

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO QUIMICAMENTE A PARTIR DA CASCA DE ARROZ

Miguel A. Schettino Jr.*, Jair C. C. Freitas, Alfredo G. Cunha e Francisco G. Emmerich

Departamento de Física, Universidade Federal do Espírito Santo, 29075-910 Vitória - ES, Brasil

Ana B. Soares e Paulo R. N. Silva

Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense, 28015620 Campos dos Goytagazes - RJ, Brasil

Recebido em 6/10/06; aceito em 7/3/07; publicado na web em 29/8/07

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF CHEMICALLY ACTIVATED CARBON FROM RICE HULLS. This work consists in a study about the chemical activation of charred rice hulls using NaOH as the activation agent. The influence of the naturally-occurring silica was particularly evidenced. X-ray diffraction patterns showed the formation of sodium carbonate and silicates in the activated samples, whereas thermogravimetric curves revealed a strong reduction in the ash content of these samples after washing with water. Nitrogen adsorption data indicated a microporosity development only in the washed samples, with BET surface area values of 450 and 1380 m²/g achieved for the samples activated at 800 °C starting from the precursor with or without silica, respectively.

Keywords: activated carbons; rice hulls; chemical activation.

INTRODUÇÃO

Um grande interesse a respeito da ocorrência de silício em vegetais – em particular na casca de arroz – tem sido despertado nos últimos anos devido à possibilidade de produção de materiais de alto interesse tecnológico, como silício e sílica (SiO₂) de alta pureza, carvão de silício (SiC) e nitreto de silício (Si₃N₄), a partir da conversão térmica de precursores orgânicos naturais. A casca e a palha de arroz são matérias-primas de baixo custo, normalmente consideradas de difícil reaproveitamento devido a características negativas, como abrasividade, baixas propriedades nutritivas, resistência à degradação, grande volume ocupado e alto teor de cinzas. Dados do IBGE¹ informam que a produção anual de arroz com casca no Brasil atingiu a marca de 11,5 milhões de t em 2006, dos quais aproximadamente 2,3 milhões de t correspondem à casca de arroz. Portanto, a possibilidade de utilização desse abundante rejeito da agroindústria para a produção de materiais de interesse tecnológico é considerada promissora, tanto do ponto de vista econômico quanto ecológico, particularmente em países com grande produção de arroz, como o Brasil e a Índia²⁻⁵.

A ocorrência de silício no arroz e em outros vegetais tem sido investigada desde a década de 60, em uma tentativa de se entender a natureza química e a distribuição das espécies ricas em silício através das diversas partes da planta⁶⁻⁸. A conclusão decorrente de vários desses estudos foi que o silício ocorria na casca de arroz em uma fase amorfa hidratada, localizada principalmente na epiderme exterior e preenchendo os espaços internos na estrutura espiral das células epidérmicas^{8,9}. Mais recentemente, novos trabalhos fazendo uso de técnicas como espectroscopia por absorção no infra-vermelho (FTIR), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e microscopia eletrônica (SEM e TEM) reforçaram a sugestão de uma conexão entre grupos silicatos e compostos orgânicos (especificamente monossacarídeos) na casca de arroz^{10,11}. Com o uso de espectroscopia de alta resolução por ressonância magnética nuclear (RMN) de ¹³C e ²⁹Si no estado sólido, foram apresentadas recentemente evidências diretas da conexão entre átomos de silício e grupos orgânicos na casca de arroz e também no endocarpo de babaçu¹¹.

Dentre as aplicações já descritas, deve-se acrescentar a possibilidade de aproveitamento da casca de arroz para a manufatura de carvão ativado. A produção mundial anual de carvão ativado em 1998 girava em torno de 360.000 t/ano¹², sendo que 1/3 deste montante é proveniente da madeira. O carvão ativado é um material poroso com elevada área superficial específica (ASE), garantindo grande capacidade de adsorção física de líquidos e gases¹²⁻¹⁴. Esta propriedade é de grande importância nas indústrias, permitindo sua utilização no tratamento de água, no controle da emissão de poluentes, na purificação de gases, em armazenadores de gás, peneiras moleculares e catalisadores^{13,14}. Mais recentemente, a necessidade de novos materiais e métodos para armazenamento de gás natural para aplicações automotivas (GNV) tem estimulado a investigação sobre o uso de materiais carbonosos porosos visando tal finalidade¹⁵.

Este trabalho teve por objetivo investigar o uso da casca de arroz para produção de carvão ativado, utilizando o método de ativação química com hidróxido de sódio (NaOH) como agente ativador^{12,13,16}. Tal investigação visou ampliar o conhecimento a respeito do mecanismo de ativação química e alcançar a otimização dos parâmetros relevantes para a produção de um tipo específico de carvão ativado (ASE, distribuição da dimensão dos poros, classificação da porosidade), partindo do carvão de casca de arroz. O completo conhecimento do mecanismo de ativação química é dificultado pela vasta diversidade de composição das matérias-primas usualmente empregadas, sejam originárias de biomassa ou carvão mineral¹⁷. Trabalhos publicados^{15,17,18} mostram a viabilidade do uso de resíduos agrícolas – como casca de arroz, capim, casca de coco e outros – na produção de carvão ativado de alta qualidade, assim como várias propostas de mecanismos de ativação^{17,19-22}. Vários trabalhos recentes têm descrito o uso da casca de arroz como matéria prima para produção de carvão ativado^{23,24}, sendo obtidos resultados significativos de desenvolvimento de porosidade, o que mostra a viabilidade do uso deste rejeito agrícola para produção de um material carbonoso com ampla área superficial específica.

