

PREPARAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DA CASCA DE MAMONA COM ÁCIDO FOSFÓRICO

Emanuelle Andrade Lino (PIBIC/CNPq/FA/UEM), André Luiz Cazetta (Coorientador), Vitor de Cinque Almeida (Orientador). E-mail: vcalmeida@uem.br.

Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Maringá, PR.

Área e subárea: Ciências Exatas e da Terra/ Química Analítica.

Palavras-chave: Biomassa; Mamona; Material Adsorvente.

RESUMO

A presente pesquisa investigou a produção de carvão ativado (CA) a partir da casca de mamona usando ácido fosfórico como ativador. O processo envolveu a carbonização das cascas seguida da ativação com H_3PO_4 . Os resultados demonstram um desenvolvimento significativo de porosidade no CA obtido, com uma área superficial BET (S_{BET}) de $774 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Adicionalmente, os resultados das caracterizações química de superfície e estabilidade térmica dos materiais indicaram que o processo de ativação foi eficiente para obter um material adsorvente eficaz para processos de adsorção de poluentes.

INTRODUÇÃO

A crescente demanda por adsorventes econômicos e eficientes para a remoção de poluentes tem levado a buscas de novos carvões ativados (CAs). Os CAs consistem no adsorvente mais amplamente utilizado no tratamento de águas residuais devido à sua elevada área de superfície e alta capacidade de adsorção (Patra *et al.*, 2019). Esses materiais, usualmente, são produzidos por ativação física, por meio da oxidação do precursor com vapor d'água, ar ou CO_2 ; ou por ativação química usando reagentes como o H_3PO_4 ; (Wong *et al.*, 2018). Para viabilizar economicamente sua produção, tem-se utilizado precursores de baixo custo e abundantes, como materiais lignocelulósicos, preferidos em relação aos carvões minerais (Jawad *et al.*, 2019). A mamona (*Ricinus communis* L.), cultivada no Brasil, destaca-se por suas diversas aplicações, devido ao seu óleo altamente viscoso e denso, que é eficiente na produção de biodiesel (Amélio, 2016). As suas cascas são um resíduo que não possui uma disposição final apropriada que são geradas em grandes quantidades quando do uso das sementes para produção de biodiesel. Assim, a conversão da casca de mamona em CA pode melhorar a eficiência na aplicação de materiais viáveis financeiramente e sustentáveis, os quais podem ser aplicados como adsorventes em processos de adsorção para remoção de poluentes,

contribuindo para a proteção ambiental e o desenvolvimento de soluções para a descontaminação de águas residuais.

MATERIAIS E MÉTODOS

O processo de preparação do carvão ativado (CA) iniciou-se com o processo de acondicionamento das mamonas que foram colhidas na região de Maringá-PR. As cascas foram separadas da semente, secas, moídas e as partículas com diâmetros entre 425 e 250 μm selecionadas para estudo. A preparação do CA envolveu impregnar o material com ácido fosfórico (H_3PO_4) na razão 1:1 ($m:v$) e, em seguida, submetê-lo a um processo de pirólise lenta em forno mufla sob atmosfera inerte de N_2 com aquecimento em três etapas: 300°C por 2 h, 500°C por 1 h, seguido de resfriamento. O CA resultante foi macerado, purificado com solução aquosa de NaOH (0,1 mol L^{-1}) e água deionizada até pH da solução de $\approx 6,5$, posteriormente o material foi seco e armazenado. As caracterizações dos materiais incluíram a análise centesimal (ASTM, 1984) do precursor, determinação das características texturais por fisissorção de N_2 a 77 K, morfologia por microscopia eletrônica de varredura (MEV), estabilidade térmica por termogravimetria (TGA) e análise dos grupos superficiais por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização do Precursor e Carvão Ativado

A análise centesimal do material precursor revela valores de 8,84, 10,11, 78,04 e 11,84 % de umidade, cinzas, material volátil e carbono fixo, respectivamente, indicando que o material é composto majoritariamente por substâncias voláteis e minerais, com uma menor proporção de carbono fixo. Esses resultados estão de acordo com os relatos por Neme *et al.* (2022) para as cascas de mamona.

O CA apresentou rendimento de 26,98%, superior ao valor de carbono fixo determinado para o precursor, que contém altos teores de celulose que apresenta baixa estabilidade térmica. O H_3PO_4 forma ligações cruzadas com celulose, de modo promover sua degradação parcial, fornecendo CAs de maior rendimento.

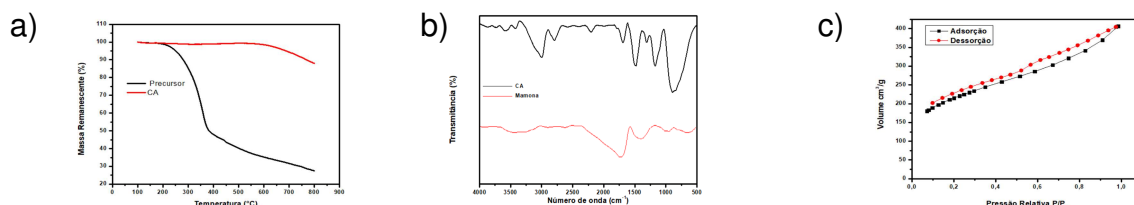


Figura 1 – Curvas de TG (a), espectros de FTIR (b) e isotermas de adsorção e dessorção de N₂ (c) para o precursor (cascas de mamona) e o CA sintetizado.

