

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO A PARTIR DO DEFEITO PRETO, VERDE, ARDIDO (PVA) DO CAFÉ

Paulize H. Ramos*, Mário C. Guerreiro, Eliane C. de Resende e Maraísa Gonçalves

Departamento de Química, Universidade Federal de Lavras, CP 3037, 37200-000 Lavras - MG, Brasil

Recebido em 11/4/08; aceito em 2/12/08; publicado na web em 11/5/09

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF ACTIVATED CARBON PREPARED FROM PVA DEFECT COFFEE. The black, green and sour coffee defect (PVA) contributes with 20% of the total coffee production. It should be separate from the normal coffee grains in order to improve the final quality of the beverage. In this way, the present work has the objective to use the PVA reject for the production of activated carbon. The activated carbon (CA) was prepared from PVA defect using zinc chloride as activating agent. The prepared material (CA PVA) was characterized and the adsorption tests were carried out using as organic models methylene blue (AM) and reactive red (VR). The CA PVA revealed to be more efficient in the removal of the organic contaminants compared to a commercial activated carbon.

Keywords: coffee bean defect; activated carbon; adsorption.

INTRODUÇÃO

O café constitui uma das principais fontes de divisas do Brasil. Porém, o aumento da produção e a melhoria da qualidade dos cafés de outros países, associados à crescente demanda por cafés de bebida superior pelos países importadores geraram queda nas exportações brasileiras.¹ A qualidade do café é um dos fatores determinantes para a boa aceitação do produto nos mercados nacional e internacional. Os grãos de cafés defeituosos estão permanentemente presentes no café produzido no Brasil devido, principalmente, ao tipo de colheita, derriça no chão e o processamento adotado pelos produtores.^{2,3}

Os grãos defeituosos, que compreendem aproximadamente 20% da produção total de café, comprometem a qualidade da bebida quando são torrados com os grãos sadios.⁴ Entre esses defeitos, destaca-se a fração de defeito PVA (preto, verde, ardido) que, se separada dos grãos sadios, gera um volume de rejeitos e de perdas significativas no volume comercializado. Para minimizar o prejuízo causado pela presença dos defeitos, muitas vezes, emprega-se a diluição destes aos cafés de melhor qualidade, gerando um produto de qualidade intermediária. Uma maneira de aproveitar os rejeitos provenientes da produção de café é desenvolver novos produtos com valor agregado a partir do defeito PVA. A produção de carvão ativado (CA) apresenta-se como uma alternativa para a utilização desse rejeito.

O CA é preparado a partir de um material carbonáceo poroso que apresenta uma forma microcristalina, não grafitica e sofre um processamento para aumentar a porosidade interna.⁵ Materiais que possuem um alto teor de carbono, como madeira, hulha, lignina, casca de coco, grão de café, bambu, quitosana etc, podem ser convertidos em CA.⁶⁻⁸ Seu poder adsorvente é proveniente da alta área superficial e da presença de uma variedade de grupos funcionais em sua superfície.⁹ Os CA podem ser utilizados como materiais adsorventes no tratamento de água, no controle da emissão de poluentes, na purificação e armazenamento de gases, catalisadores e suportes catalíticos.^{10,11}

A produção de CA envolve duas etapas: a carbonização do precursor em atmosfera inerte e a ativação do material carbonizado. A

etapa de carbonização consiste no tratamento térmico (pirólise) do precursor sob atmosfera inerte à temperatura, normalmente, superior a 473 K. É uma etapa de preparação do material na qual se removem componentes voláteis e gases leves (CO, H₂, CO₂ e CH₄), produzindo uma massa de carbono fixo e uma estrutura porosa primária que favorece a ativação posterior.¹² O processo de ativação ocorre após o processo de pirólise e consiste em submeter o material carbonizado a reações secundárias, visando a obtenção de um material poroso e com elevada área superficial. A ativação consiste na retirada de componentes como alcatrão, creosoto e naftas, além de outros resíduos orgânicos que possam obstruir os poros.¹³ Os carvões podem ser ativados por processos físicos, químicos ou combinação dos dois métodos. A ativação física envolve a carbonização do material e a subsequente ativação em altas temperaturas, entre 800 a 1.100 °C, sob fluxo de gases como vapor d'água, dióxido de carbono ou uma mistura desses gases.¹⁴ A ativação química consiste na impregnação do material ainda não pirolisado com agentes desidratantes, como cloreto de zinco, ácido fosfórico, hidróxido de sódio, etc. e, posteriormente, carbonização em atmosfera inerte, com temperaturas entre 400 e 900 °C.¹⁵

