



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO OESTE DO PARÁ – UFOPA
INSTITUTO DE ENGENHARIA E GEOCIÊNCIAS – IEG
BACHARELADO INTERDISCIPLINAR EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA**

HENRIQUE ISMAEL DE OLIVEIRA GOMES

**TRANSFORMAÇÃO DE RESÍDUOS DA AGROINDÚSTRIA EM CARVÃO
ATIVADO MICROPOROSO: CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO COMO
ADSORVENTE DE CO₂**

SANTARÉM

2020

HENRIQUE ISMAEL DE OLIVEIRA GOMES

**TRANSFORMAÇÃO DE RESÍDUOS DA AGROINDÚSTRIA EM CARVÃO
ATIVADO MICROPOROSO: CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO COMO
ADSORVENTE DE CO₂**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Bacharelado Interdisciplinar em Ciência e Tecnologia para obtenção do grau de Bacharel em Ciência e Tecnologia na Universidade Federal do Oeste do Pará, Instituto de Engenharia e Geociências.

Orientador: Bruno Apolo Miranda Figueira

SANTARÉM

2020



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DO OESTE DO PARÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO E INOVAÇÃO TECNOLÓGICA - PROPPIT
DIRETORIA DE PESQUISA
PROGRAMA INSTITUCIONAL DE BOLSAS DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

RELATÓRIO TÉCNICO-CIENTÍFICO PIBIC/IBITI

I. IDENTIFICAÇÃO

Bolsista: Henrique Ismael de Oliveira Gomes

E-mail: Henrique.Ismael26@hotmail.com

Telefone: (93) 991591463

Título do Plano de Trabalho: Transformação de Resíduos da Agroindústria em Carvão Ativado Microporoso: Caracterização e Aplicação como Adsorvente de CO₂.

Título do Projeto ao qual está vinculado o plano de trabalho: Síntese Hidrotermal de Peneiras Moleculares de Óxido de Mn a partir de Rejeitos da Antiga Barragem do Kalunga (Província Mineral De Carajás, Pará) e sua Aplicação na Remoção de Poluentes Orgânicos.

Orientador: Bruno Apolo Miranda Figueira

E-mail do orientador: brunoufopa@hotmail.com

Telefone: (91) 98038-8113

Instituto: Instituto de Engenharia e Geociências.

Bolsa: () PIBIC/UFOPA (X) PIBIC/FAPESPA () PIBIC/CNPq
() PIBITI/UFOPA () PIBITI/CNPq () PIBIC-AF/CNPq () PIBIC-AF/UFOPA
() PIBIC-AF/UFOPA – Indígena () PIBIC-AF/UFOPA - Quilombola

Vigência de atuação do bolsista: 01 de maio 2018 a 30 de abril 2019

2. INTRODUÇÃO

Carvão ativado é um tipo de material carbonáceo com alto grau de porosidade, e se destaca por conter área superficial específica elevada, ou seja, possibilita adsorção de moléculas físicas de líquidos e gases. Possui papel importante em escala industrial por manter o controle sob emissão de poluentes, ajuda no tratamento de água e de gases, por exemplo. São obtidos através da carbonização e ativação de precursores como madeira, carvão mineral e petróleo [1,2,3,4]. Além destes tradicionais precursores, algumas matérias-primas com alta concentração de carbono podem servir como material de partida, a presença de nitrogênio e oxigênio é dependente da procedência da matéria-prima utilizada.

Custo, disponibilidade, qualidade e pureza são parâmetros fundamentais que ditam a escolha de qualquer precursor para a produção de carvão ativado. Na maioria dos casos, o custo e a

disponibilidade tem o maior impacto na produção, o que direciona a busca por novos precursores. Com esta finalidade, muitas pesquisas científicas obtiveram carvão ativado usando resíduos industriais e agrícolas, que essencialmente possuem baixo valor econômico [2,4].

As propriedades físico-químicas do carvão ativado garantiram diversas aplicações, entre elas destacam-se: captura de gases (H₂, CO₂, CH₄), remoção de corantes e metais, purificação de águas, catalisador, suporte catalítico e supercapacitores. Tal superficial e presença de grupos funcionais na sua estrutura [5,6,7,8].

Biomassa são materiais biológicos derivados de plantas ou animais, os principais exemplos de biomassa destacam-se culturas florestais e agrícolas, que após sua tradicional utilização como alimento ou subsídio industrial, são gerados resíduos, que na maioria das vezes não possuem destino apropriado [7,9,10]. Esse resíduo, seja ela industrial ou agrícola, tem como constituintes predominantes lignina e celulose, e em menor quantidade encontram-se hemicelulósica, lipídios, proteínas, açúcares, amido, água, hidrocarbonetos e minerais [11]. Diante destas características, é considerada uma matéria-prima conveniente para a produção de carvão ativado de em consequência de seu baixo custo, abundância, e por ser renovável.