Fig. 1a apresenta as curvas de TG dos materiais, as quais, revelam uma queda brusca na massa do precursor entre 200 e 550°C que está associada à degradação da hemicelulose, celulose de sua composição (Neme *et al.*, 2022). Em contraste, o CA demonstrou uma maior resistência térmica, refletindo a presença de estruturas mais estáveis.

Os grupos químicos de superfície do CA foram caracterizados utilizando a técnica FTIR, e os espectros são mostrados na Fig. 1b. Devido a presença dos grupos –OH e N–H, a casca da mamona apresenta uma banda larga entre 3500-3250 cm⁻¹. A banda em 2400 cm⁻¹ indica o estiramento da ligação C–H alifática, enquanto a banda em 1730 cm⁻¹ indica o estiramento da ligação C=O. Para o CA, podemos observar as bandas de C=O ou C–O–C presentes em ácidos, fenóis e éteres na região entre 1600 e 1500 cm⁻¹. A banda em 1400 cm⁻¹ corresponde ao estiramento da ligação C–C em anel aromático, enquanto a banda em 1250 cm⁻¹ indica o estiramento das ligações C–O ou C–O–C em ácidos, fenóis, éteres, e a banda em 1070 cm⁻¹ ao estiramento vibracional da ligação P–O–P. A maioria das bandas do FTIR do precursor diminuem de intensidade ou são suprimidas após quando comparadas ao do CA, uma vez que os grupos funcionais com componentes voláteis são perdidos (Neme *et al.*, 2022).

A adsorção e dessorção são afetadas pelo padrão de porosidade heterogênea, onde a adsorção preenche poros menores mais rapidamente do que a dessorção pode removê-los, provocando uma histerese como analisada na Fig. 1c. Além disso, a interação química entre o nitrogênio e o CA modificado pode alterar a dinâmica dos processos, contribuindo para a diferença observada entre as curvas.

A análise de fisissorção de N₂ do CA obtido a partir da casca de mamona tratada com ácido fosfórico, revelou uma área superficial BET de 774 m² g⁻¹ e um volume total de poros de 6,286×10⁻¹ cm³ g⁻¹. Esses resultados destacam a eficiência do processo de ativação, no desenvolvimento de área superficial no CA, promovendo uma estrutura porosa altamente desenvolvida.

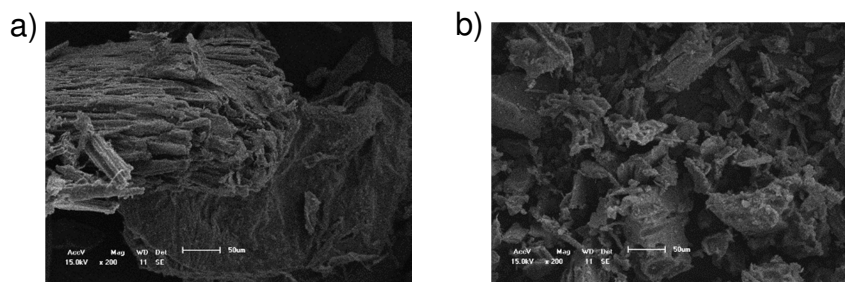


Figura 2 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) em ampliação de 200x para o precursor (cascas de mamona) (a) e o CA sintetizado (b).

As imagens de MEV mostram que a casca de mamona possui uma estrutura fibrosa e densa com poucas cavidades, enquanto o CA fragmentos e vazios entre

eles. Essa mudança morfológica, resultante do processo de ativação, aumenta significativamente a área superficial do material e suas propriedades adsorventes.

Por fim, a análise do pH de ponto de carga zero (pH_{pcz}) demonstrou que o CA possui uma predominância de grupos ácidos (com $pH \approx 4,4$). O H_3PO_4 , utilizado na ativação, introduz grupos funcionais ácidos, como grupos fosfóricos e fosfônicos, que influenciam o pH_{pcz} do carvão ativado.

CONCLUSÕES

A partir dos testes realizados, concluímos que os resultados encontrados foram positivos e estão em linha com aqueles relatados na literatura, demonstrando que a casca de mamona é uma matéria-prima eficaz e sustentável para a produção de CA, oferecendo uma alternativa econômica e ecológica para síntese de material adsorvente.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, Fundação Araucária e UEM pelo suporte e recursos.

REFERÊNCIAS

AMÉLIO, D.A. 2016. **Embrapa Soja no contexto do desenvolvimento da soja no Brasil: histórico e contribuições**. Embrapa, Brasília, DF, ed. 1, p. 73.

JAWAD, A.H., RAZUAN, R., APPATURI, J.N., WILSON, L.D. 2019. **Adsorption and mechanism study for methylene blue dye removal with carbonized watermelon (*Citrullus lanatus*) rind prepared via one-step liquid phase H_2SO_4 activation**. Surfaces and Interfaces 16, 76–84.

NEME I., GONFA G., MASI C. 2022. **Preparation and characterization of activated carbon from castor seed hull by chemical activation with H_3PO_4** . Results in Materials. V. 15, p. 100304.

PATRA, C., SHAHNAZ, T., SUBBIAH, S., NARAYANASAMY, S., 2020. **Comparative assessment of raw and acid-activated preparations of novel Pongamia pinnata shells for adsorption of hexavalent chromium from simulated wastewater**. Environmental Science and Pollution Research, v 27(13):14836-14851.

WONG, S.; NGADI, N.; INUWA, I.M.; HASSAN, O. 2018. **Recent advances in applications of activated carbon from biowaste for wastewater treatment: a short review**. Journal of Cleaner Production, v. 175, p. 361- 375.