Dentre as principais aplicações de CA destaca-se o emprego na remoção de contaminantes do meio aquoso, que vem sendo cada vez mais utilizado devido ao aumento da complexidade dos componentes indesejáveis presentes nos efluentes aquosos. A aplicação do CA no tratamento de efluentes está relacionada principalmente à redução de material orgânico, em especial de espécies que alteram a cor de efluentes.¹⁶ Neste trabalho, foi preparado carvão ativado a partir da fração de defeito PVA do café e o material foi testado na remoção de compostos orgânicos em água.

PARTE EXPERIMENTAL

Amostras

As frações PVA do café utilizadas na preparação dos carvões ativados foram obtidas da safra 2005/06 e fornecidas pela fazenda experimental da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária de Minas Gerias - EPAMIG (Machado, MG).

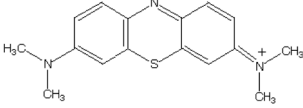
A fração de defeito PVA (preto, verde e ardido) foi homogeneizada e seca a 105 °C.

*e-mail: lizhramos@hotmail.com

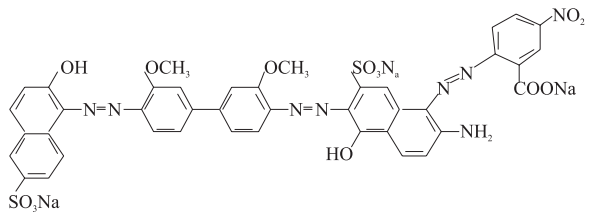
Tabela 1. Características dos adsorbatos empregados

Adsorvente	Natureza	Massa molar	$\lambda_{\text{máximo}}$ (nm)
Azul de Metileno (AM)	Corante catiônico	319,8	665
Vermelho Reativo (VR)	Corante aniônico	968	554

AM



VR



Preparação do carvão ativado a partir do defeito PVA do café

Os grãos de café (preto, verde e ardido) foram impregnados com ZnCl_2 (Merck) na relação 1:1 (rejeito: ZnCl_2 , em massa), e colocados em estufa a $110\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h antes do processo de pirólise.

Os materiais foram, então, pirrolisados e ativados por tratamento térmico controlado em forno tubular Sanchis sob fluxo de 100 mL min^{-1} de N_2 .

A temperatura do forno foi elevada até $500\text{ }^\circ\text{C}$, a uma taxa de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, sendo mantida nessa temperatura por 3 h. O material carbonáceo (CA PVA) obtido foi lavado com solução de HCl 1:1 (HCl:água) para remoção de resíduos de ZnCl_2 e desobstrução dos poros formados.

Caracterização dos materiais

Análise de área superficial (BET) e porosidade

As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 foram realizadas a 77 K em um equipamento Autosorb-1, Quantachrome. A amostra foi previamente tratada a $250\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h. A distribuição de tamanhos de poros foi calculada a partir da isoterma de adsorção de N_2 usando o método BJH. A área superficial específica foi calculada utilizando a equação BET na região de baixa pressão ($p/p_0=0,200$).

Análise elementar (CHN) e teor de cinzas

As amostras foram analisadas quanto aos teores de C, H, N, em um aparelho Perkin Elmer PE 2400. O teor de oxigênio foi obtido por diferença. O teor de cinzas foi determinado pesando-se 1 g de material em um cadinho de porcelana previamente tarado; em seguida, os materiais foram colocados em uma mufla e aquecidos até $550\text{ }^\circ\text{C}$, onde foram mantidos até a calcinação completa do carvão.