Neste trabalho foram preparadas duas espécies de carvão ativado a partir do carvão de casca de arroz, utilizando dois diferentes métodos de mistura do carvão com o NaOH. As amostras obtidas foram caracterizadas por termogravimetria (TG), medidas de

*e-mail: miguel@cce.ufes.br

ASE, obtenção de curvas de distribuição de poros e difratometria de raios-X. De posse destes resultados foi possível avaliar o sucesso da ativação, os aspectos estruturais do material carbonoso obtido e a interferência da sílica, presente na matéria-prima, no processo de ativação.

PARTE EXPERIMENTAL

Preparação das amostras

As amostras foram preparadas a partir da casca de arroz procedente da região rural da cidade de Castelo (ES). A casca de arroz natural foi inicialmente lavada em água corrente e seca em estufa a 105 °C por 1 h. Em seguida, a casca de arroz natural foi carbonizada a 700 °C sob atmosfera de N₂, com taxa de aquecimento de 5 °C/min e tempo de residência de 4 h, para remoção de materiais voláteis e aumento no teor de carbono. O material carbonoso assim obtido (carvão de casca de arroz) foi utilizado como ponto de partida na preparação das amostras de carvão ativado, sendo este material denominado deste ponto em diante de “precursor”. Com o objetivo de comparação do efeito da sílica sobre o resultado da ativação, foi utilizado também um precursor previamente tratado com ácido fluorídrico (HF), o que gerou um material praticamente livre de sílica, sendo este então denominado “precursor-HF”. O agente ativador utilizado para o processo de ativação química foi o hidróxido de sódio (NaOH) P.A.-A.C.S., da marca Nuclear, com dosagem mínima de 97,0% de pureza. A razão ideal entre carvão:NaOH presente na literatura para preparação de carvão ativado é de 1:3 em massa^{17,19,21,23,25,26}. Entretanto, como o precursor utilizado neste trabalho tem alto teor de sílica^{4,5,23} (aproximadamente 50% em massa, como determinado por TG – vide infra) a razão usada entre as massas de precursor e de NaOH foi de 2:3.

O processo de ativação, em geral, consistiu em misturar o agente ativador com o precursor – segundo um dos dois métodos descritos abaixo – submeter esta mistura a um tratamento térmico de ativação (TTA) sob fluxo constante de N₂, com taxa aquecimento 5 °C/min, um patamar intermediário de 400 °C por 1 h, objetivando a desidratação da mistura²³, e temperatura final de 600, 700 ou 800 °C por 1 h. A lixiviação, etapa final do procedimento, consistiu em colocar o material que sofreu o TTA em um agitador com água destilada por 20 min e, logo em seguida, filtrar o material em papel qualitativo, secando-o em estufa por 12 h a 105 °C. Nas amostras preparadas por mistura física (PMF) o precursor foi macerado diretamente com o NaOH e em seguida levado ao forno para o TTA. Para as amostras preparadas por impregnação aquosa (PIA), o precursor foi misturado com 10 mL de solução de NaOH a 7,5 M, para garantir a mesma razão de massa das amostras PMF. Após ser homogeneizada em agitador térmico a 60 °C por ~2 h, a mistura foi seca em estufa a 105 °C por 12 h, seguindo então para o TTA.

A nomenclatura das amostras preparadas fica assim definida: a primeira letra refere-se ao processo de mistura, “F” para as amostras PMF e “I” para as amostras PIA. A centena que segue informa a temperatura final de tratamento térmico de ativação e a letra “L” indica se a amostra foi lavada (lixiviada), enquanto “NL” informa que a amostra não foi lavada. As amostras preparadas com precursor livre de sílica estarão distinguidas pelas letras terminais “HF”. Foi preparada uma amostra por impregnação sem submetê-la ao TTA (nomeada de ISA), com o intuito de averiguar as possíveis reações ocorridas em temperatura ambiente entre o precursor e o agente ativador. A Tabela 1 mostra, sucintamente, a descrição da preparação das amostras aqui analisadas. A Figura 1 mostra um esquema da seqüência das etapas de preparação das amostras PMF e PIA.

