

OBTENÇÃO DE CARVÃO ATIVADO PROVENIENTE DOS RESÍDUOS DO BENEFICIAMENTO DA MADEIRA

Jardel Ramos da Encarnação – INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E
TECNOLOGIA/UFAM
Alex Martins Ramos – INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E
TECNOLOGIA/UFAM
Francisco Emiliano Moraes Neto - INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E
TECNOLOGIA/UFAM
E-mail para contato: jr_viktor@hotmail.com

Eixo Temático: 2.1.1 Ciências Exatas e da Terra

Categoria: comunicação oral

RESUMO

Este trabalho tem por objetivo produzir carvão ativado a partir dos resíduos do beneficiamento da madeira, como um adsorvente alternativo para remoção do corante azul de metileno em soluções aquosas. Os parâmetros que testaram esse processo foram: teor de cinzas, o rendimento do carvão ativado, o diâmetro médio das partículas, análise de difração de raio-X, isoterma de adsorção e cinética de adsorção pelo modelo Langmuir. Os resultados mostraram uma capacidade máxima adsorção de 277,73 mg.g⁻¹, curvas de saturação em torno de 12 horas, o tamanho das partículas variou de 0,11 a 0,28 cm, o rendimento de cinzas do carvão foi cerca de 0,2%, a análise de DRX mostrou platôs de 15° a 30°, característicos de material amorfo. Estes resultados apontam para um carvão ativado comparável àqueles produzidos em outras pesquisas, considerando outros precursores.

Palavras-chave: Serragem. Azul de metileno. Carvão ativado.

1. INTRODUÇÃO

O carvão ativado (CA) é um material carbonáceo e poroso preparado pela carbonização e ativação de substâncias orgânicas, principalmente de origem vegetal. São utilizados extensamente para a adsorção de poluentes em fases gasosas e líquidas, como suporte para catalisadores, na purificação de vários compostos, no tratamento de efluentes (BRUM, 2008).

Atualmente podemos recorrer a diversos materiais que podem proporcionar um carvão ativado de qualidade. Entre esses materiais podemos citar: a casca de coco, sabugo de milho, (FERNANDES, 2010; LOPES *et al.*; 2013) e os resíduos madeiros

Anais da XIII Semana Nacional de Ciência e Tecnologia ICET/UFAM e IFAM
21 a 26 de outubro de 2019 – Itacoatiara/Amazonas

(COELHO *et al.*; 2008). A qualidade desses carvões reside no fato de apresentarem grandes áreas superficiais porosas, que contribui para elevadas capacidades de adsorção de substâncias indesejáveis tanto na fase líquida, quanto na fase gasosa (FERNANDES, 2010).

Na região Amazônica, o processamento de 14,2 milhões de m³ de tora resultou em 5,8 milhões de m³ de madeira serrada e 8,4 milhões de m³ de resíduos. Do total de resíduos, apenas 75% são aproveitados como carvão vegetal, geração de energia e usos diversos. Os 25% restantes não tem nenhum aproveitamento, sendo queimados ou abandonados como entulho (IMAZON, 2010).

A indústria madeireira gera uma quantidade significativa de resíduos, principalmente serragem, que são subprodutos do beneficiamento da madeira. No município de Itacoatiara, esses resíduos normalmente são lançados de maneira desordenada, provocando uma poluição física e com o passar do tempo, pela decomposição destes, acaba ocorrendo à poluição química. A partir destas observações podemos dá uma destinação adequada a esses resíduos, minimizando o impacto ambiental, tornando esse tipo resíduo em matéria prima para produção de carvão ativado. Diante da enorme quantidade de resíduos resultantes do beneficiamento da madeira no município de Itacoatiara, e sabendo da excelente capacidade de adsorção dos carvões ativados, especialmente, no tratamento de água, o presente estudo tem por objetivo sintetizar e caracterizar o carvão ativado tendo como matéria-prima tais resíduos, visando aplicação em sistemas de tratamento de água.

