



OBTENÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DO RESÍDUO DE ERVA-MATE (*ILEX PARAGUARIENSIS*) – ECONOMIA E MEIO AMBIENTE

Felipe Fernandes de Oliveira Grangé – felipegrange@hotmail.com
Faculdade Dom Bosco de Porto Alegre
Rua Marechal José Inácio da Silva, 355. Passo d'Areia.
90520-280 – Porto Alegre – Rio Grande do Sul

Juliana Pelisoli Holz – jupeho@hotmail.com
Faculdade Dom Bosco de Porto Alegre

Isabel Cristina Ferreira Damin – isabeldamin@gmail.com
Faculdade Dom Bosco de Porto Alegre

Resumo: A geração de resíduos é um problema ambiental em crescimento na atualidade. O resíduo de erva-mate se encaixa nessa classificação e a busca visando alternativas ao simples descarte é uma necessidade. Esse trabalho visa obter carvão ativado a partir do resíduo de erva-mate através das rotas física e química para o tratamento de substâncias poluentes. Antes de passar pelas rotas química e física, a matéria prima passou por um processo de secagem, reduzindo 9,14% de umidade do resíduo de erva-mate. Em seguida, a matéria prima seca foi peneirada e classificada quanto ao seu tamanho de partícula (maior que 500 μm e menor que 500 μm). Para a rota química foi utilizado como agente ativador o cloreto de zinco (ZnCl_2). Para a rota física, o resíduo de erva-mate não sofreu impregnação com o agente químico, indo direto para a fase de carbonização. Foram divididas oito amostras e, apenas quatro delas foram lavadas com ácido clorídrico (HCl) após o processo de carbonização. A obtenção do carvão ativado se mostrou possível pelas duas rotas propostas e pelas duas faixas granulométricas na qual foram divididas as amostras. Além disso, foi observado uma melhor caracterização morfológica dos poros dos carvões ativados obtidos quando as amostras foram lavadas com HCl , mostrando um efeito importante desse processo. Quanto aos tipos de poros obtidos, apenas os macroporos foram constatados nas imagens MEV com o auxílio do software ImageJ. Além disso, foi verificada uma limitação do método empregado, pois os poros mais internos do carvão não podem ser observados.

Palavras-chave: Carvão ativado, Erva-mate, Resíduo.

ACTVATED CARBON ON OBTAINING FROM YERBA MATE RESIDUE (*ILEX PARAGUARIENSIS*) - ECONOMY AND ENVIRONMENT

Abstract: The waste generation is an environmental problem that has been growing throught the time. The yerba mate residue fits into this classification and the search for alternatives to the simple disposal is a necessity. This work seeks to obtain activated carbon from mate waste through the chemical and physical routes for the treatment of polluting substances. Before going through chemical and physical routes, the raw material was placed in the drying process, reducing 9,14% moisture content of yerba mate residue. Then, the dry raw was sieved and classified according to its particle



size (larger than 500 μm and less than 500 μm). For the chemical route was used zinc chloride (ZnCl_2) as activator agent. As for the physical route, mate waste has not passed through any impregnation with chemical agent, going straight to the carbonization stage. Eight samples were divided and only four of them were washed with hydrochloric acid (HCl) after the carbonization process. The obtaining of activated carbon has been possible by two routes proposed and two granulometric ranges in which the samples were divided. Furthermore, a better morphological characterization of the pores of activated carbons obtained was observed when the samples were washed with hydrochloric acid (HCl), showing an important effect of this process. Regarding the obtained pore forms, only macro pores were observed in the MEV images with the help of ImageJ software. Moreover, as the pores located inside the carbon could not be capture by the software, a limitation on the method applied was identified.

Keywords: Activated carbono, Residue, Yerba mate.

1. INTRODUÇÃO

A grande geração de resíduos é um dos maiores problemas ambientais enfrentados atualmente. O constante crescimento da população mundial provoca aumento do consumo e, conseqüentemente, da produção industrial e agrícola. Concomitante a essa expansão, os resíduos dessas produções também aumentam causando problemas para as cidades e o meio ambiente. Muitos desses resíduos agroindustriais possuem uma destinação adequada como, a produção de energia e combustíveis ou então aterros sanitários (quando não se pode reaproveitá-los). O aproveitamento destes resíduos visa a redução dos custos gerados pelo seu descarte. Além disso, a utilização desses resíduos vai de encontro com a política da sustentabilidade que é uma ideia muito difundida e cobrada em um planeta cada vez mais consciente de seus compromissos com a natureza e a sociedade.

Os resíduos agroindustriais (papel, papelão, madeira, folhas, galhos de árvores e uma vasta gama de resíduos agrícolas), já mostraram ser potenciais agentes na adsorção de diversos poluentes (LEÃO et al; 2011). Portanto, sua utilização é uma alternativa para a produção de adsorventes de baixo custo. Além disso, esses resíduos são uma riquíssima fonte para a produção de carvão ativado, pois possuem uma boa durabilidade e baixo teor de cinzas, o que o torna uma excelente opção para o tratamento de água e efluentes (BHATNAGAR; SILLANPA, 2010). Cabe ressaltar, que qualquer material carbonáceo pode ser utilizado para a produção de carvão ativado. No Brasil, os resíduos mais utilizados são os de origem vegetal como, por exemplo, madeiras de pinus, acácia e cascas de coco (MUCCIACITO, 2006).

No Estado do Rio Grande do Sul, o resíduo de erva-mate (*Ilex paraguariensis*) tem sido investigado devido ao grande consumo desta erva no chimarrão, bebida típica gaúcha. Este resíduo (palitos) é derivado do processo de industrialização (secagem e cancheamento das folhas) da erva-mate, do qual pode-se destacar seu reaproveitamento como adsorvente de contaminantes, como por exemplo, na remoção de corantes de curtume em solução aquosa (LINHARES, 2013). Porém este resíduo vem sendo mais utilizado em caldeiras industriais para a geração de energia, ou como adubo orgânico (GONÇALVES et al; 2007).