Análise termogravimétrica (TG)

As análises foram realizadas em um analisador termomecânico Shimadzu-TMA50. As amostras foram aquecidas a uma taxa de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ sob um fluxo de ar, de 25 a $750\text{ }^\circ\text{C}$.

Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia dos materiais foi obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando-se um aparelho Leo Evo 40XVP, usando uma tensão de 25 kV . A amostra foi colocada sobre a superfície do suporte de alumínio com fita de carbono dupla face e coberto com uma fina camada de ouro em um evaporador (Balzers SCD 050).

Espectroscopia na região do infravermelho

Os materiais foram analisados por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), em um aparelho Digilab Excalibur, série FTS 3000 com faixa espectral de 400 a 4000 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} . As amostras foram preparadas em forma de pastilha de KBr (2 kBar por 2 min).

Cinética de adsorção

A cinética de adsorção foi investigada em temperatura ambiente ($25 \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$) e pH 5,4. Amostras de 10 mg de carvão foram adicionadas a recipientes contendo 10 mL de solução 50 mg L^{-1} dos corantes (AM e VR) (Tabela 1). Alíquotas do sobrenadante foram retiradas em intervalos pré-determinados e a concentração do adsorvente determinada por espectrofotometria UV-Visível (Biosystems, modelo SP-2000 UV).

Isotermas de adsorção

Para obtenção das isotermas de adsorção, 10 mg dos materiais adsorventes foram colocados em contato com 10 mL das soluções de diferentes concentrações variando de 10 a 1000 mg L^{-1} e mantidas sob agitação por 24 h à temperatura ambiente ($25 \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$) e pH 5,4. Em seguida, o material foi centrifugado e a concentração remanescente foi monitorada por UV-Visível (SP-2000) nos comprimentos de onda adequados para AM e VR (Tabela 1).

Calculou-se a quantidade de material adsorvido por unidade de massa do adsorvente q_{eq} (mg g^{-1}) utilizando a Equação 1.

$$q_{\text{eq}} = \frac{(C_o - C_{\text{eq}})V}{m} \quad (1)$$

em que C_o (mg L^{-1}) e C_{eq} (mg L^{-1}) representam as concentrações inicial e no equilíbrio, respectivamente, V (L) o volume de adsorbato e m (g) a massa do material adsorvente.

As isotermas foram ajustadas aos modelos de isotermas de Langmuir e de Freundlich. Foi utilizado carvão comercial (Dinâmica) como referência.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização dos carvões ativados

Área superficial (BET)

A isoterma de adsorção/dessorção de N_2 (Figura 1a) indicou elevada adsorção a baixas pressões de N_2 , evidenciando a formação de microporos.

A área superficial determinada pelo método BET foi de $516\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$. A análise da distribuição do volume de poros em função do diâmetro (Figura 1b) indicou que o CA PVA é principalmente constituído por microporos com diâmetro de $1,1$ a $1,7\text{ nm}$.