Assim sendo, esses resíduos foram utilizados como precursor para a produção de carvão ativado, tais como: pinhal, sabugo de milho, bagaço de cana-de-açúcar, palha de soja, casca de arroz, serragem, casca de coco, casca de noz, entre outras [1,3,12].

Dentro desse contexto, apresenta-se nesse trabalho um estudo de desenvolvimento de processos de carbonização e ativação de resíduos da agroindústria e do setor madeireiro para a obtenção de carvão ativado Microporoso.

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Investigar a viabilidade de transformação de resíduos da agroindústria e do setor madeireiro da Região Oeste do Pará em produto de valor agregado.

3.2 OBJETIVO ESPECÍFICOS

- a) Utilizar resíduos da indústria sojeira como biomassa para produção de carvão ativado;
- b) Utilizar resíduos da indústria madeireira como biomassa para produção de carvão ativado;
- c) Empregar o método de ativação física e química para obtenção do carvão ativado;
- d) Caracterização do produto final por difração de raios-X, espectroscopia de infravermelho, análise térmica (DSC) e microscopia eletrônica de varredura.

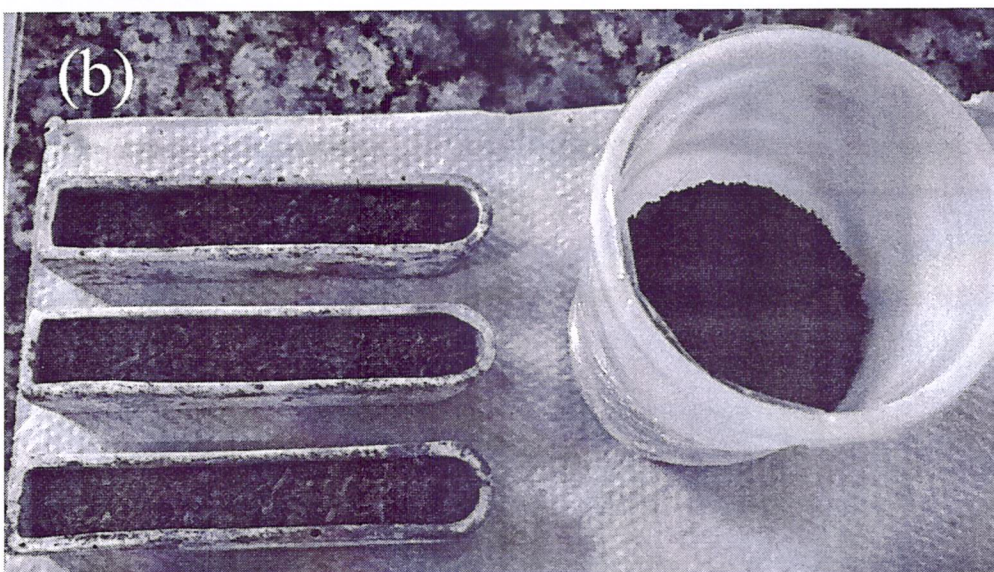
4. METODOLOGIA

4.1 COLETA DA AMOSTRA

As amostras de resíduos da agroindústria foram cedidas pela CARGIL IND LTDA em fevereiro de 2019 na cidade de Santarém. Enquanto que os resíduos do setor madeireiro foram gentilmente cedidos pelo Prof. Dr. Victor Hugo Pereira Moutinho no mesmo período. Foram disponibilizados resíduos de maçanduba e cumaru.

4.2 PREPARAÇÃO DA AMOSTRA

Após a coleta da amostra de resíduo de soja (Figura 1a), a mesma foi triturada e codificada como HE-RS. Da mesma, os resíduos de maçanduba e cumaru (Figura 1b e 1c) foram triturados e codificados como HE-RM e HE-RC.



