

ESTUDO COMPARATIVO DE CARVÕES ATIVADOS UTILIZANDO MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA⁽⁰¹⁾

Rosana Ravaglia Soares⁽⁰²⁾

Olavo Barbosa Filho⁽⁰³⁾

Guillermo Solórzano⁽⁰⁴⁾

RESUMO

O carvão ativado vem sendo amplamente utilizado na indústria de recuperação de ouro. Para um bom rendimento do processo, a qualidade do carvão ativado tem se revelado de importância crítica. Assim, deve-se optar por um material com alta resistência mecânica e uma boa capacidade de adsorção, características estas diretamente ligadas à matéria-prima e ao processo de fabricação. Neste contexto, foram avaliados comparativamente carvões ativados comerciais de diversas procedências (EUA, França, Brasil), tendo-se observado diferentes teores de impurezas de origem mineral. A caracterização morfológica e composicional dos diferentes carvões esta baseada em observações com microscopia eletrônica de varredura juntamente com espectroscopia por dispersão de energia característica de raios-x (EDX). O nível de informações assim obtido tem permitido apresentar algumas hipóteses sobre os processos que podem conduzir à perda da capacidade de adsorção em presença de impurezas minerais.

Palavras chave: carvão ativado, adsorção, hidrometalurgia.

1.0 - INTRODUÇÃO

O carvão ativado é um polímero orgânico complexo e não meramente um aglomerado amorfo do elemento carbono. Difere, contudo, de outros polímeros orgânicos devido à sua excepcional área superficial, de 500 - 1400 m²/g, podendo em certos casos chegar a 2500 m²/g (1, 2). Assim, o carvão ativado tem diversas aplicações industriais tanto em processos de separação de gases quanto de líquidos.

(01) Trabalho a ser apresentado ao 51º Congresso Anual da ABM, Porto Alegre, RS, 5 a 9 de agosto de 1996.

(02) Engenheira Metalúrgica, aluna de mestrado DCMM/PUC - Rio.

(03) Engenheiro Químico, M.Sc., Ph.D, DCMM/PUC - Rio.

(04) Engenheiro Metalúrgico, M.Sc., Ph.D, DCMM/PUC - Rio.

Os estudos sobre o uso do carvão ativado como adsorvente para metais preciosos começaram no início do século XIX, mas somente em 1880 Davis registrou uma patente de um processo em que o carvão ativado era usado para recuperar o ouro de soluções clorídricas (3, 4).

Outros estudos foram feitos sobre a adsorção utilizando carvão ativado, mas este processo era muito caro em relação ao então utilizado (Processo Merrill - Crowe), uma vez que o carvão ativado tinha que ser queimado para a retirada do ouro, não podendo, portanto, ser reutilizado. Em 1950, Zadra desenvolveu um processo para retirar o ouro e a prata do carvão carregado, viabilizando a operação economicamente. Ao longo dos últimos vinte anos, houve um grande aumento das aplicações industriais da adsorção do ouro utilizando carvão ativado, devido aos processos CIP e CIL (2, 3).

Para se ter um processo com um rendimento satisfatório é necessário que se faça uma boa seleção do carvão ativado, evitando assim perdas de ouro ou tempos de residência excessivos para recuperação do metal. Numa boa seleção, o preço e a resistência mecânica do carvão não são portanto, os únicos fatores a serem levados em conta. As propriedades mais importantes do carvão ativado para seu uso na extração de ouro podem ser listadas, a saber (2, 3, 5):

- (1) Capacidade de adsorção
- (2) Taxa de adsorção
- (3) Resistência mecânica
- (4) Distribuição granulométrica
- (5) Teor de impurezas

Os carvões de melhor qualidade são aqueles que apresentam uma alta capacidade e taxa de adsorção, mesmo a partir de soluções com baixas concentrações de ouro, em operação a baixa temperatura (i. e., temperatura ambiente) (5).

No presente trabalho, foram avaliados comparativamente três tipos de carvões ativados comerciais, tendo-se observado diferentes teores de impurezas minerais que parecem interferir diretamente em suas capacidades de adsorção.