O aumento populacional e os avanços tecnológicos nos últimos anos trouxeram um considerável crescimento na produção agroindustrial e, conseqüentemente, o aumento dos resíduos provenientes desses produtos. Sendo assim, a busca de novos empregos para esses materiais tem sido grande já que o seu descarte traz despesas muitas vezes desnecessárias para as agroindústrias, e ainda, causam prejuízos ambientais quando descartados de forma irregular. Os resíduos de erva-mate são geralmente utilizados em caldeiras para a geração de energia e como adubo orgânico, porém alguns estudos indicam uma nova possibilidade do uso desses resíduos, o seu uso como carvão ativado.



Portanto, este trabalho justifica-se devido a questão ambiental já que propõe a reutilização de resíduos da agroindústria, trazendo a ideia de sustentabilidade que é um tema muito abordado e cobrado na atualidade, devido a necessidade de estabelecer uma consciência junto a sociedade que garanta um compromisso com a natureza. Além da possibilidade da utilização no tratamento de ambientes contaminados, a partir do carvão ativado produzido com o resíduo de erva-mate.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1. Carvão vegetal

O carvão vegetal é uma das fontes de energia mais antigas e utilizadas mundialmente. Ele é derivado da queima parcial da madeira. O Brasil é um dos países que mais produzem e consomem o carvão vegetal, já que é o responsável por cerca de 30% da produção mundial (SANTOS, 2007).

Para a produção de carvão vegetal é necessário que a madeira passe por um processo de carbonização para que ocorra a degradação total ou parcial da madeira e a eliminação dos componentes voláteis (FREDERICO, 2009). De acordo com Sampaio (2008), o carvão vegetal contém o dobro de energia do que conta a madeira seca e a carbonização tem o papel de agrupar energia no volume de madeira disponível.

A variável que apresenta maior importância no processo de carbonização é o rendimento gravimétrico. Além disso, a umidade também exerce uma importância significativa, de modo que cada 1% de umidade pode reduzir o rendimento gravimétrico em até 0,37%. O que justifica a busca pelo desenvolvimento de processos de secagem da madeira de forma mais simples e eficaz possível (CGEE, 2008)

2.2. Adsorção

A adsorção pode ser entendida como a separação de uma substância que se encontra em uma fase (gás ou líquido), seguida pelo seu acúmulo ou concentração na superfície de uma fase sólida. As substâncias que se unem a fase sólida são chamadas de adsorvatos, já a superfície que recebe e retém os adsorvatos se chama adsorvente (GOLIN, 2007).

De acordo com Fangmeier e Hoehne (2012), os adsorvatos permanecem adsorvidos na superfície do adsorvente graças à atuação de diversos tipos de forças químicas como: Ligações de Hidrogênio, Interações Dipolo-Dipolo e Van der Waals.

O processo de adsorção pode acontecer em duas vias: adsorção física e adsorção química. Na adsorção física a substância que será adsorvida não se dissolve e nem adentra na estrutura molecular do adsorvente, ela permanece ligada através de ligações químicas relativamente fracas como a força de Van der Waals. Já na adsorção química, o efeito se dá na interação química entre adsorvente-adsorvato e geralmente é um procedimento irreversível. Quanto a intensidade dessas ligações, a adsorção química possui uma interação mais forte quando comparada a adsorção física (AMAVISCA, 2012).

2.3. Carvão ativado

O carvão ativado é o material mais utilizado no processo de adsorção. É um composto natural com certa porosidade e com grande importância na indústria devido às suas propriedades adsorptivas. Em outras palavras, pode-se dizer que esse material é uma forma de carbono tratado para aumentar suas propriedades de adsorção com o objetivo de eliminar odores, mau gosto e substâncias orgânicas dissolvidas. O carvão ativado pode ser utilizado em diversos ramos como, por exemplo, alimentício, bebidas, farmacêutico, químico, tratamento de ar, tratamento de água, adsorção de gases, catálise, tratamento de efluentes, dentre outras áreas (MUCCIACITO, 2006). A alta porosidade do carvão ativado confere a esse material uma área superficial específica de 600 a 1500 m²/g, o que o



torna um adsorvente eficiente tanto para fase líquida quanto para a fase gasosa (MARSH; REINOSO, 2006). Quase todos os materiais com alto teor de carbono podem ser transformados em carvão ativado, por exemplo, cascas de coco, carvões minerais (antracita, betuminosos e linhito), turfas, madeiras, resíduos de petróleo, entre outros. Atualmente, os materiais mais utilizados são os caroços e cascas de oliva, cereja, damasco, pêsego, azeitonas e ossos de animais (CLAUDINO, 2003). Destacam-se no Brasil os resíduos de origem vegetal tais como madeiras de pinus, acácia e cascas de coco (MUCCIACITO, 2006).

3. METODOLOGIA

3.1. Origem da matéria prima

A presente pesquisa consta do estudo que será realizado para obter carvão ativado a partir do resíduo da fabricação de erva-mate fornecido pela empresa Barão Comércio e Indústria de Erva-Mate LTDA, localizada no município de Barão de Cotegipe no Estado do Rio Grande do Sul. O município ocupou a oitava posição no *ranking* de maiores produtores do estado do Rio Grande do Sul no ano de 2013 com uma produção de 6.860 toneladas (SINDIMATE, 2013)

A empresa apresenta uma produção mensal de cerca de 800 toneladas de erva-mate para consumo interno (Brasil) e de 300 toneladas para exportação do produto. Atualmente a ervateira tem um aproveitamento de 99% do produto, já que é adotada uma classificação de qualidade na entrada da matéria prima visando a redução da geração de resíduos (palitos). O que é gerado de resíduo é empregado em diferentes tipos de subprodutos no processo produtivo de erva-mate da empresa. De acordo com a ervateira a pequena quantidade de resíduo gerado é aplicada como adubo orgânico em suas lavouras.