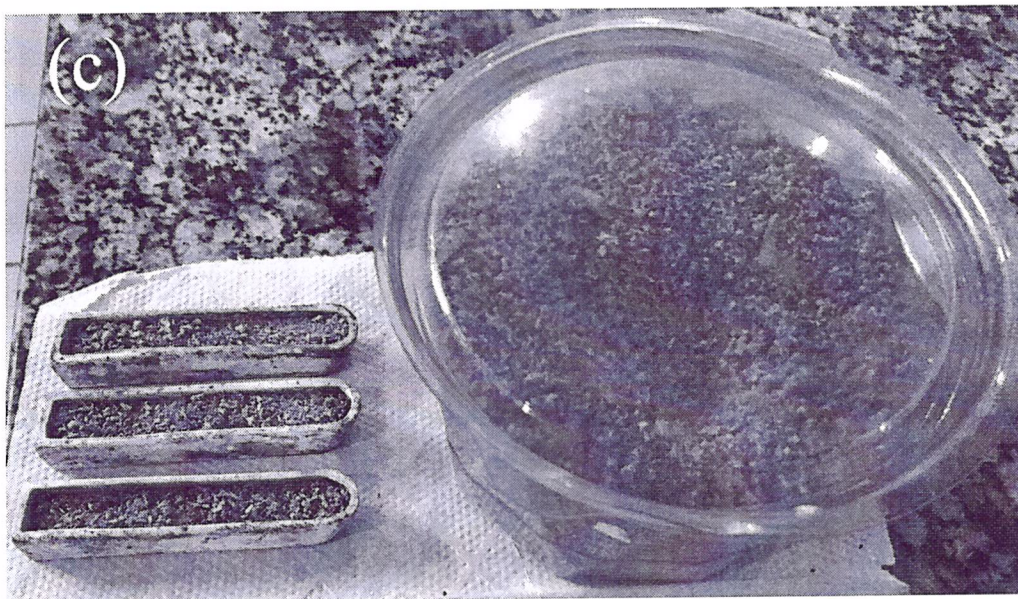


Figura 1: Imagens das amostras HE-RS (a), HE-RM (b) e HE-RC (c) em cadinhos navícula (62x12x8 mm).

Fonte: Autor.

4.3 CARBONIZAÇÃO DA BIOMASSA

4.3.1 Ativação Física

As amostras HE-RS, HE-RM e HE-RC foram inseridas em uma porta amostra de um forno tubular (Figura 2) do tipo Lindberg/Blue M (THERMO SCIENTIFIC) presente no laboratório de pesquisas e ensaios de combustíveis (LAPEC) da Universidade Federal do Amazonas, no qual, o discente Henrique Ismael estagiou em fevereiro de 2019 em colaboração com o Prof. Dr. Luiz Kleber, coordenador do (LAPEC). Foi utilizado um processo de queima da biomassa em ambiente inerte (gás nitrogênio) com rampa de aquecimento $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ por 1 h, em uma faixa de temperatura de 30 a 600°C . Este processo de carbonização se baseia na quebra das ligações entre os átomos da matéria-prima, o que resulta no aumento da quantidade de carbono e diminuição da concentração de outros átomos (H, N, O) [7].

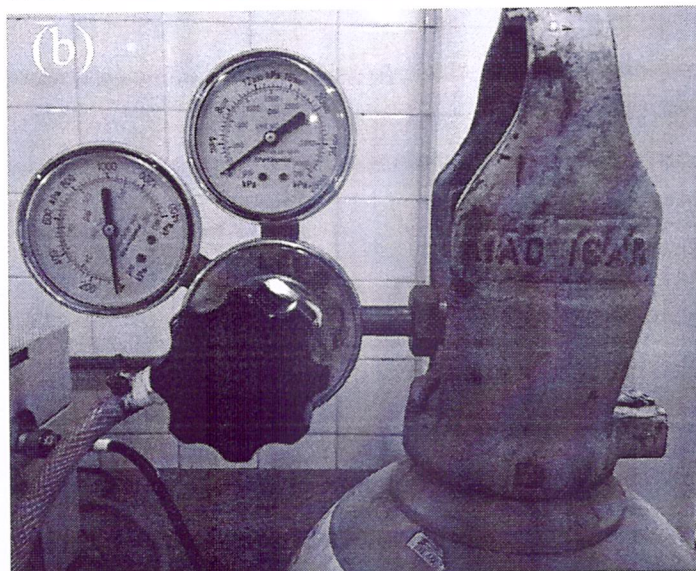


Figura 2: Imagens do (a) forno tubular; (b) controle do fluxo de gás N_2 e (c) controle da vazão do gás.

4.3.2 Ativação Química

O processo de ativação química iniciou com a adição das amostras (HE-RS, HE-RM e HE-RC) em solução de NaOH com concentração 3 mols em 250 ml de H₂O deionizada. Em seguida, as amostras foram retiradas, secadas a temperatura ambiente por 3 h e depois imersas novamente em solução de NaOH, porém em diferentes concentrações (1g/3ml, 1g/6ml e 1g/9ml). Para cada amostra de solução misturou-se 1/3 de carvão para sua ativação. Em seguida, as amostras foram colocadas a temperaturas de 850°C com rampa de aquecimento 5°C/min durante 1h, que após resfriamento foram pulverizadas e nomeadas como HE-CARS-M3, HE-CARC-M3 e HE-CARM-M3. A ativação química foi empregada para desenvolver a estrutura de poro, tendo em vista que depois da carbonização da matéria-prima os poros poderiam estar contraídos ou até mesmo bloqueados por substâncias originadas durante o processo [6,13].