2.0 - CARVÃO ATIVADO

O carvão ativado é um material que tem propriedades únicas dentre as substâncias orgânicas. Isso porque, desde a sua ativação, possui uma grande quantidade de hidrogênio e oxigênio adsorvidos (1, 6, 7). Ele é caracterizado principalmente por suas propriedades adsortivas e catalíticas. Além disso, o processo de ativação determina a área superficial do produto e a natureza dos óxidos na sua superfície, enquanto que a sua estrutura e a distribuição de tamanho dos poros são determinadas pela natureza da matéria-prima (8).

Entre as matérias-primas mais comumente usadas para produção de carvão ativado encontram-se a madeira, antracito, carvão betuminoso, casca de coco, casca de nozes, caroço de pêssego e turfa (1, 2, 3). Na indústria de extração de ouro, o mais usado é o carvão ativado de casca de coco devido às suas características físicas e químicas, as quais se enquadram melhor no processo de recuperação daquele metal (1).

O processo de produção do carvão ativado ocorre basicamente em dois estágios sequenciais: carbonização e ativação. No primeiro estágio, a matéria-prima é aquecida a aproximadamente 500°C na presença de agentes desidratantes. Nesta etapa são retiradas as principais impurezas na forma de gases (monóxido de carbono, dióxido de carbono e vapor de ácido acético). Isso resulta no desenvolvimento de um produto com uma área superficial entre 10 e 500 m²/g (9, 10). Sais desidratados, tais como cloreto de cálcio, cloreto de magnésio e cloreto de zinco, são utilizados no processo de carbonização para aumentar a porosidade. Após a carbonização, estes sais são recuperados pela lavagem ácida (5, 11). No segundo estágio, o material carbonizado é exposto a uma atmosfera oxidante composta por oxigênio (ar), com ou sem adição de dióxido de carbono, em temperaturas na faixa de 700 - 1000°C, formando assim uma estrutura porosa interna com excepcional área superficial (1, 2, 3, 7).

2.1- Propriedades físicas e químicas

As características físicas e químicas do carvão ativado são influenciadas tanto pela matéria-prima de origem quanto pelo processo de ativação, onde o carvão desenvolve sua estrutura porosa com sítios ativos (1, 6, 7).

Em geral, matérias-primas com estruturas celulares densas resultam num produto com baixa resistência mecânica. Levando em conta este fato, os carvões para indústria de ouro são produzidos basicamente a partir casca de coco, que produz um carvão com boa resistência mecânica, área específica maior que 1000 m²/g e alto grau de atividade na superfície (6).

A quantidade, tamanho e formato dos poros distinguem os vários tipos de carvão ativado e determinam as moléculas que poderão ser adsorvidas (6, 7). A classificação do tamanho dos poros segundo Dubinin (12) é a seguinte:

Macroporos	$x > 100 - 200 \text{ nm}$
Mesoporos	$1,6 < x < 100 - 200 \text{ nm}$
Microporos	$x < 1,6 \text{ nm}$

onde x é o tamanho dos poros. Mais recentemente, o termo supermicroporo tem sido usado para descrever a faixa entre 0,6 a 1,6 nm (13).

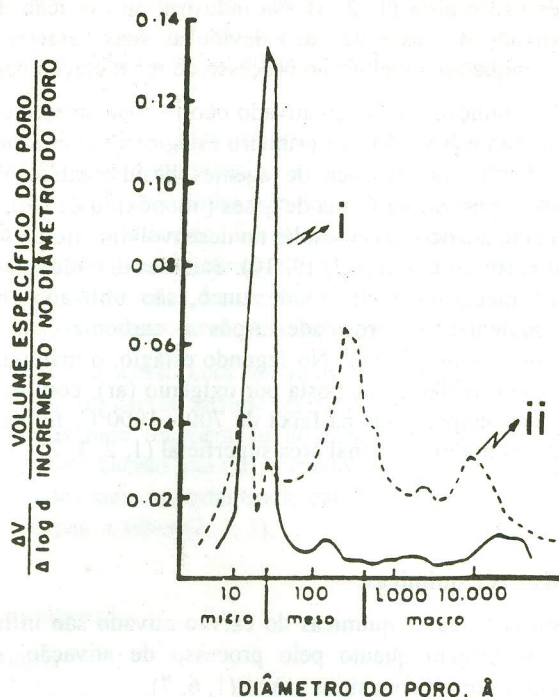


Figura 1 - Distribuição de volume dos poros de carvões ativados típicos: (i) carvão de casca de coco; (ii) carvão mineral (14).