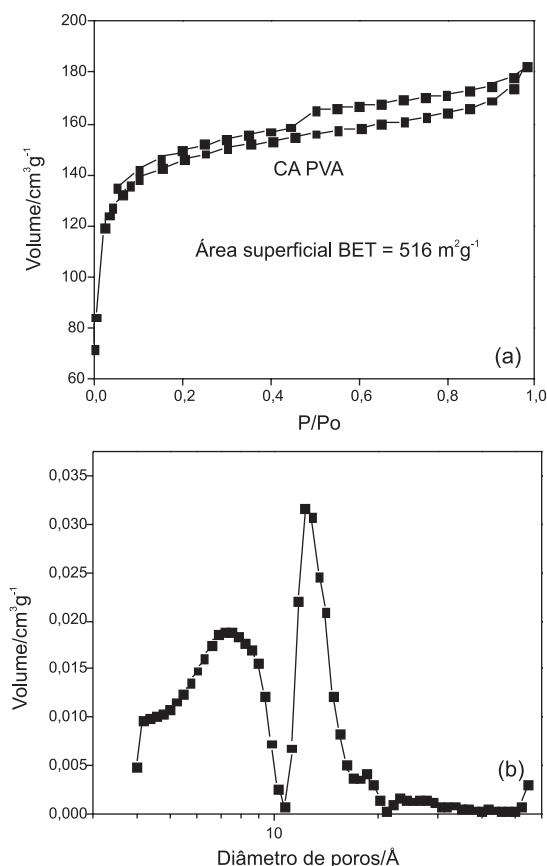


Figura 1. Isoterma de adsorção/dessorção de N_2 à 77 K para o CA PVA (a) e distribuição do volume de poros para o CA PVA (b)

Análise elementar (CHN)

O material de partida apresenta baixo teor de cinzas (4,33%) que é um fator positivo para produção de carvão ativado (Tabela 2), visto que a matéria mineral causa um efeito dielétrico sobre o processo de adsorção adsorvendo, preferencialmente, água devido ao caráter hidrofílico.¹⁷

Porém, após a pirólise e ativação encontra-se um elevado teor de cinzas (20%) que pode influenciar de forma negativa na capacidade de adsorção dos materiais. O aumento do teor de cinzas pode estar relacionado ao método de ativação e ao fato de os compostos inorgânicos presentes no material de partida ficarem retidos (oclusos ou ligados ao material carbonáceo) após o processo de pirólise, não sendo lixiviados no processo de lavagem. O aumento significativo da relação C/H e a diminuição do teor de oxigênio nos processos de pirólise e ativação são bons indicadores da grande extensão do processo de carbonização. Esse processo ocorre com a liberação de compostos voláteis ricos em oxigênio e hidrogênio. O aumento na relação C/H indica um aumento no grau de aromaticidade após o processo de ativação do material.¹⁸

Tabela 2. Análise elementar e teor de cinzas do precursor e do carvão ativado preparado por ativação com $ZnCl_2$

Materiais	C (%)	H (%)	N (%)	O* (%)	C/H	Cinzas (%)
Defeito PVA	38,7	5,4	1,6	50,4	7,17	4,33
CA $ZnCl_2$	66,98	3,53	1,9	27,59	18,9	20

Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica do CA PVA foi obtida em ar com taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. A curva TG é mostrada na Figura 1S (Material Suplementar).

Pode-se observar, pela análise térmica, que o primeiro declive de massa, próximo a $100\text{ }^\circ\text{C}$ é decorrente da perda de umidade. A decomposição do CA PVA ocorre próximo de $450\text{ }^\circ\text{C}$. A porcentagem de resíduos foi de aproximadamente 20%. Os resíduos são provenientes dos óxidos formados durante o processo de aquecimento em atmosfera oxidante.¹⁹

Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia do CA PVA foi estudada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), conforme mostrado na Figura 2.

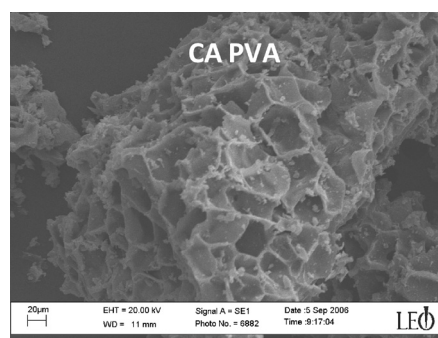


Figura 2. Micrografia obtida por MEV do CA PVA

A análise por MEV do precursor mostrou um material com estrutura fibrosa (Figura 2S, Material Suplementar). Após o processo de pirólise e ativação observa-se uma modificação na estrutura do precursor, com formação de poros em forma de crateras uniformes (tipo colméia). A análise de MEV por elétrons retroespalhados não mostra a presença de agregados contendo núcleos pesados. Esse resultado é um indicativo de que os óxidos metálicos formados devem estar distribuídos uniformemente no material.