3.2. Preparo da matéria prima

Secagem

Para ser feita a secagem dos palitos, o resíduo de erva-mate passou por uma secagem em estufa (Marca - DeLeo) a uma temperatura de 115 °C, até obter massa constante. A secagem é importante para que toda a umidade seja retirada dos resíduos de erva-mate e tenha-se apenas a massa real dos palitos. Posteriormente, a matéria prima foi retirada da estufa e foi preparada para passar pelo processo de peneiramento.

Granulometria por peneiramento

Após a secagem o resíduo foi caracterizado quanto a sua granulometria, selecionando os palitos quanto aos seus tamanhos de partícula. Para isto, a matéria prima foi colocada em um tamizador (Marca – Bertel), que é um aparelho eletrônico com um conjunto de 6 peneiras em série e malhas de 9#, 16#, 24#, 32#, 100# e 200# (tamanho das aberturas de cada peneira usada respectivamente 1,981 mm, 0,991 mm, 0,701 mm, 0,495 mm, 0,147 mm e 0,074 mm) e 50% de vibrações.

As amostras foram misturadas e colocadas no tamizador para a separação dos palitos por seus tamanhos de partícula. O material foi peneirado por durante 15 minutos e então separado em cadinhos de acordo com a abertura das peneiras.

Morfologia

Para analisar detalhadamente a morfologia e a superfície da matéria prima e do carvão ativado obtido através da rota física e química, é necessária a utilização da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As caracterizações por MEV foram realizadas utilizando o Microscópio Eletrônico de Varredura, PHILIPS modelo XL30 com resolução de 3,5 nm (no modo elétron secundário) e faixa

de magnificação de 500 a 16.000 vezes, tensão de aceleração de 20 kV, utilizando ouro para metalização das amostras, pertencente ao Laboratório de Materiais da Universidade Feevale.

3.3. Processo de obtenção do carvão ativado

Para a obtenção do carvão ativado foram selecionadas duas amostras com diâmetros de partícula distintos e por duas rotas diferentes, no caso o carvão foi ativado através das rotas química e física. Foram utilizadas oito reações de ativação diferentes (Tabela 1).

Tabela 1 - Metodologia utilizada para produção das amostras.

	Granulometria	Rota	Limpeza HCl
Amostra 1	Inferior a 500 μm	Química	Não
Amostra 2	Inferior a 500 μm	Química	Sim
Amostra 3	Inferior a 500 μm	Física	Não
Amostra 4	Inferior a 500 μm	Física	Sim
Amostra 5	Superior a 500 μm	Química	Não
Amostra 6	Superior a 500 μm	Química	Sim
Amostra 7	Superior a 500 μm	Física	Não
Amostra 8	Superior a 500 μm	Física	Sim

Análise tamanho de poro

Para analisar a faixa de diâmetro de poros do carvão ativado obtido foi utilizado o *software* de tratamento de imagens ImageJ. Esse *software* livre encontra-se disponível no site da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS) e é muito utilizado para análise e tratamento de imagens. A partir da medição dos poros e da obtenção do desvio padrão com ImageJ, pode-se ser definido o tipo de poro mais comum no carvão obtido.

Rota química

Após a etapa preliminar de tratamento, as amostras 1, 2, 5 e 6 foram impregnadas com o agente químico cloreto de zinco (ZnCl_2), a uma concentração de 10% m/v, e após deixadas imersas e em repouso por um período de aproximadamente 16 horas. Terminado o período de repouso as amostras foram lavadas com água destilada até o pH da água de lavagem ficar neutro (medido com fita) e, em seguida, foram levadas novamente a estufa para mais uma secagem a uma temperatura de 115 °C. Posteriormente a secagem, as amostras foram colocadas em forno Jung a uma temperatura de 600°C e uma taxa de aquecimento de 10°C/min por durante 24 horas, dando início a carbonização das amostras. Este forno Jung pertence ao laboratório de biotecnologia e bioquímica da faculdade de química da PUCRS.

Ao finalizar a etapa de carbonização as amostras (2, 4, 6 e 8) foram retiradas do forno e foi dado início a lavagem com solução de ácido clorídrico 2 M ($\text{HCl} - 2 \text{ mol.L}^{-1}$) para a abertura dos poros. Para tornar mais rápido e eficiente o procedimento de lavagem com HCl foi utilizado um funil de fundo sinterizado e filtração a vácuo com pressão reduzida. Ressalta-se que apenas as amostras 2 e 6 da etapa química passaram pela lavagem com HCl. A seguir, as amostras foram levadas a estufa e secas a uma temperatura de 115°C até que atingissem massa constante. Finalizada a secagem, as amostras foram armazenadas em um dessecador para posteriores caracterizações.

Rota física

Na rota física as amostras (3, 4, 7 e 8) não passaram pela fase de impregnação do agente químico (ZnCl_2), desta maneira, foram direto para a etapa de carbonização em forno Jung, com a mesma temperatura da rota química de 600°C. É nesta fase que o carvão será ativado. Após a



carbonização, as fases seguintes são as mesmas que as da rota química, porém, das quatro amostras da etapa física, apenas duas (amostra 4 e 8) passaram pela lavagem com HCl.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Matéria prima

Análise da umidade e rendimento gravimétrico

Inicialmente foram separadas 3 amostras, colocadas em cadinhos de porcelana e pesadas em balança semi-analítica. Somando os pesos das três amostras iniciais, elas totalizavam um valor de 300,67 g. Posteriormente iniciou-se a etapa de secagem em estufa até que as amostras obtivessem massas constantes e assim poder ser calculada a quantidade de umidade removida de cada amostra como apresenta a Tabela 2 a seguir. Esta etapa anterior a carbonização é necessária, uma vez que, a literatura (ZANUNCIO, 2013) afirma que a umidade diminui o rendimento gravimétrico devido a queima de parte do material para vaporização da água. O rendimento gravimétrico é definido como: a razão entre o carvão obtido no final do processo e a quantidade de matéria prima utilizada no início do processo.