A figura 1 mostra dois tipos de carvão; um de casca de coco com grande número de microporos, ideal para adsorção de moléculas pequenas, e outro derivado de carvão mineral com um grande número de mesoporos, ideal para adsorção de moléculas maiores.

As propriedades adsorptivas não são determinadas apenas pela estrutura de seus poros mas também pela composição química. O esqueleto do carvão pode ser modificado por distúrbios na estrutura cristalina elementar devido a imperfeições nas camadas gráficas, provocando problemas na adsorção de certas substâncias. Outro tipo de distúrbio se deve à carbonização imperfeita ou à incorporação de impurezas durante o estágio de ativação. Algumas impurezas assim incorporadas se combinam com os átomos de carbono formando uma parte orgânica que se distingue do esqueleto carbônico, na estrutura do carvão ativado (1, 2).

3.0 - MATERIAIS UTILIZADOS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 - Materiais utilizados

Foram utilizados carvões ativados comerciais de três procedências:

- Carvão A: carvão ativado do tipo granulado (França)
- Carvão B: carvão ativado do tipo granulado (E.U.A)
- Carvão C: carvão ativado do tipo granulado (Brasil)

A caracterização morfológica e composicional dos carvões foi feita em um microscópio eletrônico de varredura juntamente com espectroscopia por dispersão de energia característica de raios-X (EDX).

Os carvões estão dentro das normas dos fabricantes e têm as características, descritas na Tabela I.

Tabela I - Características dos carvões ativados utilizados.

	CARVÃO A	CARVÃO B	CARVÃO C
Densidade aparente (g/cc)	0,44 - 0,56	0,44 - 0,50	0,40 - 0,55
Umidade (%)	2 máx.	3 máx.	5 máx.
Cinzas (%)	3 máx.	4 máx.	6 máx.
Dureza (%)	98 min.	98 min.	95 min.
Granulometria	8x16	6x16	6x16

3.2 - Procedimento experimental

Os carvões foram lavados com água destilada, secados em estufa à temperatura de 110°C por 1 hora e resfriados até à temperatura ambiente dentro da estufa.

Logo após a secagem foi feito o embutimento em resina. Para preparação superficial das amostras foi utilizada uma sequência de lixas (220, 320, 400 e 600) e de panos para polimento com pasta de diamante (6 μ , 3 μ e 1 μ).

Para serem analisadas no MEV, evitando efeitos de carregamento eletrostático, as amostras receberam a deposição de um filme fino de carbono. No microscópio foi feita, em primeiro lugar, uma varredura por EDX com aumento de 200x para se ter uma noção dos elementos contidos nos carvões. Depois disso, varreu-se toda a amostra à procura de impurezas, com aumentos de até 20.000x.

4.0 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos pela combinação da microscopia eletrônica de varredura com a espectroscopia por dispersão de energia característica de raios-x (EDX), permitem uma análise comparativa dos carvões A, B e C, no que se refere à morfologia, distribuição de porosidade e de elementos químicos com uma certa resolução espacial.

