de N-H de aminas; 2380 cm⁻¹ de estiramento C≡N de nitrila; 2288 cm⁻¹ de um padrão aromático; 1550 cm⁻¹ de C=C de anel aromático; 734 cm⁻¹ de dobramento C-H de alceno.

Figura 2 - PCZ do CA-SM Básico



Fonte: Próprio Autor (2019).

O teste de PCZ demonstrou um pH ideal para o CA-SM desenvolver os processos de adsorção, visto que o teste mostra as características de pH em relação a superfície dos CAs. No trabalho foi desenvolvido o teste com o CA-SM básico, onde se encontrou-se o valor de 7,71 como o ideal (Figura 2), sendo este pH o recomendado nas operações com este carvão.

AGRADECIMENTOS

À UTFPR, Campus Apucarana, pelo suporte dado e pela disposição dos laboratórios para a realização das atividades expostas neste trabalho e pela Fundação Araucária pelo apoio dado para o desenvolvimento da pesquisa.

REFERÊNCIAS

- ALI, Z.; HUSSAIN, M.; ARSHAD, M. **Saccharification of corn cobs an agro-industrial waste by sulphuric acid for the production of monomeric sugars.** International Journal of Biosciences. 5. 204-213.
- ASTM D1762-84(2013), Standard Test Method for Chemical Analysis of Wood Charcoal, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2007.
- CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes.** 200 101 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – PPGEQ, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis.
- DOLFINI, N. **Avaliação da remoção de amoxicilina por adsorção em carvão ativado de origem mineral.** 2018. 112 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Centro de Tecnologia, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2018.
- DUAN, X. et al. **Synthesis of activated carbon fibers from cotton by microwave induced H₃PO₄ activation.** Journal Of The Taiwan Institute Of Chemical Engineers, [s.l.], v. 70, p.374-381, jan. 2017. Elsevier BV.
- GIRGIS, B S.; EL-HENDAWY, A A.. **Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid.** Microporous And Mesoporous Materials, [s.l.], v. 52, n. 2, p.105-117, abr. 2002. Elsevier BV.
- MOCELIN, C. **Pirólise de iodo de esgoto sanitário: produção de adsorvente e óleos combustíveis.** 2007. 113f. Dissertação (Mestrado em engenharia) – Departamento de pesquisa e pós-graduação. Programa de pós-graduação em engenharia mecânica e de materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba.
- MORENO, R. M.; JUNIOR, E. C. A.; FRANCO, T. T. **Predição da porosidade e capacidade de adsorção em carvões ativados utilizando iodo e azul de metileno.** In: VI CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA. 2005, São Paulo.
- OGINNI, O. et al. **Effect of one-step and two-step H₃PO₄ activation on activated carbon characteristics.** Bioresource Technology Reports, ago. 2019. Elsevier BV.
- REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. **The engineering of Pt/carbon catalyst preparation.** University of Illinois, Chicago, 2004.
- SILVA, T. L. **Estudo da obtenção e aplicação de materiais adsorventes mesoporosos de resíduos de indústrias têxteis.** 2017. 114 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Departamento de Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2017.