2. METODOLOGIA

1.1. Amostragem

As amostras de resíduos, utilizadas neste estudo foram obtidas a partir dos resíduos do beneficiamento da madeira cedida pela empresa WS Madeiras LTDA, localizada na Estrada das Indústrias no município de Itacoatiara/ AM. As coletas foram realizadas em outubro de 2018.

1.2. Preparo de Carvão Ativado (CA)

O pó de serragem foi secado a temperatura ambiente por 10 dias, posteriormente 30 g de amostras foram pesados e colocadas em cadinhos de porcelana em triplicata durante 20 minutos para carbonização á 400 °C em forno mufla de marca ZEZIMAQ.

1.3. Teor de cinzas

O teor de cinzas foi medido, deixando-se 1 g de cada amostra dentro de cadinhos de porcelana e levados ao forno mufla por 12 horas sob temperatura de 700 °C para garantir a completa queima da matéria orgânica. Após o processo de calcinação, os cadinhos foram resfriados em dessecador e o material resultante foi pesado e então calculado o teor de cinzas de cada amostra, conforme a Equação 1:

$$Z = \frac{(M_2 - M_1) \times 100}{M} \quad (1)$$

em que Z é o percentual de cinzas (%); M_2 é a massa do cadinho mais a massa das cinzas (g); M_1 é a massa do cadinho (g) e M é a massa da amostra (g).

1.4. Processo de ativação

Os carvões previamente preparados foram impregnados com $ZnCl_2$ (marca DINÂMICA, P.A.) puro na proporção de 1:1 (m/m), estes foram misturados durante 30 minutos e secos a 100 °C por 24 horas e posteriormente ativados a 500 °C por 3 horas. O resfriamento do forno mufla ocorreu de forma natural. O carvão obtido foi lavado sucessivas vezes com ácido clorídrico com concentração de 3 mols e água destilada para a retirada dos resíduos do agente ativante e desobstrução dos poros formados.

1.5. Diâmetro médio de partículas

O diâmetro médio das partículas foi analisado pelo software Image J, que usa imagem obtida de qualquer dispositivo de aquisição de imagem (por exemplo, um celular), sendo que essas imagens não podem estar desfocadas para que não ocorra erro na análise. Uma régua de 30 cm será utilizada para criação de uma escala. Usou-se também uma folha de papel A4, para dar contraste nas partículas de carvão já que as mesmas são de cor preta.

1.6. Difração de raios X

Para identificação da presença ou ausência de $ZnCl_2$, foram realizadas as análises por difração de raios X em um difratômetro modelo BRUKER D2 Phaser diffractometer (Bruker AXS, Karlsruhe, Germany), equipado com fenda de 0,06 mm, faca de 3 mm, tubo de radiação de Cu ($K\alpha = 0,15406$ nm). As análises foram realizadas em ângulo de 2θ (1,5 a 65°), utilizando um tubo de raios X, voltagem de 30,0 (kV) e corrente de 10 mA, num passo de 0,02°.

1.7. Obtenção da isoterma de adsorção

Para os ensaios de adsorção em fase líquida foi utilizado como adsorbato o corante azul de metileno (AM), de marca BIOTEC e grau de pureza P.A. Para os testes, 10 mg de carvão ativado foram colocados em contato com 10 mL de soluções de AM em várias

concentrações (10, 25, 50, 100, 250, 500 mg L⁻¹) por 24 h à temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C). A concentração restante do AM foi analisada em um espectrofotômetro de UV/visível Global Trade Technology, modelo 5200S, no comprimento de onda de 645 nm. Para determinar a capacidade máxima de adsorção de AM em carvão ativado, usou-se modelo de Langmuir, descrito pela Equação 2, que o modelo normalmente empregado nesse tipo de estudo (FOO e HAMEED, 2010).

$$q_e = \frac{K_L b C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

onde q_e é a quantidade de adsorbato na fase sólida (mg.g⁻¹), K_L é constante da isoterma de Langmuir (L.mg⁻¹), b é a capacidade de adsorção máxima, C_e é a concentração em equilíbrio de adsorbato na fase líquida (mg.L⁻¹)