Tabela 1. Descrição das amostras preparadas

| Amostras | Detalhes sobre a preparação | Temperatura de tratamento térmico (°C) |
|--------------|--|--|
| Precursor | Casca de arroz carbonizada | 700 |
| F600NL | Mistura física + | 600 |
| F700NL | tratamento térmico | 700 |
| F800NL | | 800 |
| F600L | Mistura física + | 600 |
| F700L | tratamento térmico + | 700 |
| F800L | lixiviação com água | 800 |
| I600NL | Impregnação aquosa + | 600 |
| I700NL | tratamento térmico | 700 |
| I800NL | | 800 |
| I600L | Impregnação aquosa + | 600 |
| I700L | tratamento térmico + | 700 |
| I800L | lixiviação com água | 800 |
| Precursor HF | Precursor tratado com HF para retirada de sílica | 700 |
| F800HFNL | Preparadas a partir | 800 |
| I800HFNL | do PrecursorHF seguindo os | |
| F800LHF | mesmos métodos e nomenclatura | |
| I800LHF | descritos acima | |
| ISA | Impregnação aquosa do Precursor | - |



Figura 1. Fluxograma para preparação das amostras PMF e PIA

Caracterização das amostras

Foram registradas curvas de termogravimetria (TG) utilizando-se equipamento de análise térmica Shimadzu TGA-50H, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, fluxo de 20 mL/min de O₂ comercial e temperatura final de 900 °C. A temperatura inicial de oxidação (T_{ox}) foi determinada a partir da interseção de duas tangentes em uma região da curva onde a variação de massa devida à oxidação começa a ser pronunciada, como ilustrado na Figura 2.

Os difratogramas de raios-X (DRX) foram registrados a partir de amostras em pó, à temperatura ambiente em difratômetro Rigaku Geigerflex, usando radiação Cu-Kα (λ= 1,5418 Å), com ângulo 2θ variando de 5° a 90° em passos de 0,05°. Foi empregado um monocromador de LiF e uma amostra de Si pulverizado foi utilizada como referência externa. O DRX correspondente à amostra ISA foi registrado em atmosfera de N₂, para evitar contaminação com água

ou CO_2 da atmosfera. A partir dos DRX correspondentes às amostras de carvão ativado (amostras lavadas), foi possível determinar a distância interplanar média ($d_{(002)}$) e a espessura média dos microcristalitos tipo grafite na direção perpendicular aos planos aromáticos (L_c), através das medidas do ângulo de pico e da largura à meia altura da banda correspondente à reflexão (002) da estrutura turbostrática, respectivamente. Para essas avaliações foi efetuada uma correção manual na linha de base dos DRX, sendo a seguir determinadas a posição e a largura à meia altura da banda (002). O alargamento instrumental foi avaliado a partir do difratograma correspondente a uma amostra de Si pulverizado. Com esses parâmetros foram então determinados os valores de $d_{(002)}$ e L_c , utilizando-se a lei de Bragg e a Equação de Scherrer, respectivamente²⁷⁻³⁰.

A análise da estrutura porosa foi conduzida a partir do registro de isotermas de adsorção e dessorção de N_2 a 77 K, utilizando equipamento de fisissorção/quimissorção, Quantachrome Instruments modelo Autosorb-1C. Os valores de ASE foram determinados pelo método BET. As curvas de distribuição de poros foram obtidas utilizando-se o método Dubinin-Ashtakov (DA) e o volume de microporos foi determinado pelo método Dubinin-Radushkevich (DR).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

TG das amostras e precursores

As curvas de TG (Figura 2) registradas em atmosfera oxidante (O_2) mostram o comportamento das amostras F700L, F800LHF e a amostra não lavada I700NL, comparadas com os precursores (precursor e precursor-HF) em função da temperatura. O declive de massa próximo a 100 °C em todas as curvas é decorrente da perda de umidade. O segundo declive, decorrente da oxidação da matriz carbonosa, é mais acentuado para as amostras lavadas e ocorre entre 300 e 400 °C, região de temperatura inferior à temperatura de oxidação da matriz carbonosa dos precursores. A amostra I700NL, que não pode ser considerada ativada por não ter sido lavada e, portanto, possui seus poros ocupados pelos subprodutos do processo de ativação (Na_2CO_3 , Na_2SiO_3 , $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e outros, como será discutido mais adian-

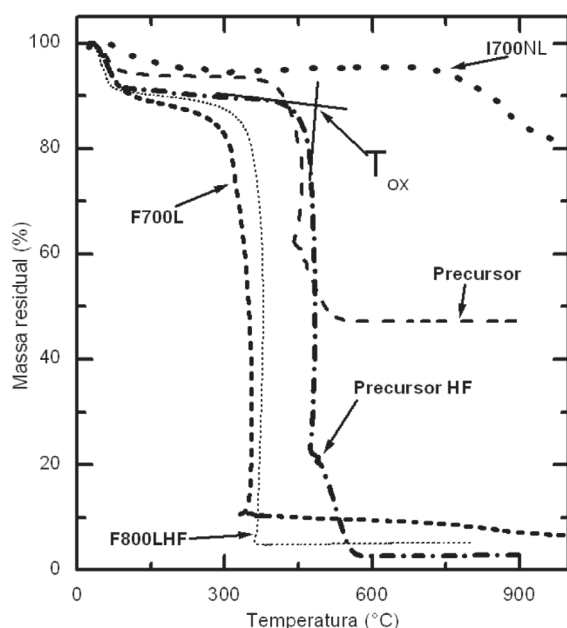


Figura 2. Curvas de TG para algumas amostras representativas: precursor, precursor-HF, I700NL, F700L, F800L. O ponto T_{ox} ilustra como foi determinada a temperatura de oxidação das amostras

te), apresenta uma resistência à oxidação, restando mais de 80% de massa residual até 1000 °C. Nesta amostra ocorre apenas uma pequena variação da massa, em torno de 800 °C, que pode ser associada à decomposição do composto Na_2CO_3 .