Com a finalidade de remover eventuais impurezas do carvão ativado no produto final, foi realizado um procedimento de lavagem com água deionizada, secagem a temperatura ambiente por 3 h. As amostras foram codificadas como HE-CARS-M3-3X, HE-CARC-M3-3X e HE-CARM-M3-3X.

4.4 CARACTERIZAÇÃO

4.4.1 Análise térmica

A análise da calorimetria exploratória diferencial (DSC) do carvão ativado foi utilizado o equipamento Shimadzu DSC-60^a. Utiliza-se 5.720 mg do material (carvão ativado), atmosfera de fluxo de ar (50mLmin⁻¹) com temperatura inicial de 40°C a 500°C, taxa de aquecimento de 15° C min⁻¹.

4.4.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os materiais foram analisados por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), em um aparelho Digilab Excalibur, série FTS3000, com faixa de 4000 a 400 cm⁻¹, resolução de 8 cm⁻¹ e 32 scans. Amostras foram preparadas de pastilhas de KBr, aproximadamente 10mg de material e 90 mg de KBr.

4.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para os estudos de MEV, as amostras foram pulverizadas e dispersas em suportes impregnados com grafite e metalizadas com ouro. Foram realizadas varreduras em todas as lâminas para a obtenção de imagens. O instrumento utilizado foi um microscópio da marca LEO-Zeiss, 430 Vp, em condições de análise utilizando imagens secundárias obtidas a 20 KV, com distância de

trabalho de 11 mm, da Instituto Federal do Pará (IFPA).

4.2.4 Difração de Raio X

A técnica de difração de raios X (DRX) foi utilizada para identificação das fases do carvão ativado e sua estrutura. Dessa forma, foi empregado um difratômetro de bancada D2Phaser (Bruker) disponível no Laboratório de Síntese e Caracterização de Novos Materiais (LSCNM) do Instituto de Engenharia e Geociências (UFOPA). Este equipamento possui um goniômetro de varredura vertical e um tubo de cobre ($\text{CuK}\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$) de 400 W de potência, com uma geometria de Bragg-Brentano no modo contínuo, velocidade de varredura de $0,25^\circ / \text{min}$, tendo como sistema de detecção um detector rápido modelo LynxEye. A tensão foi de 30 kV e 10mA, respectivamente. A identificação das fases foi feita através do programa HighScore X'pert (Panalytical).

5. RESULTADOS OBTIDOS

5.2 – CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

Os resultados de análise térmica por DSC das amostras HE-CARS-M3-3X, HE-CARC-M3-3X e HE-CARM-M3-3X são mostrados na Figura 3. Em todas as amostras pôde-se verificar um pico endotérmico próximo a 90 °C que se refere a perda de água adsorvida na superfície do material [14]. Em seguida, um largo pico exotérmico em torno de 350 °C foi identificado nos produtos obtidos dos resíduos de maçaranduba e cumaru (HE-CARC-M3-3X e HE-CARM-M3-3X) e está relacionada a decomposição da celulose, evento que ocorreu a 360 °C no produto gerado a partir do resíduo de soja (HE-CARS-M3-3X). Acima de 400 °C, observou-se um novo evento exotérmico próximo a 450 °C nas amostras HE-CARC-M3-3X e HE-CARM-M3-3X, que para a amostra HE-CARS-M3-3X foi próximo a 500 °C. Este evento exotérmico está relacionado a policondensação, rearranjo molecular e formação da estrutura de carbono.