1.8. Cinética de adsorção do azul de metileno (AM)

O estudo foi feito para determinar o tempo necessário para se atingir o equilíbrio de adsorção. Neste experimento, 10 mg de carvão ativado juntamente com 10 mL de solução de azul de metileno de 25 e 50 mg L⁻¹ foram mantidos em contato por diferentes tempos (0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 12 e 24,0 h) e a concentração de AM restante, após a adsorção, foi determinada por espectrofotometria UV/Visível no comprimento de onda de 645 nm.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Teor de cinzas e rendimento do carvão ativado

O teor de cinzas se manteve entorno de 0,2%, conforme a Tabela 1. Isso mostra que mesmo com o tratamento térmico não houve a decomposição de cinzas em relação ao precursor e pouca formação de matéria inorgânica. Rivera-Utrilla *et al.* (2005), citam que a cinza prejudica o processo de adsorção, já que elas modificam a interação do substrato sólido adsorvedor e a espécie que será adsorvida. Ramos (2009), também concorda que o aparecimento de cinzas bloqueia os poros do carvão, isso ocorre por ser de caráter hidrofílico e adsorverá principalmente água, inativando o adsorvente.

Tabela 1- Rendimentos e perdas do carvão produzido

Amostras	Serragem	Carvão ativado
	Teor de cinzas(%)	Rendimento (%)
1	0,2	32,41
2	0,1	26,31
3	0,2	29,27

Valores encontrados na literatura mostram que o teor de cinzas pode variar entre 0,2 e 9,5% (EL-HENDAWY *et al.*, 2009; WEBLEY e SUN, 2010). Esse percentual é variante devido ao material que se escolhe para a produção de carvão. Comparando os resultados encontrados na literatura com os obtidos nesse trabalho, nota-se excelentes resultados, além de demonstrar que a rota sintética para produção do desse carvão é eficiente, no sentido que produziu baixo teor de cinza.

O rendimento obtido na etapa de carbonização variou de 26,31 a 32,41%, conforme a Tabela 1. Pinto *et al.*, (2013) utilizando como material precursor o caroço de buriti, teve um rendimento de carvão ativado de 22%. Nabais *et al.*, (2008) utilizando como precursor o endocarpo de café obteve rendimento de 13 a 24%. Coelho *et al.*, (2008) encontrou rendimento em torno de 25 a 35% tendo como base a madeira seca. Cruz Junior (2010) obteve rendimento de 65% para os carvões produzidos a partir da casca de cupuaçu, para ouriço da castanha foi de 61% e para o caroço de açaí foi de 42%. Estes parâmetros são de suma importância, uma vez que indica a viabilidade para a produção do carvão ativado a partir de um dado precursor. Como se pode perceber a produção de carvão ativado obtida nesta pesquisa apresenta resultados tão bons quanto aqueles obtido a partir de outras matérias-primas.

3.2 Diâmetro das partículas e difração de raio X

Foram observados que o carvão ativado produzido, possui partículas de diversos tamanhos compondo a amostra. Sendo que a maior concentração de partículas ocorre no intervalo de 0,11 a 0,28 cm. Isso pode ser explicado pelo fato de os resíduos de madeira já se encontrarem numa granulometria desejável, não passando por peneiramento, confirmando um perfil assimétrico. Considerando esse intervalo, o carvão ativado produzido pode ser classificado como carvão ativado granular (EPA, 2019).

O resultado da difração de raio X encontra-se na Figura 1, na qual o difratograma apresenta platôs na região entre 20° a 30°, 35° a 40° e 55° a 70°. Segundo Lopes *et al.*, (2013), em seu estudo sobre síntese e caracterização de carvões ativados derivados do sabugo do milho, identificou esses picos que vão de 20° a 30° como sendo platôs característicos de materiais amorfos e os outros picos com menor intensidade indicam certa cristalinidade. Observa-se ainda, a presença de picos entorno do ângulo de 26°. Este pico se deve a presença de quartzo (LOPES *et al.*, 2013). Esses resultados também indicam que não há presença de cloreto de zinco, isso significa que o carvão foi bem lavado.