Na Tabela 2 são apresentados os parâmetros obtidos através de TG para todas as amostras ativadas e precursores, além da amostra I700NL. As temperaturas de oxidação mais reduzidas ocorrem para as amostras ativadas e lavadas, o que pode ser entendido pela maior porosidade que apresentam, facilitando, portanto, o acesso do oxigênio à matriz carbonosa. Esta estreita correlação entre o desenvolvimento da área superficial e o aumento da reatividade com o oxigênio já foi observada para diversos materiais carbonosos obtidos por ativação química^{20,29}. Dessa forma, a redução da temperatura de oxidação nas amostras ativadas (e lavadas) constitui um indicativo do sucesso do processo de ativação.

O parâmetro R650 mostrado na Tabela 2 fornece a fração em massa de resíduo obtida nas curvas de TG a 650 °C, que corresponde a um patamar após a oxidação no caso dos precursores e das amostras ativadas e lavadas; este parâmetro constitui, portanto, uma medida do teor de cinzas nessas amostras. É interessante observar que, enquanto o resíduo obtido após oxidação do precursor é igual a 47%, o resíduo correspondente ao precursor-HF é menor que 5%. O maior teor de cinzas no precursor, quando comparado ao precursor-HF, é uma evidência da eficácia do tratamento ácido na remoção, quase total, da sílica amorfa presente na matriz carbonosa do precursor.

Com relação às amostras ativadas e lavadas, a redução no teor de cinzas em comparação com o precursor é decorrente, no processo de ativação, das reações entre o agente ativador (NaOH) e a sílica, levando à remoção (pelo menos parcial) desta da estrutura do carvão ativado. Como consequência, uma parte do NaOH inicialmente misturada ao carvão é consumida nessas reações com a sílica, o que reduz a eficiência do processo de ativação. Ainda na Tabela 2, comparando particularmente o teor de cinzas da amostra F800LHF (que foi produzida a partir do precursor HF) com o teor de cinzas do precursor HF é possível inferir sobre a retenção de Na residual nas amostras ativadas e lavadas com água, assunto que será abordado mais adiante.

Tabela 2. Parâmetros obtidos através da TG (em atmosfera oxidante), para amostras ativadas e precursores: R650= Resíduo obtido a 650 °C. T_{ox} = Temperatura de início da oxidação

| Amostras | R650 (%) | T_{ox} (°C) |
|-------------|----------|---------------|
| PrecursorHF | 3 | 471 |
| Precursor | 47 | 420 |
| F600L | 7 | 320 |
| F700L | 10 | 300 |
| F800L | 10 | 320 |
| I600L | 7 | 320 |
| I700L | 10 | 310 |
| I800L | 6 | 380 |
| I700NL | 95 | - |
| F800LHF | 5 | 340 |

Difração de raios-X

Amostras ativadas e não lavadas

Através da disposição dos picos encontrados nos difratogramas de raios-X das amostras ativadas e não lavadas é possível identificar os compostos formados em decorrência das reações químicas

ocorridas no processo de ativação. Estudos anteriores^{17-19,31,32} afirmam que a ativação do material carbonoso leva à formação de Na_2CO_3 . Logo, a presença deste composto nas amostras PIA e PMF não lavadas, verificada nos DRX mostrados na Figura 3, é um importante indicativo do sucesso do processo de ativação. Os compostos $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e Na_2SiO_3 , identificados no DRX, são decorrentes da reação entre o agente ativador (NaOH) e a sílica naturalmente presente na casca de arroz^{23,33}. Pode ser observado que para as amostras preparadas a partir do precursor previamente tratado com HF há apenas formação de Na_2CO_3 , sem a presença de picos característicos de compostos contendo silício. Ainda é passível de observação a influência do processo de mistura sobre os produtos finais. A presença destacada de $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, nas amostras preparadas por mistura física com precursor rico em sílica, pode ser conseqüência da não secagem prévia das amostras, após a maceração e antes do tratamento térmico, em contraste com as amostras preparadas por impregnação.