Espectroscopia na região do infravermelho

No espectro do defeito PVA (Figura 3) a banda em 3400 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento vibracional do grupo O-H de água. As absorções localizadas na região de 2930 até 2850 cm^{-1} são características de vibrações simétricas e assimétricas de grupos metilas e metilenos. A absorção situada em 1749 cm^{-1} é característica de estiramento vibracional de C=O de carbonila que, juntamente com vibração de deformação axial da ligação C-O, que aparece como um ombro em 1168 cm^{-1} , sugerem a presença tanto de ácidos carboxílicos como de ésteres ou δ -lactonas ligados a grupos aromáticos.⁹ As bandas em 1640 e 1469 cm^{-1} são referentes ao estiramento vibracional C=O e N-H de amidas.²⁰ São observadas absorções entre 1000 e 1168 cm^{-1} referentes ao estiramento vibracional de C-O de álcoois.²¹

Após o processo de pirólise pode-se observar a diminuição ou até mesmo o desaparecimento de bandas referentes aos grupos funcionais presente no material de partida. O desaparecimento da banda em 2929 cm^{-1} , atribuída aos estiramentos vibracionais simétricos e assimétricos de grupos CH, evidencia a ocorrência da pirólise do material. As absorções em 1600 e 1480 cm^{-1} presentes em ambos os CAs são referentes ao estiramento C=C de aromáticos.²²

Cinética de adsorção

A Figura 4 ilustra a variação da acumulação dos adsorventes, 50 mg L^{-1} AM e VR na fase sólida (q_{eq}) em função do tempo de contato com o adsorvente (CA PVA). Pode-se observar que inicialmente o

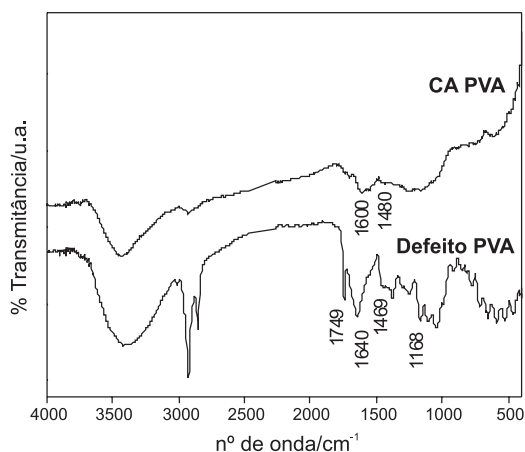


Figura 3. Espectro de infravermelho de transmitância obtida por FTIR do defeito PVA e do CA PVA

processo de adsorção é rápido, o que provavelmente está relacionado com os sítios de adsorção disponíveis na superfície do carvão, seguido de um processo mais lento.²³ O equilíbrio foi atingido após 15 h, por isso, os materiais foram deixados em contato com a solução dos contaminantes por 24 h.

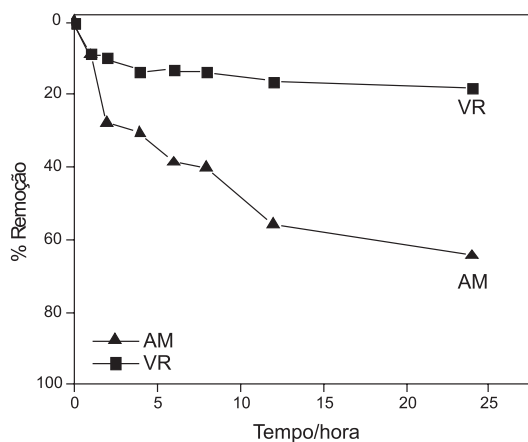


Figura 4. Cinética de adsorção de AM e VR no CA PVA (10 mg de material; 10 mL de solução dos corantes 50 mg L⁻¹, T= 25 ± 1 °C)

Testes de adsorção

Azul de metileno e vermelho reativo

Os resultados experimentais obtidos na adsorção de AM e VR pelo CA PVA, a partir de soluções com diferentes concentrações dos compostos orgânicos estão apresentados nas Figuras 5 e 6. Foi utilizado o carvão ativado comercial Dinâmica (CAC) como referência.