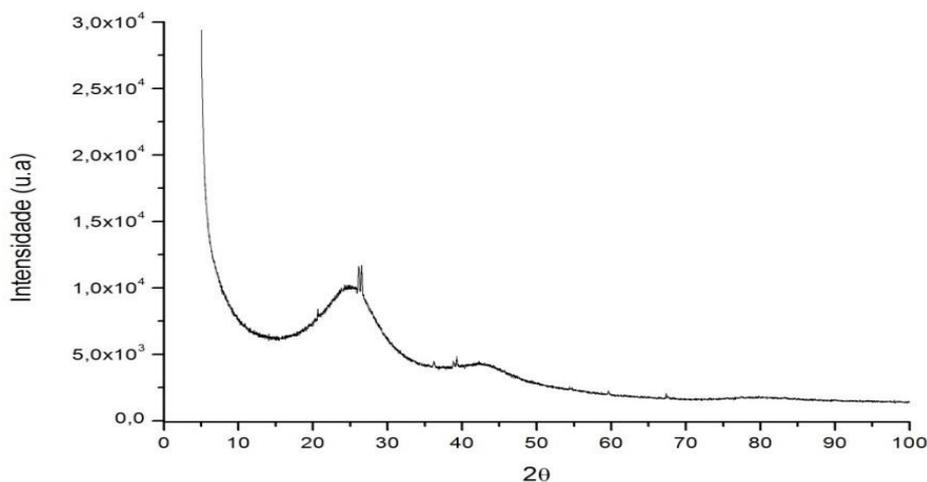


Figura 1 - Difratoograma de raio X do carvão ativado de resíduos de madeira

3.3 Isotherma de adsorção

O modelo matemático usado para inferir a capacidade de adsorção máxima do carvão ativado é dado pela Equação 2 e os resultados encontram-se na Figura 2.

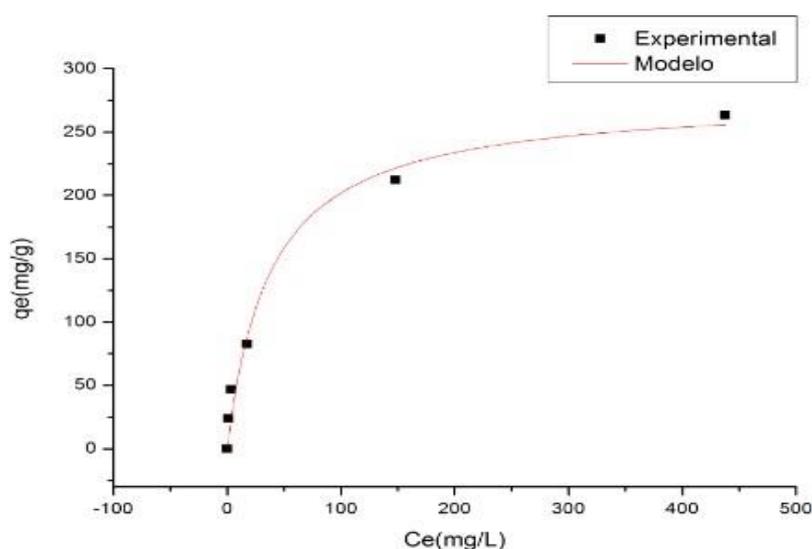


Figura 2- Isotherma de adsorção do corante AM em CA preparado a partir do beneficiamento de resíduos de madeira, 10 mg de CA em 10 mL de solução de AM a 10, 25, 50, 100, 250 e 500 mg L⁻¹, por 24 h a temperatura ambiente

A remoção do composto azul de metileno pelo CA obteve adsorção máxima de 277,73 mg.g⁻¹, sendo o valor do R²= 0,9778 , pode ser considerada elevada, quando comparada com as de outros estudos. Brum *et al.* (2008) encontraram adsorção máxima de azul de metileno de aproximadamente 188,7 mg.g⁻¹ em carvão ativado produzido a partir de resíduos do beneficiamento do café. Nobre *et al.* (2015), em seu estudo de produção de carvão ativado de resíduo madeireiro da região amazônica, encontraram

adsorção de azul de metileno acima de 350 mg.g¹. Costa (2015), estudando a produção de carvão ativado de casca de nozes, obteve máxima de adsorção de 104 mg.g¹, este ativado quimicamente com ZnCl₂. Couto *et al.*, (2012), ao utilizarem serragem de eucalipto na produção de carvão ativado, encontraram valor de adsorção de 32 mg.g⁻¹, abaixo dos encontrados neste trabalho.