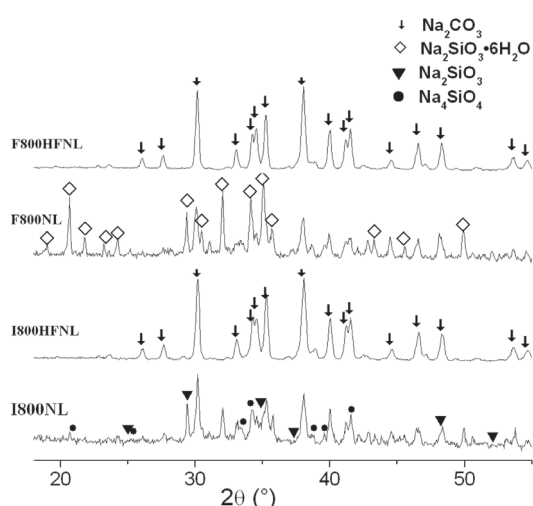


Figura 3. Comparação dos DRX correspondentes às amostras preparadas segundo cada processo de mistura (PMF e PIA), partindo do precursor rico em sílica ou do precursor-HF

Na Figura 4 é mostrado DRX da amostra ISA (amostra impregnada com NaOH mas não submetida a tratamento térmico), que indica a formação de silicato de sódio nestas condições, proveniente da reação da sílica presente no precursor com o NaOH à temperatura ambiente. Isto explica o baixo teor de cinzas nas amostras ativadas e lavadas (Tabela 2), visto que o Na_2SiO_3 é solúvel em água. Além disso, o fato de uma parte do NaOH ter reagido com a sílica implica que a razão efetiva carvão:NaOH fica bastante diferente do valor 1:3, considerado ideal. Os indícios de carbonato de sódio no DRX mostrado na Figura 4 provavelmente resultam da reação do NaOH com a atmosfera. Notar ainda que, comparando a Figura 3 e a Figura 4, com o aumento da temperatura de ativação ocorre uma pronunciada redução da intensidade dos picos característicos do Na_2SiO_3 , sugerindo seu consumo pela reação deste com o Na_2CO_3 , levando à formação de novos produtos que, provavelmente, estão distribuídos desordenadamente na matriz carbonosa. Estas informações concordam com as medidas de RMN de ^{29}Si ^{34,35} realizadas, sugerindo que para temperaturas elevadas ocorre a decomposição do Na_2SiO_3 .

Amostras ativadas e lavadas

Na Figura 5 são mostrados os DRX para as amostras PMF, ativadas e lavadas, juntamente com o DRX do precursor (os DRX correspon-

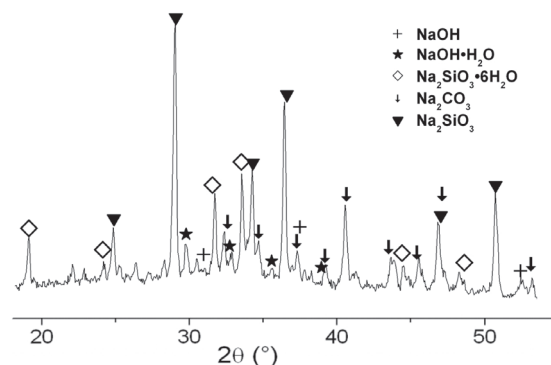


Figura 4. DRX da amostra preparada por impregnação e não submetida ao tratamento térmico de ativação (ISA)

dentes à série PIA, não mostrados, são similares). O primeiro aspecto a ser abordado é a ausência de compostos cristalinos quando comparados com os difratogramas correspondentes às amostras não lavadas (Figura 3). Este fato é importante para comprovar que a lixiviação, efetuada após o tratamento térmico, foi eficiente para retirada dos resíduos cristalinos da ativação, proporcionando a desobstrução dos poros. Entretanto, a presença de Na residual em ambiente químico desordenado na estrutura das amostras ativadas e lavadas com água foi verificada através de medidas de RMN de ^{23}Na ^{34,35}.

Ainda na Figura 5, são observadas bandas características da estrutura turbostrática dos microcristalitos tipo grafite, representados por picos bem alargados correspondendo a reflexões tridimensionais (00l) com l par e bidimensionais (hk)³⁶. A análise dos parâmetros estruturais obtidos a partir desses difratogramas e mostrados na Tabela 3, indica que com a ativação ocorreu um deslocamento do máximo de difração correspondente à reflexão (002) para posições angulares menores em comparação com o precursor, simultaneamente ao alargamento deste mesmo máximo. Este deslocamento é indicação clara de um aumento na distância interplanar (d_{002}) entre os planos aromáticos, demonstrando existir uma relação entre d_{002} e a elevação da temperatura de ativação. O alargamento da banda (002), por sua vez, demonstra um decréscimo no parâmetro L_c na comparação entre as amostras ativadas e o precursor^{37,38}. Na Tabela 2 as amostras ativadas apresentam maior $d_{(002)}$ e uma redução no L_c quando comparadas com o precursor. De posse destas informações, o desenvolvimento de porosidade nas amostras ativadas pode ser relacionado à adequada fração de empacotamento dos microcristalitos, como descrito por Lillo-Ródenas *et al.*³⁹. Ademais, os valores de $d_{(002)}$ e de L_c para as duas séries de amostras mostram boa concordância com os resultados de Takagi *et al.*²⁹ e Yoshizawa *et al.*^{37,38}, que obtiveram valores de mesma ordem para a produção de carvão ativado.