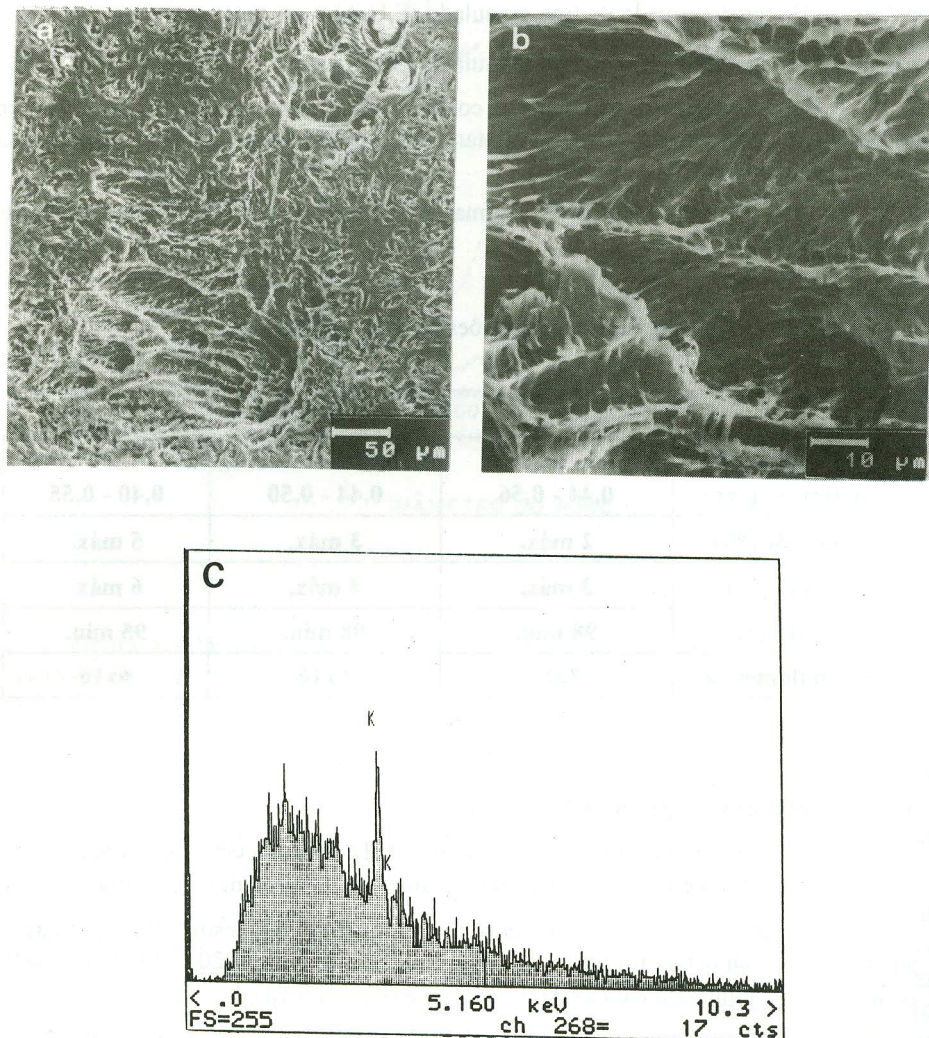


Figura 2: Carvão ativado tipo A. (a) Textura e morfologia dos poros; (b) Detalhe de (a); (c) EDX de (b).

As figuras 2a e 2b mostram micrografias realizadas no carvão ativado tipo A; em toda a região da figura 2b foi registrado o mapeamento por EDX visto na figura 2c. Tratamento idêntico com carvão ativado tipo B resultou nas micrografias e EDX apresentadas na figura 3. Resultados como estes foram obtidos em um grande número de grãos de ambos os tipos de carvão ativado.