A alta capacidade de adsorção obtida para o carvão ativado preparado a partir do beneficiamento de resíduos de madeira, provavelmente, pode estar associado à morfologia deste material, uma vez que materiais com estruturas altamente porosas apresentam capacidades elevadas de adsorção.

3.4 Cinética de adsorção

As Figuras 3 e 4 apresentam os resultados obtidos para a cinética de adsorção do azul de metileno (AM). Pode-se notar que há uma rápida diminuição da concentração do AM na solução nas primeiras horas. Considere-se normal este fenômeno, já que o número de sítios ativos ainda se encontra disponível. Assim que a quantidade de sítios ativos diminuir; diminuirá também a adsorção até atingir o equilíbrio (RAMOS, 2009).

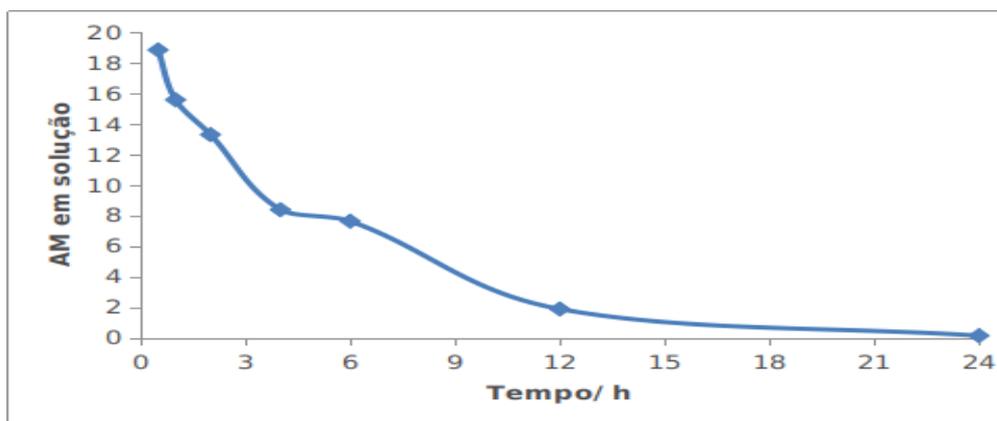


Figura 3- Cinética de adsorção de AM (25 mg/L⁻¹) em CA.

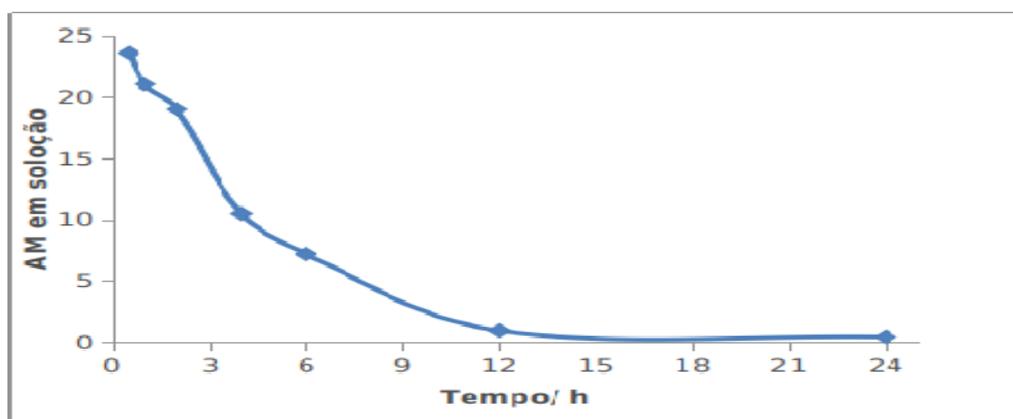


Figura 4- Cinética de adsorção AM (50 mg/L⁻¹) em CA.