Tabela 3. Parâmetros estruturais obtidos a partir dos DRX das amostras ativadas e lavadas: distância interplanar média dos microcristalitos tipo grafite ($d_{(002)}$) e espessura dos microcristalitos na direção perpendicular aos planos aromáticos (L_c)

| Amostras | $d_{(002)}$ (Å) | L_c (Å) |
|-----------|--------------------|--------------|
| Precursor | 4,0 | 10,4 |
| F600L | 4,7 | 9,3 |
| F700L | 4,7 | 7,3 |
| F800L | 4,6 | 7,4 |
| I600L | 4,6 | 6,8 |
| I700L | 4,8 | 7,9 |
| I800L | 4,6 | 7,9 |

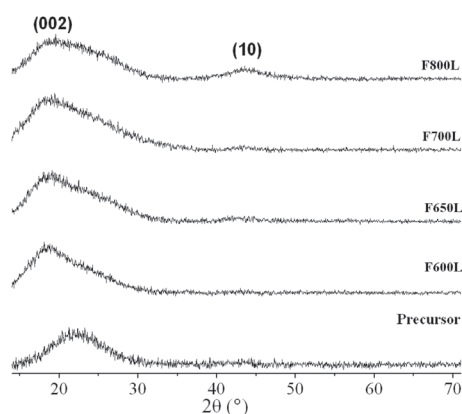


Figura 5. DRX da série de amostras PMF lavadas e do precursor

Análise da estrutura porosa

A Figura 6 mostra as isotermas de adsorção de N_2 a 77 K para duas amostras PMF, uma proveniente do precursor rico em sílica e outra preparada a partir do precursor-HF (F800L e F800LHF, respectivamente). Estas isotermas, segundo a classificação da IUPAC⁴⁰, assemelham-se às do tipo IV e representam sólidos porosos com mistura de micro e mesoporos. Os ciclos de histerese observados em ambas as isotermas estão relacionados com o mecanismo de condensação de N_2 nos mesoporos. Tais ciclos têm o aspecto H4, conforme a classificação da IUPAC⁴⁰, sendo associados a poros com formatos de cunhas, cones e/ou placas paralelas e capilares cilíndricos abertos em ambas as extremidades. As demais amostras ativadas e lavadas apresentaram isotermas de adsorção de N_2 similares às mostradas na Figura 6.

Observa-se ainda na Figura 6 que para baixos valores de pressão relativa ($P/P_0 \cong 0,1$) o volume de N_2 adsorvido pela amostra preparada a partir do precursor-HF, F800LHF, é aproximadamente $400 \text{ cm}^3/\text{g}$, enquanto para a amostra F800L é de apenas $130 \text{ cm}^3/\text{g}$. Este aumento abrupto de volume adsorvido a baixa pressão relativa é ocasionado pelo maior desenvolvimento de microporos (diâmetros $< 20 \text{ \AA}$), refletido pela maior ASE da amostra F800LHF. Para o extremo oposto, $P/P_0 \cong 1,0$, o volume de gás adsorvido também é maior para a amostra F800LHF e está relacionado à capacidade máxima de adsorção total de gás pelo sólido, comprovando o maior desenvolvimento de porosidade nesta amostra.

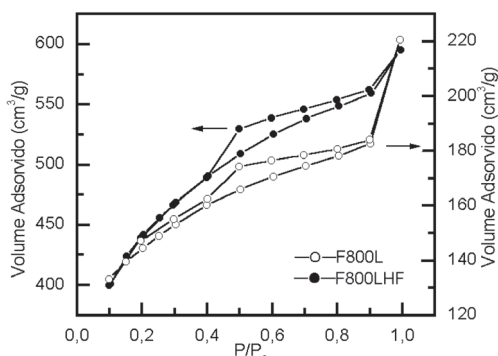


Figura 6. Isotermas de adsorção-desorção de N_2 a 77 K. Comparação entre a amostra preparada a partir do precursor rico em sílica (F800L) e a amostra preparada a partir do precursor-HF (F800LHF)

Os resultados de análise da estrutura porosa das amostras ativadas em comparação com o precursor, mostrados na Tabela 4, indicam que o processo de ativação levou de fato ao aumento da porosidade das amostras ativadas e lavadas, com um comportamento crescente da ASE com a elevação da temperatura de tratamento térmico. É possível notar que para as amostras previamente tratadas com HF os valo-

res de ASE e de volume de microporos são notavelmente elevados. Tal aspecto está relacionado, como mencionado antes, à presença natural de silício na forma de sílica amorfa no precursor proveniente da casca de arroz, a qual apresenta grande reatividade com o NaOH, já que forma silicato (Na_2SiO_3) mesmo à temperatura ambiente, como discutido anteriormente (Figura 4). Desta forma, a presença de SiO_2 no precursor em grandes quantidades contribui para o consumo de NaOH, reduzindo drasticamente o teor do agente ativador que reagirá com o carvão no processo de ativação. Por consequência, a razão efetiva entre carvão:agente ativador fica desviada do seu valor considerado ideal (1:3)^{18,23,25}. Isto fica claro com a constatação de que as amostras preparadas a partir do precursor previamente tratado com HF são as que apresentam maior desenvolvimento de porosidade, o que está associado à maior quantidade de NaOH disponível para o processo de ativação. Também deve ser mencionado o fato de que o próprio tratamento ácido com HF efetuado no precursor leva a um desenvolvimento parcial de porosidade, associado à remoção de compostos de silício da matriz carbonosa⁴¹. Assim, estes dois aspectos contribuem para tornar o processo de ativação particularmente eficiente para as amostras preparadas a partir do precursor previamente tratado com HF.