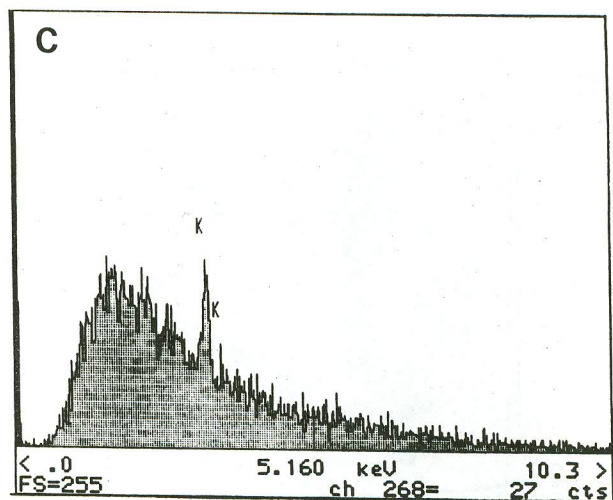
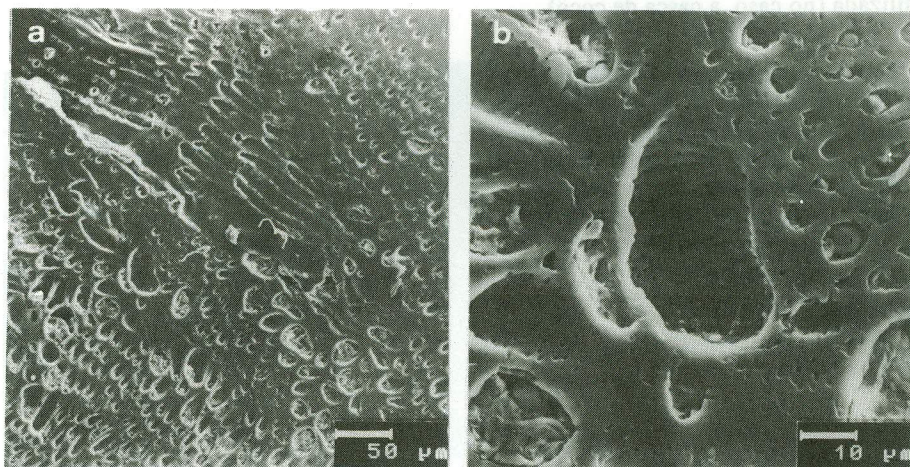


Figura 3: Carvão ativado tipo B. (a) Textura e morfologia dos poros; (b) de (a); (c) EDX de (b).

Os carvões dos tipos A e B possuem similaridade morfológica e quanto à distribuição de poros. As estruturas revelam macroporos regularmente distribuídos em volta das quais se observa uma densa e uniforme distribuição de mesoporos (figuras 2 e 3). Ademais, não foram detectadas, com os aumentos utilizados, partículas de impurezas estranhas à estrutura dos carvões. De fato, análises por meio de EDX apenas indicaram a presença de potássio, o qual, pelos padrões observados, deve estar integrado à própria estrutura dos carvões, já devendo estar presente na matéria-prima utilizada (no caso, a casca de coco).