Tabela 2 - Saldos de secagem e umidade para cada amostra.

Pesagem	Amostra 1 (g)	Amostra 2 (g)	Amostra 3 (g)
1	100,05	100,20	100,42
2	92,36	91,96	92,87
3	91,23	91,10	91,48
4	91,13	90,93	91,33
5	91,00	90,90	91,29
Umidade	9,04%	9,28%	9,09%

A secagem foi realizada em cinco dias diferentes até a obtenção da massa constante. A estufa funcionava a uma temperatura de 115 °C por um período de 2 horas em todos os cinco dias. Ao fim da secagem, o somatório do peso das três amostras totalizava 273,19 g. E a média de umidade removida da amostra foi de 9,14%.

Em relação ao rendimento gravimétrico, foi utilizado como exemplo a amostra 2 (Rota química – Partícula inferior a 500 µm – lavagem com HCl). Após a matéria prima passar pela secagem ela foi pesada e foi verificada uma massa de 2,26 g. Depois da pesagem da matéria-prima seca, ela foi encaminhada para o forno para a fase de carbonização. Ao fim da carbonização, a amostra 2 foi lavada com HCl e, em seguida, levada para mais uma secagem até obter massa constante. A massa seca do carvão apresentou um peso de 0,28 g. Com as duas pesagens feitas, foi calculado o rendimento gravimétrico da amostra que obteve um rendimento de 12,39%. O mesmo procedimento foi feito para as 7 amostras restantes e observou-se um rendimento gravimétrico em torno de 12%.

De acordo com o Zanuncio (2013), após secagem de 3 meses das toras abatidas, foi alcançado uma umidade de 35,44% para *Eucalyptus urophylla* VM 4 e 26,45 % para a espécie *Corymbia citriodora*. O rendimento gravimétrico foi respectivamente de 31,56% e 31,05%. Portanto, segundo como foi observado em relação aos resultados de Zanuncio (2013), o rendimento gravimétrico obtido a partir do resíduo de erva-mate se mostrou muito inferior quando comparado com as toras de *Eucalyptus urophylla* VM 4 e *Corymbia citriodora*, já que a média do rendimento gravimétrico das 8 amostras do resíduo de erva-mate foi de apenas 12%.

Separação por granulometria

Após serem divididas por tamanho de partícula as amostras foram pesadas, e o efeito pode ser observado na Tabela 3, que apresenta a massa de amostra que passou em cada peneira, bem como, a abertura correspondente de cada peneira que confere o tamanho de partícula.

Tabela 3 - Peso das partículas retidos por cada abertura de peneira.

Abertura da peneira (#)	Abertura da peneira (mm)	Peso da amostra (g)
9	1,981	48,77
16	0,991	155,10
24	0,701	31,76
32	0,495	14,20
100	0,147	8,78
200	0,074	3,26
	Total	261,87

Por fim, com o intuito de reduzir o número de amostras para seguir o trabalho, as amostras foram separadas em faixas de tamanho de partícula. Os pesos de cada amostra foram calculados e estão demonstrados na Tabela 6. Observa-se que a maior quantidade de partículas ficou na amostra 1 ($1,981 \text{ mm} > D_c > 0,495 \text{ mm}$), correspondendo a 89,98% do total peneirado. Em um estudo realizado por Dallago e colaboradores (2008), foi observado que o tamanho da partícula do carvão ativado é extremamente relevante na espessura da área superficial do produto e, por consequência, no favorecimento da lixiviação do agente ativador da estrutura do carvão. Foram utilizadas duas granulometrias diferentes de carvão: moído (diâmetro menor que $600 \mu\text{m}$) e granulado (diâmetro maior que $600 \mu\text{m}$) e foi notado um aumento expressivo (aproximadamente 100%) na área superficial das amostras com diâmetro de partícula menor que $600 \mu\text{m}$. Tendo em vista o trabalho realizado por Dallago e colaboradores (2008), percebe-se que o tamanho de partícula influencia diretamente na área superficial do carvão, porém a faixa do tamanho de partícula que foi trabalhada pelos autores é bem menor do que a proposta neste trabalho. Outros autores como Gonçalves e colaboradores (2007) e Juchen e colaboradores (2014) empregaram tamanhos de partícula maiores, inclusive a que do presente trabalho (1,50 mm, 2,00 mm e 2,80 e menores que 3,35 mm, respectivamente) e também obtiveram sucesso na obtenção do carvão ativado. A utilização de faixas diferentes será importante para uma futura comparação com outros estudos como os que foram utilizados como referência para este trabalho.

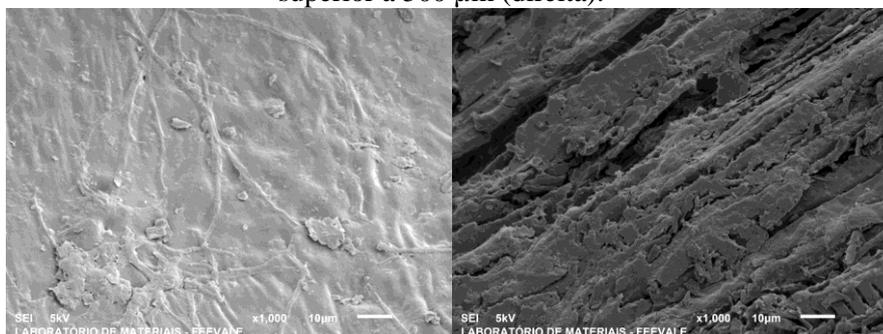
Tabela 4 - Faixas dos tamanhos partícula para cada amostra.

Amostra 1	Amostra 2
$1,981 \text{ mm} > D_c > 0,495 \text{ mm}$	$D_c \leq 0,495 \text{ mm}$
Massa= 235,63 g	Massa= 26,24 g
89,98%	10,02%

Morfologia do resíduo de erva-mate

Quando utilizado o MEV para analisar a morfologia da matéria prima (palitos), foi notada uma superfície completamente ausente de poros como pode ser ressaltada pela Figura 16. Sendo assim, o resíduo de erva-mate foi submetido ao processo químico e físico para que pudesse atingir as características morfológicas necessárias.