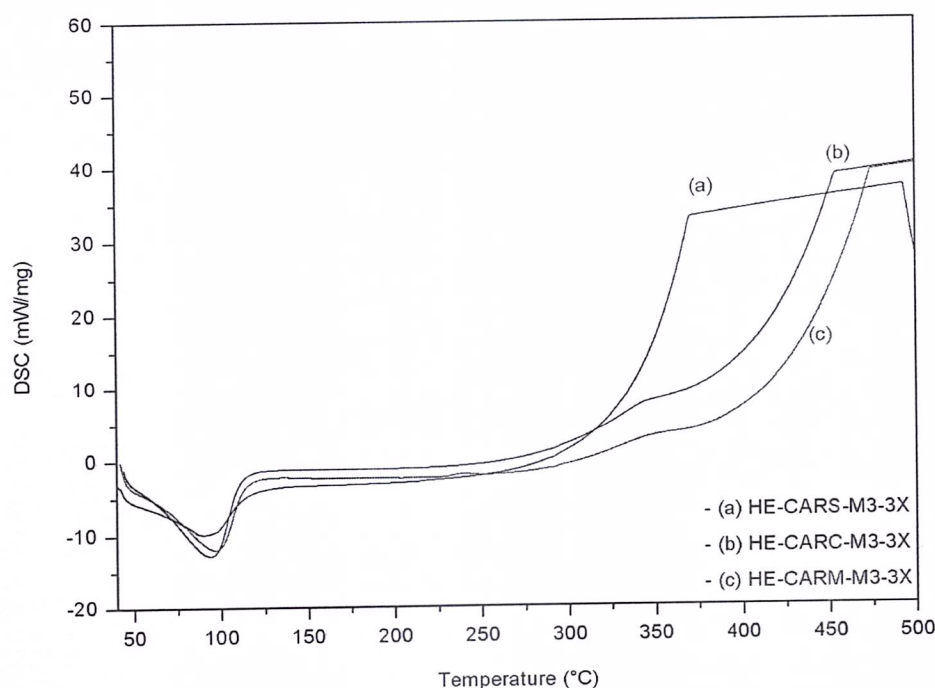


Figura 3: Análise térmica (DSC) de (a) HE-CARS-M3-3X, (b) HE-CARC-M3-3X e (c) HE-CARM-M3-3X

Fonte: Própria.

5.1 – ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Os espectros FTIR obtidos de HE-CARS-M3-3X, HE-CARC-M3-3X e HE-CARM-M3-3X são apresentados na Figura 4. Bandas em torno de 3460 e 1600 cm^{-1} foram observadas e atribuídas a estiramentos do grupo -OH típicos de moléculas de água adsorvidas na estrutura do material [15,17].

As bandas em torno de $\sim 2900\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 2812\text{ cm}^{-1}$ podem ser atribuídas a vibrações assimétricas de grupo metileno (C–H) na estrutura [14]. A banda em 1456 cm^{-1} se refere a estiramento de ligações C–H, enquanto que a 1146 cm^{-1} são característicos dos grupos carboxílicos [16]. A banda a 939 cm^{-1} representa o C–H fora do plano [16,17], enquanto que a banda em 790 cm^{-1} pode ser atribuída a estiramento C–Cl de grupos de haletos de aquilo [18]. As bandas em 557 e 442 cm^{-1} são atribuídas ao modo de flexão C–H fora do plano [16,17].

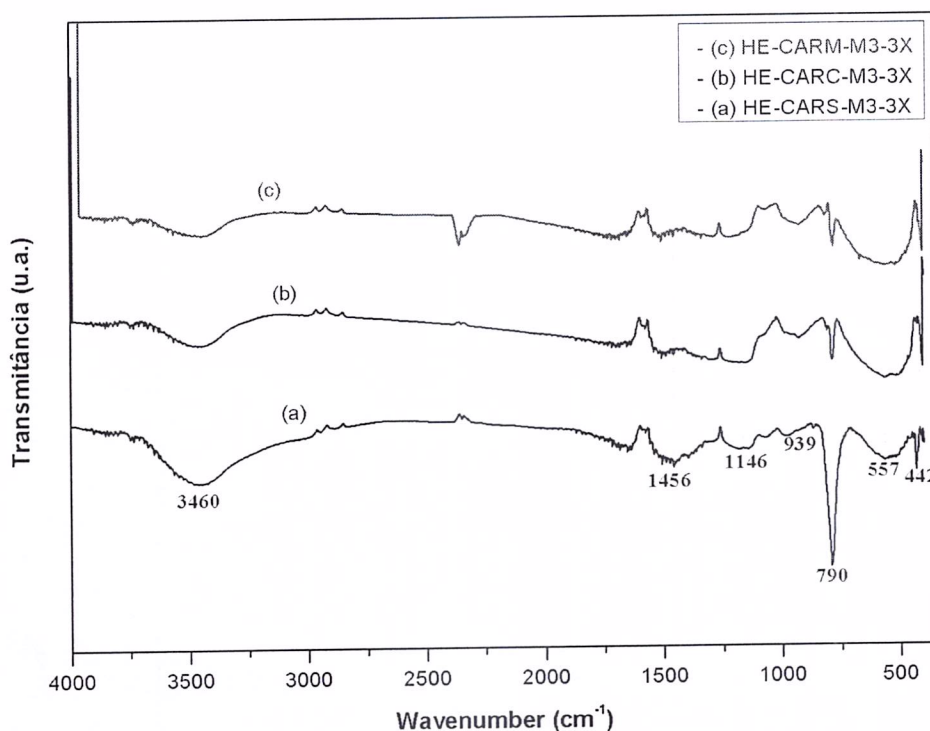


Figura 4: Espectros de infravermelhos obtidos por FTIR para as amostras de carvões ativados (a) HE-CARS-M3-3X, (b) HE-CARC-M3-3X e (c) HE-CARM-M3-3X na região $4000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$.

Fonte: Própria.

5.3 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

5.3.1 Morfologia das amostras HE-CARC-M3-3X, HE-CARM-M3-3X e HE-CARS-M3-3X

A análise de microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para investigar a morfologia física das superfícies dos carvões ativados das amostras HE-CARC-M3-3X, HE-CARM-M3-3X e HE-CARS-M3-3X que apresentam maiores concentrações.