Pode-se observar que nas Figuras acima, a adsorção ocorre de forma eficiente mesmo tendo um aumento nas concentrações de azul de metileno e permanecendo a massa do carvão ativado em 10 mg.g^{-1} . Isso fica evidente quando o tempo chega a 12 horas, onde se inicia o equilíbrio e o valor da concentração do corante decai substancialmente. Para todas as amostras, a velocidade de remoção de um adsorbato do seio da solução é proporcionalmente depende do número de sítios de ligação disponíveis no adsorvente (LIU *et al.*, 2011; DUAN *et al.*, 2012), ou seja, enquanto existir sítios de ligação que não foram preenchidos, ocorrerá ainda a transferência de corante para o adsorvente. Uma explicação para o equilíbrio da solução, é que quanto maior for a concentração do corante em solução ocorrerá a diminuição da adsorção, sendo que a causa para esse fenômeno é a ocorrência da saturação do carvão, isso ocorre porque a massa do adsorvente atinge um patamar que não é mais possível acumular as moléculas de corante na superfície do adsorvente.

Em decorrência desse processo, Hameed (2008), diz que haverá um aumento da resistência a transferência de massa, conhecido como repulsão eletrostática, onde as moléculas de corante já adsorvido exerceram uma repulsão, sobre aquelas que ainda se encontram em solução. Porém, vale ressaltar que o desempenho da adsorção do carvão ativado depende de suas características e das substâncias que se quer adsorver, pois, a massa molar desta, está diretamente relacionada com o tamanho dos poros do carvão ativado. Os resultados já mostrados nas figuras 3 e 4 indicam o ponto em que o carvão, com duração de 12 horas, atingiu sua saturação, atingindo desta forma chegando, o equilíbrio e também confirmando a relação do adsorvente/adsorbato.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

De acordo com os resultados obtidos o carvão ativado apresentou alta capacidade de adsorção do composto azul de metileno, mostrando que a utilização de resíduos do beneficiamento da madeira (serragem) tem um grande potencial para a produção de carvão ativado, além de serem de baixo custo. O carvão ativado produzido mostrou capacidade máxima de adsorção de $277,73 \text{ mg.g}^{-1}$. Um valor considerado alto se comparado com os de outros estudos, e este fato provavelmente se dá em decorrência dos poros desenvolvidos. Além disso, apresentou baixo teor de cinzas, rendimento razoável e tamanho de partícula que permitiu ser classificado com carvão ativado granular.

No que se refere à cinética de adsorção, o tempo em que se atinge o equilíbrio foi entorno de 12 horas, mostrando que existe uma alta afinidade entre adsorvente e o adsorbato, mesmo que esse não ocorra em um curto espaço de tempo, o processo é eficiente.

AGRADECIMENTO

Os autores agradecem ao Sr. Daniel Wagner Gomes da Silva, presidente da empresa WS Madeira LTDA por ter cedido amostras de serragem de seu processo de beneficiamento de madeira.

REFERÊNCIAS

BRUM, S. S. Preparação e caracterização de carvão ativado produzido a partir resíduos do beneficiamento do café. **Química Nova**, v. 31. v. 5, p.1048-1052, 2008.

COELHO, S. T.; GREGOTUR, C.; TACCINI, M. M.; SALES, B. B.; DALMOLIN, K. P. P.; FIGUEIREDO, N. J. V.; BARBOSA, R. M.; GRISOLI, R. P. S. Carvão vegetal aspectos Técnicos, Sociais, Ambientais e Econômicos. CEMBio. **Programa de Pós- Graduação em Energia (PPGE)** da Universidade de São Paulo (USP), 2008.

COUTO, G.M.; DESSIMONI, A. L. A.; BIANCHI, M. L.; PERÍGOLO, D. M.; TRUGILHO, P. F. Use of sawdust *Eucalyptus* sp in the preparation of activated carbons. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 36, n. 1, p. 69-77, 2012.

CRUZ JUNIOR, O.F. **Produção De Carvão Ativado A Partir De Produtos Residuais De Espécies Nativas Da Região Amazônica**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica e de Materiais) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba.