Figura 1 - Imagens do MEV da matéria prima com granulometria inferior a 500 μm (esquerda) e superior a 500 μm (direita).



4.2. Obtenção do carvão ativado

A busca pela obtenção do carvão ativado foi feita através das rotas física e química. Os procedimentos foram realizados seguindo os procedimentos metodológicos demonstrados neste trabalho. Após o processo de carbonização a temperatura de 600°C nas duas rotas trabalhadas. Após passar pelo processo de carbonização, essas quatro amostras foram mais uma vez divididas, e passaram a ser 8 amostras diferentes. Além da diferença de rota e granulometria, algumas amostras foram lavadas em uma solução de HCl com o objetivo de abrir mais os poros do carvão obtido. A Tabela 1 exemplifica bem essa divisão. Sendo assim, passaram a ser avaliadas três variáveis distintas que podem influenciar na qualidade do carvão que foi obtido.

4.3. Morfologia

Após a obtenção do carvão através das rotas física e química, as 8 amostras foram analisadas pelo MEV e as imagens adquiridas estão representadas a seguir nas Figuras 2, 3, 4 e 5.

Figura 2 - Imagens obtidas por MEV das amostras 1 e 2, respectivamente. Rota Química. Legenda: Esquerda=Inferior a 500 µm sem HCl; Direita=Inferior 500 µm com HCl.

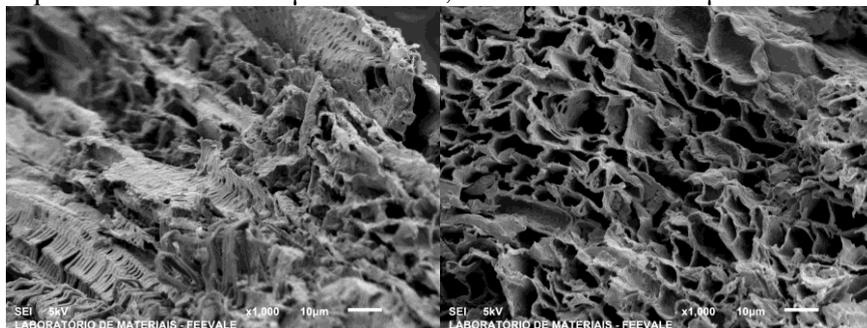


Figura 3 - Imagens obtidas por MEV das amostras 3 e 4, respectivamente. Rota Física. Legenda: Esquerda=Inferior a 500 µm sem HCl; Direita=Inferior 500 µm com HCl.

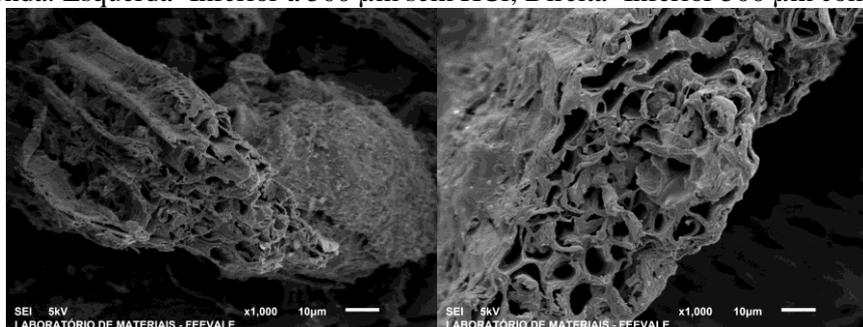


Figura 4 - Imagens obtidas por MEV das amostras 5 e 6, respectivamente. Rota Química. Legenda: Esquerda=Superior a 500 µm sem HCl; Direita=Superior 500 µm com HCl.

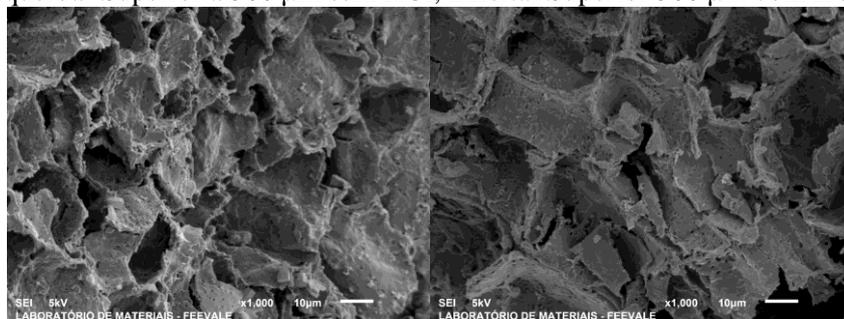
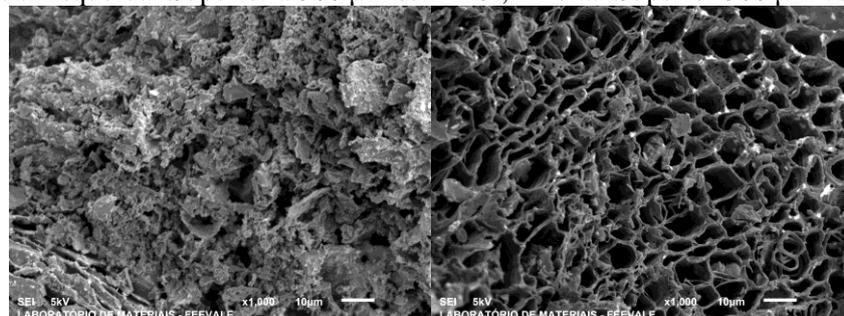


Figura 5 - Imagens obtidas por MEV das amostras 7 e 8, respectivamente. Rota Física. Legenda: Esquerda=Superior a 500 µm sem HCl; Direita=Superior 500 µm com HCl.