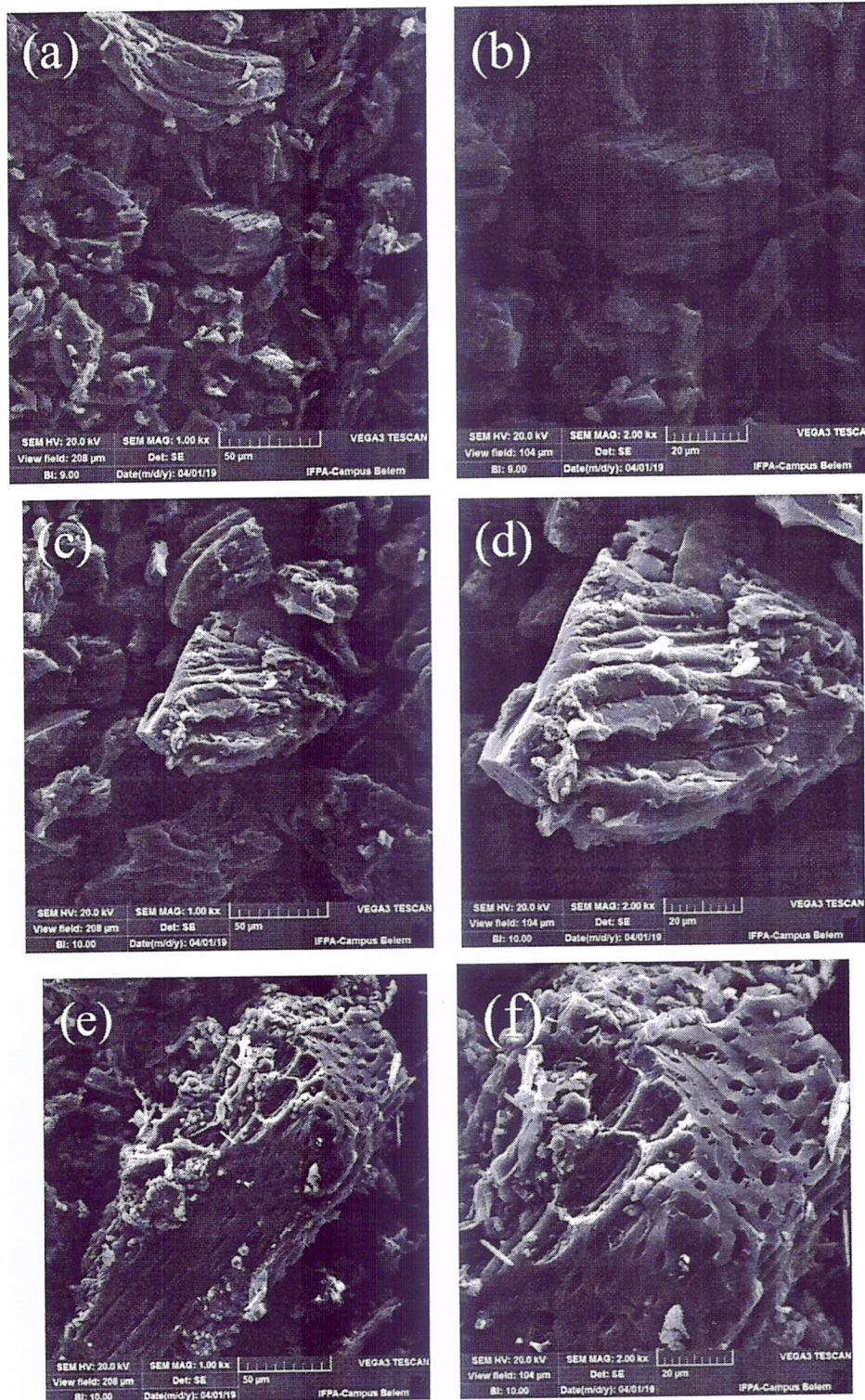


Figura 5: Fotomicrográfrica das amostras de carvões ativados HE-CARC-M3-3X com (a) varredura a 50 μm e (b) detalhamento a 20 μm , HE-CARM-M3-3X com (c) varredura a 50 μm e (d) detalhamento a 20 μm e HE-CARS-M3-3X com (e) varredura a 50 μm e (f) detalhamento a 20 μm .

Fonte: Própria.

Através da Figura 5 é possível observar a formação de estruturas porosas em todas as amostras

de carvões ativados. Entretanto a amostra HE-CARS-M3-3X (5e e 5f) apresenta a melhor formação desses poros com diâmetro variados entre 1 μm a 18 μm .