Os dados de equilíbrio foram processados de acordo com as isotermas de Langmuir e Freundlich. Os parâmetros obtidos aplicando-se estes modelos aos dados experimentais são apresentados na Tabela 3.

Os resultados demonstram que o equilíbrio é mais bem descrito pelas isotermas de Langmuir, cujos coeficientes de correlação são elevados. Os valores de q_m constante relacionada à capacidade máxima de adsorção de 102 e 42 mg g⁻¹ para o AM e VR, respectivamente, estão condizentes com os máximos observados nas isotermas.

Para o AM a capacidade máxima de adsorção foi de 86 mg g⁻¹, já pra o VR foi de 42 mg g⁻¹. A diferença na capacidade de adsorção do VR, quando comparada ao AM, pode ser atribuída à diferença de

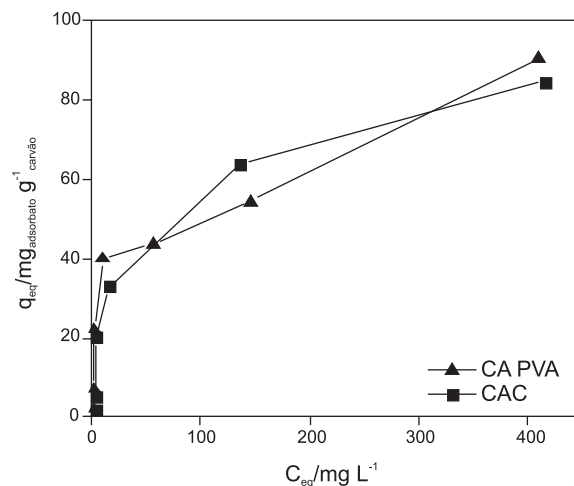


Figura 5. Isoterma de adsorção do AM para o CAC e CA PVA (10 mg de material; 10 mL de AM, T= 25 ± 1 °C)

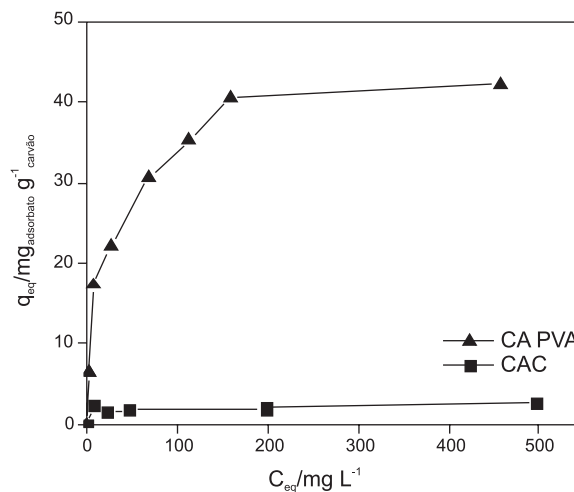


Figura 6. Isoterma de adsorção do VR para o CAC e CA PVA (10 mg de material; 10 mL de VR, T= 25 ± 1 °C)

tamanho da molécula e ao número de grupos funcionais presentes em cada corante.²⁴ A longa cadeia e estrutura molecular do VR foram desfavoráveis à sua adsorção, provavelmente devido à dificuldade de difusão e à orientação espacial sobre a superfície do material.

O CA PVA mostrou-se eficiente na remoção dos corantes quando comparado ao CAC.

CONCLUSÃO

O defeito PVA mostrou-se um bom precursor para produção de carvão ativado. O carvão obtido a partir do defeito PVA do café apresentou área superficial pequena quando comparada com os descritos na literatura, mas apresentou uma capacidade máxima de adsorção para os corantes, comparável à do carvão ativado comercial.

O fato do CA PVA apresentar capacidade máxima de adsorção mais elevada para o corante azul de metileno comparada à adsorção do corante têxtil vermelho reativo pode estar relacionado às cargas apresentadas pela superfície dos adsorventes e à habilidade das moléculas em acessar os poros do material adsorvente.