Conforme analisado através das imagens foram escolhidas apenas as amostras 2, 4 e 8 para fazer a análise morfológica dos poros, em virtude das demais não possuírem uma quantidade substancial de poros completamente abertos, o que comprometeria a eficiência desse carvão ativado.

4.4. Tamanho dos poros

Para definir o tamanho dos poros, as imagens do MEV das amostras 2, 4 e 8 foram analisadas pelo *software* ImageJ. Foram determinados 15 poros para cada imagem de amostra e verificados seus diâmetros. Além dos diâmetros de cada poro selecionado, o *software* também informa o desvio padrão relacionado ao tamanho dos poros, o que permite inferir a respeito da homogeneidade do tamanho dos poros de cada amostra escolhida. Com o *software* (ImageJ), também foi possível montar os histogramas da distribuição do tamanho de poro, o que revela que a técnica utilizada é viável para tal caracterização, o que segundo Fernandes (2011), que fez os histogramas da distribuição do tamanho de partícula de suas amostras de catalisador pelo BSE (Elétrons retroespalhados, do inglês *back scattering electrons*), utilizando um Microscópio do tipo FEG (*Field Emission Gun*) é de suma importância para verificação da homogeneidade do material obtido.

As características para a obtenção de cada uma das três amostras escolhidas são apresentadas a seguir: a amostra 2 (Figura 6) possui tamanho de partícula inferior a 500 μm , foi obtida através da rota química e passou pela lavagem com ácido clorídrico (HCl), já a amostra 4 (Figura 7) possui tamanho de partícula inferior a 500 μm , foi obtida através da rota física e passou pela lavagem com ácido clorídrico (HCl) e, por fim, a amostra 8 (Figura 8) possui tamanho de partícula superior a 500 μm , foi obtida através da rota física e também passou pela lavagem com ácido clorídrico (HCl). As imagens MEV das três amostras (Figuras 6, 7 e 8) e seus respectivos histogramas são apresentadas a seguir.

Figura 6 - Imagem obtida por MEV da amostra 2 com os 15 poros eleitos e seu histograma.

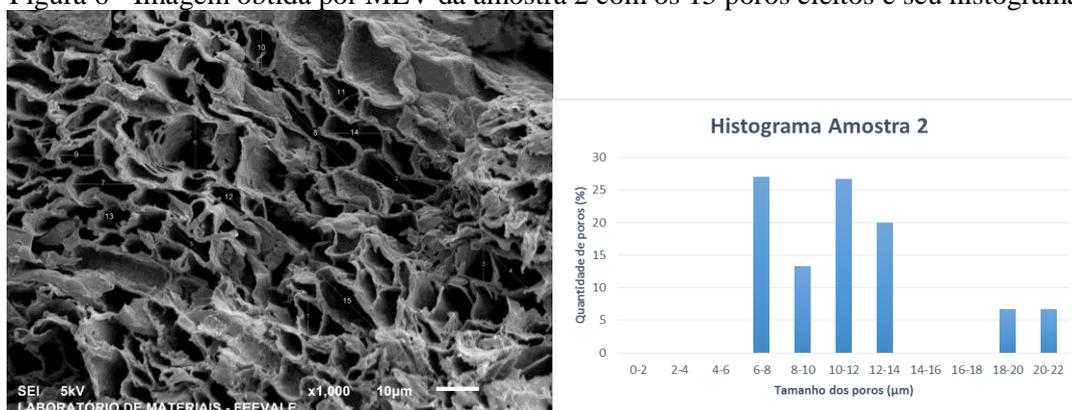


Figura 7 - Imagem obtida por MEV da amostra 4 com os 15 poros eleitos e seu histograma.

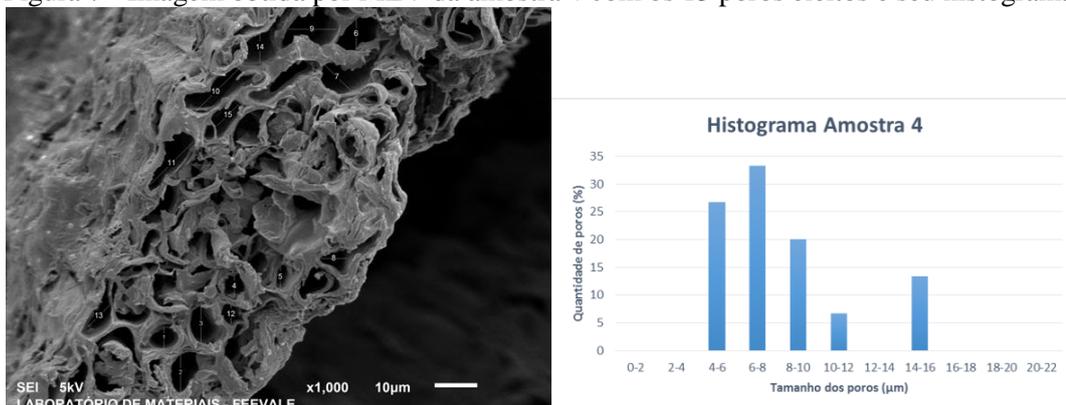
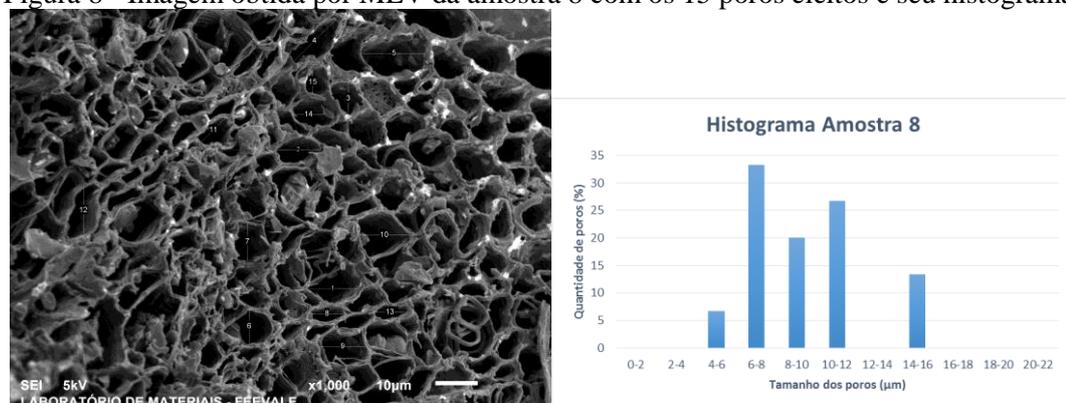


Figura 8 - Imagem obtida por MEV da amostra 8 com os 15 poros eleitos e seu histograma.