5.4 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

As amostras HE-CARS-M3, HE-CARC-M3 e HE-CARM-M3 foram também caracterizadas por difratometria de raios-X (Figura 6). Picos em 27,35; 31,69; 45,43; 56,45 $^{\circ}$ (2 theta) foram identificados e são característicos da fase NaCl (PDF-01-077-2064), revelando que essa fase surge como impureza durante o processamento de ativação física e química do da matéria prima empregada. A formação desse sal ocorre pela presença de Cl^{-1} (ânion) nos resíduos das biomassas que reagem com o Na^{+1} (cátion) do NaOH formando o NaCl.

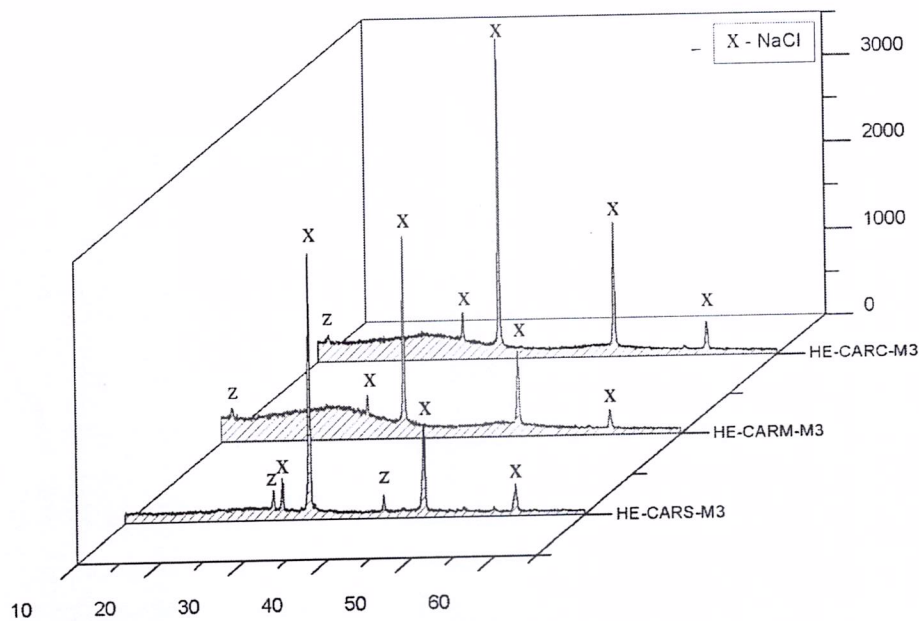


Figura 6: Padrões DRX das três principais amostras de carvão ativado antes do processo de lixiviação.
(X = NaCl, Z = picos não identificados)
Fonte: Própria.

A Figura 8 mostra os padrões DRX das amostras após procedimento de lavagem HE-CARS-M3-3X, HE-CARC-M3-3X e HE-CARM-M3-3X.

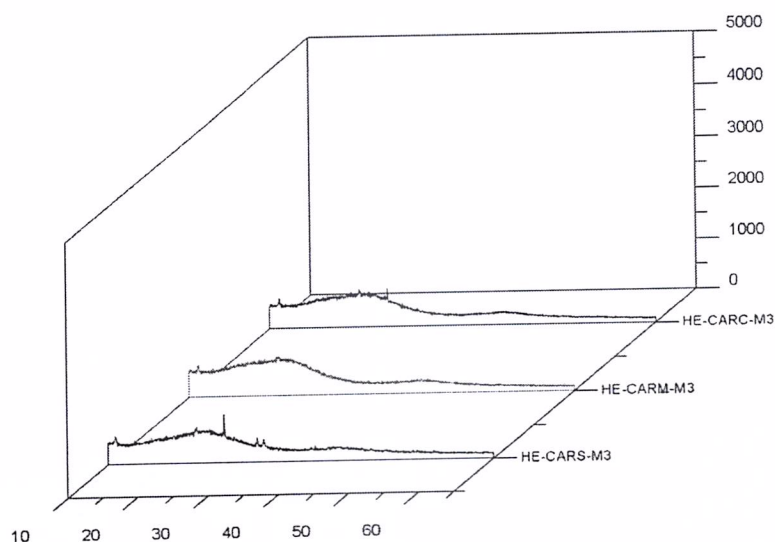


Figura 8: Padrões DRX das três principais amostras de carvões ativados após o processo de lixiviação.
Fonte: Própria.

Pode-se notar dos resultados uma intensa elevação do background entre 20-35° (2θ) nos padrões DRX que se relaciona a material amorfo rico em carbono. Os picos em torno de 10° (2θ) são diagnósticos da estrutura grafite, enquanto que o pico próximo a 24° (2θ) também confirmam a natureza amorfa dos materiais nos produtos.

6. PUBLICAÇÕES TÉCNICO-CIENTÍFICAS

Ainda não foram publicados.