A Figura 7 apresenta as curvas de distribuição de tamanho de poros correspondentes a quatro amostras representativas do conjunto aqui analisado: o precursor, as amostras ativadas em 700 e 800 °C partindo do precursor (rico em sílica) e a amostra ativada em 800 °C partindo do precursor-HF. Pode-se observar, na Figura 7 e também a partir dos valores de tamanho médio de poros mostrados na Tabela 4, que houve um alargamento dos microporos, já presentes no precursor, em conjunção com o desenvolvimento de microporos em consequência do processo de ativação química, contribuindo para o aumento do volume de microporos mostrado na Tabela 4. Em todas as amostras ativadas e lavadas o tamanho médio de poros ficou na faixa de 15-17 Å, caracterizando os materiais ativados como essencialmente microporosos.

Tabela 4. Parâmetros obtidos pela análise da estrutura porosa de algumas amostras representativas: área superficial específica (ASE), tamanho médio dos poros e volume de microporos

| Amostras | ASE (m^2/g) | Tamanho médio dos poros (\AA) | Volume de microporos (cm^3/g) |
|-------------|-------------------------------|--|---|
| Precursor | 62 | 10,6 | 0,03 |
| PrecursorHF | 530 | 16,8 | 0,29 |
| F800L | 450 | 15,6 | 0,24 |
| F800LHF | 1380 | 16,0 | 0,76 |

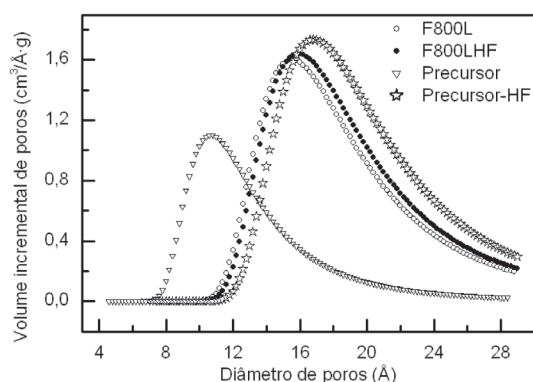


Figura 7. Curvas de distribuição de tamanho de poros para algumas amostras representativas: Precursor, Precursor-HF, F800L, F800LHF

CONCLUSÕES

A produção de carvão ativado com características microporosas a partir da casca de arroz foi demonstrada, utilizando-se uma técnica de ativação química com NaOH, partindo da casca de arroz previamente carbonizada. Além disso, foi possível vislumbrar um pequeno avanço no entendimento do processo de ativação química, com destaque para alguns aspectos aqui relatados: a formação de Na_2CO_3 constituiu um indicativo da efetivação do processo de ativação por NaOH; além desse composto, foi possível identificar a formação de silicatos de sódio, por meio de difração de raios-X. Constatou-se que a formação de silicatos a partir da reação do NaOH com a sílica, presente naturalmente na casca de arroz, compromete a obtenção de valores satisfatórios de ASE, sendo portanto recomendada a desmineralização prévia do precursor. O processo de lixiviação com água mostrou-se eficaz para retirada do resíduo da ativação, desobstruindo os poros e levando à obtenção de materiais com alta ASE; as soluções derivadas da lixiviação podem ser reaproveitadas para a recuperação de carbonatos e silicatos. Apesar da eficiência da lixiviação, foi verificada a presença de Na na estrutura das amostras ativadas e lavadas, o que é um importante aspecto com vistas a possíveis aplicações dos materiais ativados em processos de catálise. Finalmente, o uso de um precursor previamente tratado com HF para retirada de sílica possibilitou a preparação de materiais com elevado desenvolvimento de porosidade (altos valores de ASE e de volume de microporos).

AGRADECIMENTOS

Ao apoio financeiro das agências CNPq, CAPES, FINEP e FAPESP e aos pesquisadores, Dr. L. C. Machado e Dr. H. C. de Jesus, e ao técnico A. A. L. Marins pelo apoio instrumental para o desenvolvimento deste trabalho.