Ao observar as imagens MEV das Figuras 23, 25 e 27, pode-se notar um número significativo de poros abertos para cada amostra. As imagens transparecem uma uniformidade e organização maior dos poros da amostra 8, além de uma maior quantidade de poros totalmente abertos. Em relação aos histogramas (Figuras 24, 26 e 28), eles apresentam um comportamento muito semelhante, com uma maior concentração de poros na faixa de 6 a 8 µm, com destaque para a amostra 4 onde se encontra uma maior distribuição de poros menores e a amostra 2 onde se encontra poros maiores de 20 µm. Esses histogramas tiveram como base a Tabela 4 a seguir, que contempla as medições de cada um dos poros selecionados, além da média simples do tamanho desses poros e seus respectivos desvios padrão.

Tabela 4 - Tamanhos de partícula, média e desvio padrão de cada amostra.

Poro	Tamanho do poro (μm)		
	Amostra 2	Amostra 4	Amostra 8
1	6,866	5,152	11,493
2	13,298	9,091	9,851
3	7,612	8,636	7,164
4	10,976	5,253	14,072
5	11,398	5,253	14,726
6	12,687	7,071	7,960
7	13,532	8,857	9,154
8	21,108	6,263	7,562
9	8,557	11,313	10,547
10	9,552	15,999	11,741
11	10,976	14,571	8,162
12	7,317	4,444	10,945
13	6,192	7,428	6,368
14	11,940	6,667	7,562
15	18,856	7,142	4,975
Média tamanho dos poros (μm)	11,39	8,209	9,485
Desvio Padrão (μm)	4,230	3,406	2,778

De acordo com o *software* Image J, os poros da amostra 8 tiveram o menor desvio padrão em relação ao seu tamanho, que registrou 2,778 μm para mais ou para menos, dessa maneira, é possível dizer que este carvão ativado apresenta a melhor homogeneidade quando comparado as amostras 2 e 4, embora não seja a amostra que tem a menor média dos tamanhos de poro, característica que pertence a amostra 4, com o valor de 8,209 μm . A amostra 2, foi a que obteve os piores resultados quanto a homogeneidade e tamanho médio dos poros, com o maior desvio padrão entre as três amostras, valor de 4,230 μm , e maior tamanho médio dos poros com 11,39 μm . Conforme a Tabela 1, todos os poros das três amostras pertencem ao grupo dos macroporos ($\text{Ø} > 50 \text{ nm}$), já que o menor poro selecionado entre todas as amostras tem o tamanho de 4.444 nm.

Foi notada uma limitação importante em relação ao método proposto nesse trabalho. O *software* ImageJ, consegue captar apenas os poros que se encontram na superfície do carvão, os que se encontram no interior do material não conseguem ser identificados. De acordo com Cruz Junior (2010), os macroporos são importantes no transporte das moléculas de poluente para interior do carvão, onde se encontram os meso e microporos. Sendo assim, existe a possibilidade de se ter poros menores dos que foram encontrados utilizando apenas o ImageJ como instrumento. É necessário o emprego de algum outro método para complementar o utilizado nesse estudo como, por exemplo, o método *Barret, Joyner e Halenda* (BJH) (CLAUDINO, 2003)

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Haja visto todos os resultados produzidos, conclui-se com este trabalho que foi possível a obtenção do carvão ativado a partir do resíduo de erva-mate (palitos) utilizando tanto a rota química, quanto a rota física no processo. De todas as oito amostras, apenas 3 delas (amostras 2, 4 e 8) tiveram uma quantidade aceitável de poros para serem avaliados e julgados quanto a sua morfologia, tamanho de poro e possível eficiência na remoção de poluentes. Esse resultado expôs a relevante eficiência da lavagem com HCl após o processo de carbonização para a abertura dos poros, tendo em vista, que as três amostras escolhidas passaram por essa lavagem.



Quanto as rotas para obtenção do carvão, a rota física se apresentou como o melhor caminho dada a proposta sugerida neste trabalho. Duas (amostras 4 e 8) das três amostras passaram pelo processo físico. Este resultado significa uma economia financeira e de tempo na obtenção do carvão ativado uma vez que a matéria prima não necessitaria passar pelo tratamento químico inicial com cloreto de zinco ($ZnCl_2$).

Em relação ao tamanho de partícula da matéria prima, duas (amostras 2 e 4) das três amostras pertenciam a faixa menor que 500 μm , levando a crer que quanto menor o tamanho da partícula da matéria prima, melhor a característica do carvão obtido. Contudo, a amostra 8 que pertencia a faixa maior que 500 μm , teve uma homogeneidade maior no tamanho de poro do carvão ativado, com um desvio padrão em relação ao tamanho de poro de 2,778 μm . Além disso, é visível nas imagens a maior uniformidade e quantidade de poros abertos da amostra 8. Para este estudo, isto significa um maior aproveitamento da matéria prima para a obtenção do carvão ativado, já que no peneiramento de uma amostra de resíduo proveniente da ervateira, 89,98% dos palitos de erva-mate se concentraram na faixa maior que 500 μm .