Os resultados mostram que os CAs produzidos a partir de defeito PVA mostraram-se potenciais adsorventes para contaminantes do meio aquoso, podendo ser utilizados como fonte alternativa para a produção de materiais adsorventes de baixo custo.

Tabela 3. Parâmetros físico-químicos de adsorção obtidos a partir dos ajustes aos modelos de Langmuir e de Freundlich para os adsorbatos AM e VR a 25 °C

Adsorvente	Adsorbato	Isoterma Langmuir			Isoterma Freundlich		
		q_m (mg g ⁻¹)	b (L mg ⁻¹)	R ²	1/n	K_f (mg ^{1-1/n} L ^{1/n} g ⁻¹)	R ²
CAC	AM	100	0,02	0,95	0,51	5,01	0,80
	VR	2	0,26	0,99	0,05	1,66	0,42
CA PVA	AM	102	0,01	0,94	0,01	2,69	0,85
	VR	42	0,05	0,99	0,42	4,67	0,98

MATERIAL SUPLEMENTAR

No material suplementar, disponível em <http://quimicanova.s bq.org.br>, com acesso livre em formato PDF, são apresentadas a curva TG do carvão ativado (Figura 1S) e a microscopia eletrônica de varredura (MEV) do precursor (Figura 2S) para comparação.

AGRADECIMENTOS

À FINEP pelo financiamento (CAPQeLME) e à FAPEMIG, CAPES e ao CNPq pelo suporte financeiro e bolsas concedidas.

REFERÊNCIAS

- Coelho, K. F.; Pereira, R. G. F. A.; *Ciênc. Agrotec.* **2002**, *26*, 375.
- Oliveira, L. S.; Franca, A. S.; Mendonça, J. C. F.; Barros-Júnior, M. C.; *LWT- Food Sci. Technol.* **2006**, *39*, 235.
- Borges, F. B.; Jorge, J. T.; Noronha, R.; *Ciênc. Tecnol. Aliment.* **2002**, *22*, 158.
- <http://www.casemg.com.br/download/CASEMG%20Colheita%20Caf%C3%A9%20-%20Monte%20Carmelo.pdf>, acessada em Dezembro 2007.
- Claudino, A.; *Dissertação Mestrado*, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil, 2003.
- Kadirvelu, K.; Palanival, M.; Kalpana, R.; Rajeswari, S.; *Biores. Technol.* **2000**, *74*, 263.
- Wu, F. C.; Tseng, R. L.; Juang, R. S.; *J. Environ. Sci. Heal. A* **1999**, *34*, 1753.
- No, H. K.; Meyers, S. P.; *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* **2000**, *163*, 1.
- Guilarduci, V. V. S.; Mesquita, J. P.; Martelli, P. B.; Gorgulho, H. F.; *Quim. Nova* **2006**, *29*, 1226.
- Schetino Jr., M. A.; Freitask, J. C. C.; Cunha, A. G.; Emmerich, F. G.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 1663.
- Olivares-Marín, M.; Fernández-González, C.; Macías-García, A.; Gómez-Serrano, V.; *Appl. Surf. Sci.* **2006**, *252*, 5967.
- Wigmans, T.; *Carbon* **1989**, *27*, 13.
- Rocha, W. D.; Luz, J. A. M. da; Lena, J. C. de; Romero, O. B.; *Esc. Minas* **2006**, *59*, 409.
- Moreno-Castilha, C.; Carrasco-marín, F.; Lopez-Ramos, V.; Alvarez-Merino, M. A.; *Carbon* **2001**, *39*, 1415.
- Rodriguez-Reinoso, F.; Molina-Sabio, M.; Gonzalez, M. T.; *Carbon* **1995**, *33*, 15.
- Bueno, C. I. C.; Carvalho, W. A.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 1911.
- Castilla, M. C.; *Tese de Doutorado*, Universidade de Granada, Espanha, 2004.
- Warhurst, A. M.; Fowler, G. D.; McConnachie, G. L.; Pollard, J. T.; *Carbon* **1997**, *35*, 1039.
- Gonçalves, M.; Guerreiro, M. C.; Bianchi, M. L.; Oliveira, L. C. A.; Pereira, E. I.; Dallago, R. M.; *Ciênc. Agrotec.* **2007**, *31*, 1386.
- Boonamnuyvitaya, V.; Chaiya, C.; Tanthapanichakoon, S.; *J. Chem. Eng. Jpn.* **2004**, *37*, 1504.
- Boonamnuyvitaya, V.; Sae-Ung, V.; Tanthapanichakoon, S.; *Sep. Purif.* **2005**, *42*, 159.
- Ahmad, A. L.; Loh, M. M.; Aziz, J. A.; *Dyes Pigm.* **2007**, *75*, 263.
- Tsang, D. C. W.; Hu, J.; Liu, M. Y.; Zhang, W.; Lai, K. C. K.; Lo, I. M. C.; *Water, Air, Soil Pollut.* **2007**, *184*, 141.
- Wong, Y. C.; Szeto, Y. S.; Cheung, W. H.; Mckay, G.; *Langmuir* **2003**, *19*, 7888.