REFERÊNCIAS

1. http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/lspa/lspa1_2200608.shtm, acessada em Janeiro 2007.
2. Harima, E.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 1997.
3. Real, C.; Alcalá, M. D.; Criado, J. M.; *J. Am. Ceram. Soc.* **1996**, *79*, 2012.
4. Sun, L.; Gong, K.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40*, 5861.
5. Della, V. P.; Kühn, I.; Hotza, D.; *Quim. Nova* **2001**, *24*, 778.
6. Liu, S. L.; Ho, C. H.; *J. Chin. Chem. Soc.* **1960**, *6*, 141.
7. Yoshida, S.; Ohnishi, Y.; Ditagishi, K.; *Soil Sci. Plant Nutr.* **1962**, *8*, 36.
8. Lanning, F. C.; *J. Agric. Food Chem.* **1963**, *11*, 435.
9. Sharma, N. K.; Williams, S.; Zangvil, A.; *J. Am. Ceram. Soc.* **1984**, *67*, 715.
10. Patel, M.; Karera, A.; Prasanna, P.; *J. Mater. Sci.* **1987**, *22*, 2457.
11. Freitas, J. C. C.; Emmerich, F. G.; Bonagamba, T. J.; *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 711.
12. Bansal, R. C.; Donnet, J. B.; Stoeckli, F.; *Active carbon*, Marcel Decker: New York, 1998.
13. Manocha, S. M.; *Sadhana* **2003**, *28*, 335.
14. Patrick, J. W.; *Porosity in carbons: Characterization and applications*, John Wiley & Sons: New York, 1995.
15. Lozano-Castelló, D.; Alcaniz-Monge, J.; de la Casa-Lillo, M. A.; Cazorla-Amorós, D.; Linares-Solano, A.; *Fuel* **2002**, *81*, 1777.
16. Karera, A.; Nargis, S.; Patel, S.; Pate, M.; *J. Sci. Ind. Res.* **1986**, *45*, 441.
17. Lillo-Ródenas, M. A.; Cazorla-Amorós, D.; Linares-Solano, A.; *Carbon* **2003**, *41*, 267.
18. Lillo-Ródenas, M. A.; Lozano-Castelló, D.; Cazorla-Amorós, D.; Linares-Solano, A.; *Carbon* **2001**, *39*, 751.
19. Díaz-Terán, J.; Nevskaja, D. M.; Fierro, J. L. G.; López-Peinado, A. J.; Jerez, A.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, *60*, 173.
20. Lillo-Ródenas, M. A.; Juan-Juan, J.; Cazorla-Amorós, D.; Linares-Solano, A.; *Carbon* **2004**, *42*, 1371.
21. Hu, Z.; Vansant, E. F.; *Microporous Mesoporous Mater.* **1995**, *3*, 603.
22. Ehrburger, P.; Addoun, A.; Addoun, F.; Donet, J. B.; *Fuel* **1986**, *65*, 1447.
23. Guo, Y.; Yang, S.; Yu, K.; Jingzhe, Z.; Wang, Z.; Xu, H.; *Mater. Chem. Phys.* **2002**, *74*, 320.
24. Oh, G. H.; Park, C. R.; *Fuel* **2002**, *81*, 327.
25. Díaz-Terán, J.; Nevskaja, D. M.; López-Peinado, A. J.; Jerez, A.; *Colloids Surf.* **2001**, *167*, 187.
26. Ahmedna, M.; Marshall, W. E.; Rao, R. M.; *Bioresour. Technol.* **2000**, *71*, 113.
27. Iwashita, N.; Parck, C. R.; Fujimoto, H.; Shiraiishi, M.; Inagaki, M.; *Carbon* **2004**, *42*, 701.
28. Klug, H. P.; Alexandre, L. E.; *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*, 2nd ed., John Wiley & Sons: New York, 1996.
29. Takagi, H.; Maruyama, K.; Yoshizawa, N.; Yamada, Y.; Sato, Y.; *Fuel* **2004**, *83*, 2427.
30. Marsh, H.; *Introduction to carbon science*. Butterworth & Co. Ltd: Borough Green, 1989.
31. Yamashita, Y.; Ouchi, K.; *Carbon* **1982**, *20*, 55.
32. Lozano-Castelló, D.; Lillo-Ródenas, M. A.; Cazorla-Amorós, D.; Linares-Solano, A.; *Carbon* **2001**, *39*, 741.
33. Jiang, W.; Nadeau, G.; Zaghbi, K.; Kinoshita, K.; *Thermochim. Acta* **2000**, *351*, 85.
34. Freitas, J. C. C.; Schettino Jr., M. A.; Cunha, A. G.; Emmerich, F. G.; Bloise, A. C.; de Azevedo, E. R.; Bonagamba, T. J.; *Carbon* **2007**, *45*, 1097.
35. Schettino Jr. M.A.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Espírito Santo, Brasil, 2004.
36. Franklin, R. E.; *Proc. Roy. Soc.* **1951**, *209A*, 196.
37. Yoshizawa, N.; Maruyama, K.; Yamada, Y.; Zielinska-Blajet, M.; *Fuel* **2000**, *79*, 1461.
38. Yoshizawa, N.; Maruyama, K.; Yamada, Y.; Ishikawa, E.; Kobayashi, M.; Toda, Y.; Shiraiishi, M.; *Fuel* **2002**, *81*, 1717.
39. Lillo-Ródenas, M. A.; Cazorla-Amorós, D.; Linares-Solano, A.; Béguin, F.; Clinard, C.; Rouzaud, J. N.; *Carbon* **2004**, *42*, 1305.
40. Martínez, J. M. M.; *Adsorción física de gases y vapores por carbones*, Universidade de Alicante: Alicante, 1988.
41. Yun, C. H.; Park, Y. H.; Oh, G. H.; Park, C. R.; *Carbon* **2000**, *41*, 2009.