7. PRINCIPAIS PROBLEMAS E DIFICULDADES PARA A REALIZAÇÃO DAS ATIVIDADES

Infelizmente o forno com ambiente inerte, essencial a produção do carvão ativado na UFOPA não funciona desde abril de 2018 e seu reparo até hoje não foi realizado por falta de recursos. Isto interferiu bastante no andamento do trabalho e no seu cronograma. Assim, o discente Henrique Ismael precisou ir até ao LAPEC (UFAM) com recursos próprios para a produção dos carvões ativados. Estava previsto os testes de adsorção de CO_2 com os materiais obtidos no LAPEC também, mas devido à ausência de edital de mobilidade externa e apoio financeiro até o momento não foi possível executar esse procedimento.

Por outro lado, vale ressaltar, que apesar das dificuldades, o estágio do docente na UFAM

foi bastante representativo pois fortaleceu a parceria entre o Laboratório de pesquisa em combustíveis desta instituição com o Laboratório de Síntese e Caracterização da UFOPA coordenado pelo prof. Bruno Figueira.

8. REFERÊNCIAS

- [1] Abdullah, M. O., I. A. W. Tan, et al. (2011). "Automobile adsorption air-conditioning system using oil palm biomass-based activated carbon: A review." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15(4): 2061-2072.
- [2] SCHETTINO, M. A. et al. Preparação e caracterização de carvão ativado quimicamente a partir da casca de arroz. *Química nova*, v. 30, n. 7, p. 1663, 2007.
- [3] Crini, G. (2006). "Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review." *Bioresource Technology* 97(9): 1061-1085.
- [4] Ahmaruzzaman, M., et al. (2008). "Characterization of liquid products from the co-cracking of ternary and quaternary mixture of petroleum vacuum residue, polypropylene, Samla coal and Calotropis Procera;" *Fuel* 87(10-11): 1967-1973.
- [5] Du, N., H. B. Park, et al. (2012). "Advances in high permeability polymeric membrane materials for CO₂ separations." *Energy & Environmental Science* 5(6): 7306-7322.
- [6] Ioannidou, O. and A. Zabaniotou (2007). "Agricultural residues as precursors for activated carbon production—A review." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 11(9): 1966-2005.
- [7] Kalyani, P. and A. Anitha (2013). "Biomass carbon & its prospects in electrochemical energy systems." *International Journal of Hydrogen Energy* 38(10): 4034-4045.
- [8] Li, L., T. Wang, et al. (2012). "A high CO₂ permselective mesoporous silica/carbon composite membrane for CO₂ separation." *Carbon* 50(14): 5186-5195.
- [9] Shonhiwa, C. (2013). "An assessment of biomass residue sustainably available for thermochemical conversion to energy in Zimbabwe." *Biomass and Bioenergy* 52(0): 131-138.
- [10] Schieber, A., F. C. Stintzing, et al. (2001). "By-products of plant food processing as a source of functional compounds — recent developments." *Trends in Food Science & Technology* 12(11): 401-413.
- [11] Sud, D., et al. (2008). "Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions." *Tecnologia Bioresource* 99(14): 6017-6027.
- [12] Mohamed, A. R., M. Mohammadi et al. (2010). "Preparation of carbon molecular sieve from lignocellulosic biomass: A review." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14(6): 1591-1599.
- [13] Górká J., A. Zawislak et al. "KOH activation of mesoporous carbons obtained by soft-templating". *Carbon* 48(8): 1159-1161.
- [14] Janković, B., Dodevski, V. et al. "Characterization analysis of raw and pyrolyzed plane tree seed

(*Platanus orientalis* L.) samples for its application in carbon capture and storage (CCS) technology”. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v.133, n.1, p.465-480, 2018.

[15] Brum, S. S. et al. “Preparation and characterization of activated carbon produced from coffee waste”. *Química nova*, v.31, n.5, p.1048, 2008.

[16] Alzaydien, A. S. “Physical, Chemical and Adsorptive Characteristics of Local Oak Sawdust Based Activated Carbons”. *Scientific Research*, v.9, n.2, p.45-56, 2016.

[17] Mohammed, D., Tanweer A. et al. “Optimization of banana trunk-activated carbon production for methylene blue-contaminated water treatment”. *Applied Water Science*, v.8, n.1, p.1-11, 2018.

[18] Kaur, H., Bansiwala, A. et al. “Effect of hydrophobicity of pharmaceuticals and personal care products for adsorption on activated carbon: Adsorption isotherms, kinetics and mechanism”. *Environmental Science and Pollution Research*, v.25, n.21, p.20473-20485, 2018.

9. ANEXOS

10. PARECER DO ORIENTADOR

Santarém, 15 de Junho de 2019.

Assinatura do orientador

Assinatura do bolsista