.COSTA, P. D.; FURMANSKI, L. M.; DOMINGUINI, L. Produção, Caracterização e aplicação de carvão ativado de casca de nozes para adsorção de azul de metileno. **Revista Virtual Química**, v.7, n. 3, p. 1272-1285, 2015.

DUAN, Jingmin et al. Halloysite nanotube-Fe₃O₄ composite for removal of methyl violet from aqueous solutions. **Desalination**, v. 293, p. 46-52, 2012.

EL-HENDAWY, A. A. An insight into the KOH activation mechanism through the production of microporous activated carbon for the removal of Pb²⁺ cations. **Applied Surface Science**, v. 255, p. 3723-3730, 2009.

EPA (Environmental Protection Agency). <https://iaspub.epa.gov/tdb/pages/treatment/treatmentOverview.do?treatmentProcessId=2074826383>. Acessado em: 08/09/2019.

FERNANDES, K. D. N. **Uso de carvão ativado de endocarpo de coco no tratamento de água**. 2010. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

FOO, K.Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems.

Chemical Engineering Journal, Amsterdam, v. 156, n. 1, p. 2-10, 2010.

HAMEED, B. H. Equilibrium and kinetic studies of methyl violet sorption by agricultural waste. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, p. 204-212, 2008.

IMAZON. **A atividade madeireira na Amazônia brasileira**: produção, receita e mercados. Belém: SFB, p. 20, 2010.

JUNIOR, M. A. S.; FREITAS, J. C. C.; CUNHA, A. G.; EMMERICH, F.G. Preparação e caracterização de carvão ativado quimicamente a partir da casca de arroz. **Química Nova**. v. 30, n. 7, p.1663-1668, 2007.

LIU, R.; ZHANG, B.; MEI, D.; ZHANG, H.; LIU, J. Adsorption of methyl violet from aqueous solution by halloysite nanotubes. **Desalination**, Amsterdam, v. 268, n. 1-3, p. 111-116, 2011.

LOPES, C. W.; BERTELA, F.; PERGHER, S.B.C.; FINGER, P. H.; DALLAGO, R. M.; PENHA, F. G. Síntese e caracterização de carvões ativados derivados do sabugo de milho. **Perspectiva, Erechim**. V. 37, n. 139, p. 27-35, 2013.

OLIVEIRA, P.; SILVA, W. L. L.; VIANA, R. R. **Avaliação da capacidade de adsorção do corante azul de metileno em soluções aquosas em caulinita natural e intercalada com acetato de potássio**. São Paulo: Cerâmica 59, p. 338-344, 2013.

NABAIS, J. M. V.; LAGINHAS, C. E.; CARROTT, P. J. M.; CARROTT, M. M. L. R. Production of activated carbons from almond Shell. **Fuel Processing Technology**, v. 92, p. 234-240, 2011.

NOBRE, J. R. C.; CASTRO, J. P.; MOTTA, J. P.; BIANCHI, M. L.; TRUGILHO, P. F.; BORGES, W. M. S.; MOULIN, J. C. Produção de carvão ativado de resíduo madeireiro da região Amazônica. **Sci. For. Piracicaba**, v. 43, n. 108, p. 895-906, 2015.

PINTO, M. V. D. S; SILVA, D. L. D; SARAIVA, A. C. F. Production and characterization of the activated carbon from buriti stone (*Mauritia flexuosa* L. f.) to evaluate the adsorption's process of copper (II). **Acta Amazonica**, 43(1), p. 73-80, 2013.

RAMOS, P. H.; Guerreiro, M. C. Resende, E. C. de; Golçalves, M. Produção e caracterização de carvão ativado produzido a partir do defeito preto, verde, ardido (PVA) do café. **Química Nova**, v. 32, p.1139, 2009.

RIVERA-UTRILLA, J.; et al. Bisphenol A removal from water by activated carbon. Effects of carbon characteristics and solution chemistry. **Environmental Science & Technology**, v. 39, p. 6246-6250, 2005.

WEBLEY, P.A.; SUN, Y. Preparation of activated carbons from corncob with large specific surface area by a variety of chemical activators and their application in gas storage. **Chemical Engineering Journal**, v.162, p. 883-892, 2010.