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO A PARTIR DO DEFEITO PRETO, VERDE, ARDIDO (PVA) DO CAFÉ

Paulize H. Ramos*, Mário C. Guerreiro, Eliane C. de Resende e Maraísa Gonçalves

Departamento de Química, Universidade Federal de Lavras, CP 3037, 37200-000 Lavras - MG, Brasil

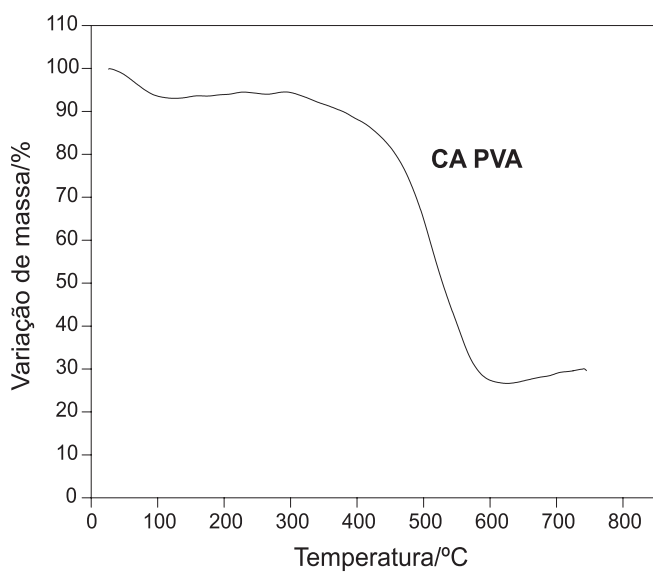


Figura 1S. Curva TG do carvão ativado

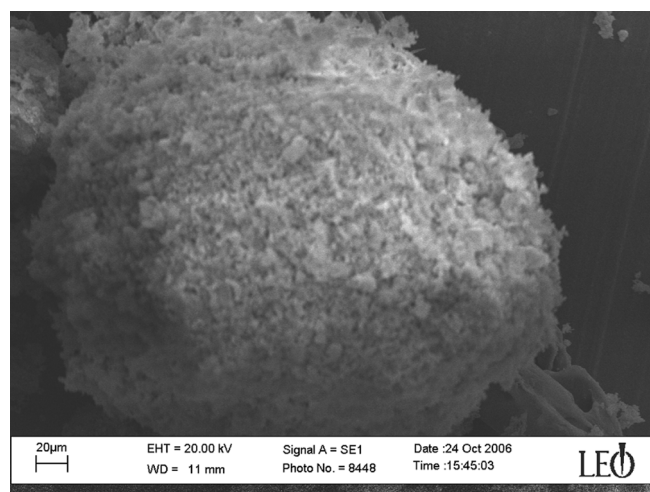


Figura 2S. Microscopia eletrônica de varredura (NEV) do precursor