Todos os poros analisados das imagens do MEV pertencem ao grupo dos macroporos ($\varnothing > 50$ nm). Isto denota que, mesmo tendo obtido a ativação do carvão, sua qualidade não é adequada para a remoção de poluentes. Já que os poros mais eficientes para o tratamento de poluentes são os microporos (adsorção de moléculas pequenas) e mesoporos (adsorção de moléculas grandes). Embora os macroporos ainda sejam importantes no transporte dessas moléculas de poluentes para os poros menores que se encontram mais internamente no carvão ativado. Dessa forma, essa pode ser uma limitação da análise dos poros utilizando exclusivamente o *software* ImageJ, já que não é possível observar a existência desses poros menores do interior do carvão obtido. O método BJH poderia então ser utilizado para uma futura análise dessa possibilidade de poros menores contidos mais internamente. Além disso, para buscar reduzir esses poros, talvez o aumento da temperatura na fase de carbonização da matéria prima ou a utilização de algum outro reagente de ativação para a rota química sejam soluções viáveis e eficientes.

Para fins de obtenção apenas como carvão vegetal, o cálculo do rendimento gravimétrico não mostrou bons resultados, já que há uma relação de quantidade de carvão obtido e quantidade de matéria prima utilizada em torno de apenas 12% das 8 amostras analisadas.

Agradecimentos

Agradeço a Faculdade Dom Bosco de Porto Alegre, assim como ao Laboratório de Química desta Faculdade por me proporcionar a infraestrutura necessária para a realização deste trabalho.

Também agradeço aos meus professores do curso de Graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária, da Faculdade Dom Bosco de Porto Alegre.

Agradeço a empresa Barão Comércio e Indústria de Erva-Mate LTDA, por fornecer a matéria prima e informações essenciais, bem como as Universidades Feevale e PUCRS pelo espaço e equipamentos necessários para o alcançar os objetivos propostos.



6. REFERÊNCIAS

AMAVISCA, C. V. **Uso de resíduo agrícola como base para a preparação de carvão ativado.** Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS. 2012.

BHATNAGAR, A.; SILLANPAA, M. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment - A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 157. 2010.

CGEE – Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. **Estudo prospectivo do setor siderúrgico. NT conversão da biomassa em carvão vegetal.** Brasília, DF. 2008.

CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes.** Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. FL. 2003

DALLAGO, R. M.; DI LUCCIO, M.; TREICHEL, H.; Luciana D. VENQUIARUTO, L. D.; ARPINI, C. A. A. **Geração de carvão ativado: efeito da [ZnCl₂] e do tamanho da partícula na etapa de lavagem ácida sobre a área superficial.** 32º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Fortaleza, CE. 2008.

FANGMEIER, M.; HOEHNE, L. **Avaliação de carvão ativado e de sílica como adsorventes para amostras com corantes e com sódio.** Universidade Integrada Vale do Taquari de Ensino Superior - UNIVATES. Revista Destaques Acadêmicos. Vol 1 nº. 4. Lageado, RS. 2012.

FERNANDES, J. S. **Catalisadores de paládio suportado em carvão ativado para a produção de biocombustíveis.** Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, PB. 2011.

FREDERICO, P.G.U. **Efeito da região e da madeira de eucalipto nas propriedades do carvão vegetal.** Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, MG. 2009.

GOLIN, D. M. **Remoção de chumbo de meios líquidos através da adsorção utilizando carvão ativado de origem vegetal e resíduos vegetais.** Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2007.

GONÇALVES, M.; GUERREIRO, M. C.; BIANCHI, M. L.; OLIVEIRA, L. C. A.; PEREIRA, E. I.; DALLAGO, R. M. **Produção de carvão a partir de resíduo de erva-mate para a remoção de contaminantes orgânicos de meio aquoso. Ciência e agrotecnologia.** vol.31 nº.5 Lavras, MG. 2007. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-70542007000500017> Acesso em: 26 ago. 2015.

JUCHEN, P. T.; GOBI, F. P.; HONORIO, J. F.; GONÇALVES, G. C.; KLEN, M. R. F. **Adsorção e dessorção do corante azul de metileno utilizando o palito de erva-mate.** 10º Encontro Brasileiro sobre Adsorção. Guarujá, SP. 2014.

LEAO, A. L.; CHERIAN, B. M.; SOUZA, S. F.; THOMAS, S. **Produção de materiais alternativos a partir de resíduos agroindustriais, se apresenta como alternativa viável para a redução de custos na disposição dos rejeitos.** Revista Citricultural Atual. Nº. 80. 2011.



LINHARES, B. C. **Preparação de carvão ativado a partir de resíduos de erva-mate e seu uso como adsorvente na remoção de poluente orgânico em solução aquosa.** Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria, RS. 2013.

MARSH, H; REINOSO, F. R. **Activated Carbon.** Amsterdam, Elsevier. 2006.

MUCCIACITO, J. C. **Conceitos e aplicações do carvão ativado.** *Revista e Portal Meio Filtrante.* Ano 5. Ed. 22. 2006. Disponível em: < <http://www.meiofiltrante.com.br/materias.asp?id=254>> Acesso em: 25 ago. 2015.

SAMPAIO, R.S. **Conversão da biomassa em carvão vegetal. Situação Atual com Tendências 2025.** CGEE- Centro De Gestão e Estudos Estratégicos. Belo Horizonte, MG. 2008.

SANTOS, S. F. O. M. **Produção de carvão vegetal em cilindros metálicos verticais: Alguns aspectos referentes à sustentabilidade.** Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, PR. 2007.

SINDIMATE-RS – Sindicato da Indústria do Mate no Estado do Rio Grande do Sul. **Dados Estatísticos – Erva Mate.** 2013. Disponível em: < <http://sindimaters.com.br/pagina.php?cont=estatisticas.php&sel=9>> Acesso em: 24 ago. 2015.

ZANUNCIO, A. J. V. **Influência da secagem da madeira de *Eucalyptus* e *Corymbia* na produção e qualidade do carvão.** Universidade Federal de Lavras. Lavras, MG. 2013.