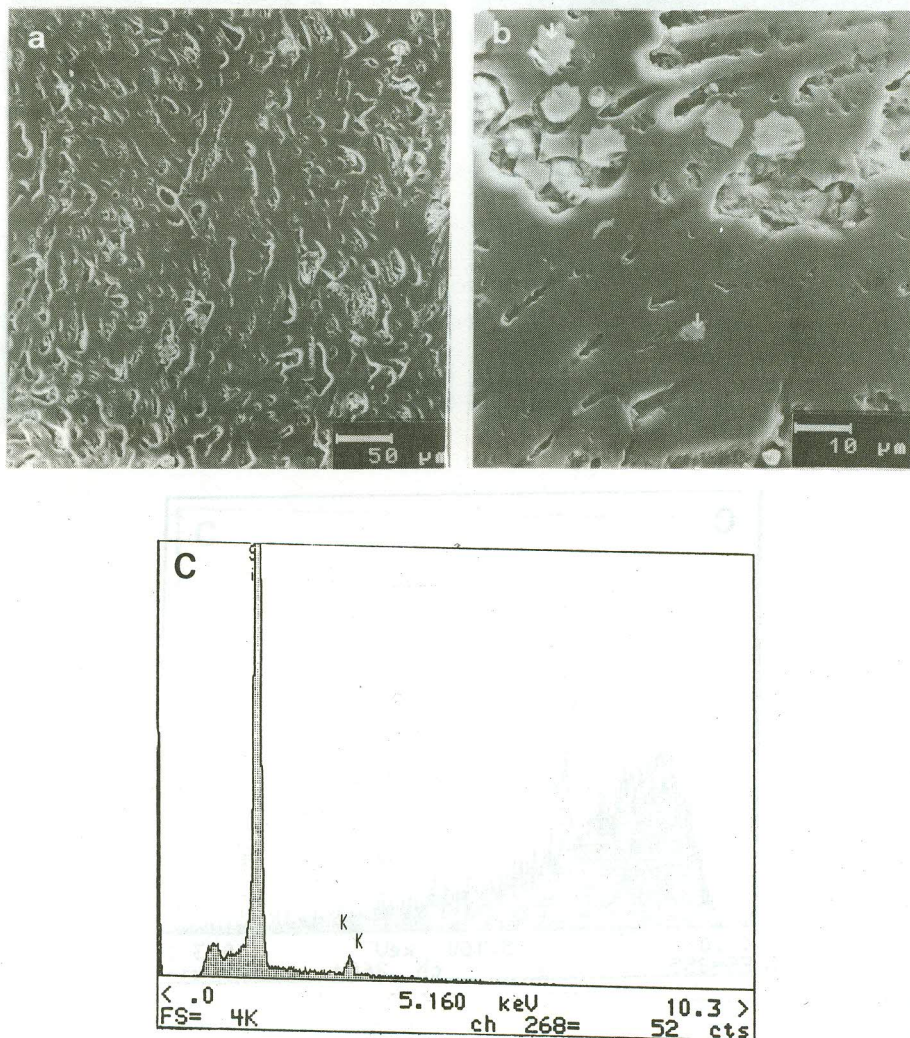


Figura 4: Carvão ativado tipo C. (a) Textura e morfologia dos poros; (b) Detalhe de (a); (c) EDX pontual de (b).

Resultados diferentes foram obtidos com o carvão ativado tipo C. A estrutura deste carvão apresentou um padrão irregular quando comparada com os tipos A e B, acima descritos. Isto pode ser percebido nas micrografias das figuras 4a e 4b. Observaram-se, ao longo da estrutura, zonas com diferentes texturas e distribuição dos poros. Outra observação interessante é a presença marcante de impurezas minerais sob a forma de cristais em cuja composição destaca-se o elemento silício.

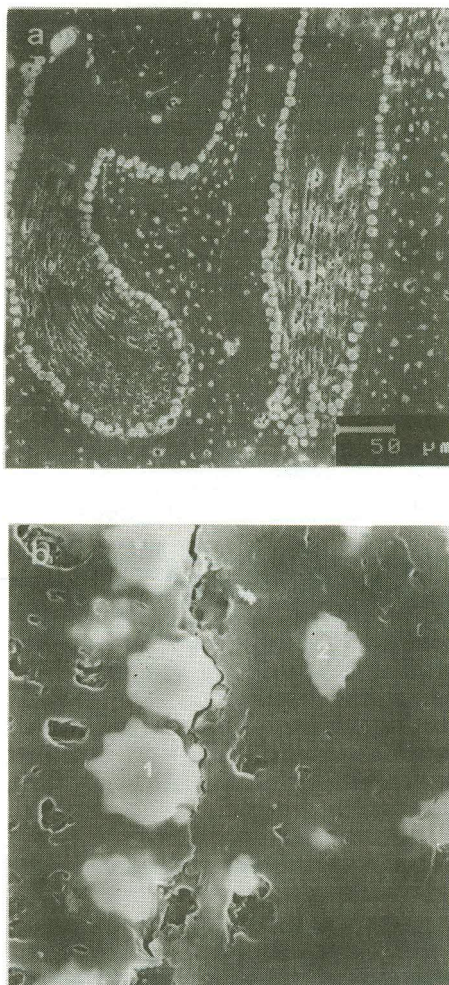


Figura 5: Carvão ativado tipo C. (a) Região com grande presença de cristais de silício; (b) Detalhe de (a).

Esses cristais são facilmente percebidos na figura 5. Aparentemente, tratam-se de cristais de quartzo, uma vez que nenhum outro elemento além do próprio silício foi detectado no EDX (figura 4 e seguintes). É ainda interessante notar a tendência desses cristais se acumularem nas zonas de fronteira entre porções da estrutura com diferenças de texturas e distribuição dos poros, conforme ilustrado nas figuras 5a e 5b. Na figura 6 são mostrados EDX sobre dois pontos diferentes da área vista na figura 5b. Cabe ser ressaltado que tais diferenças texturais não são observadas nos carvões dos tipos A e B, nos quais também não foram detectadas impurezas minerais.

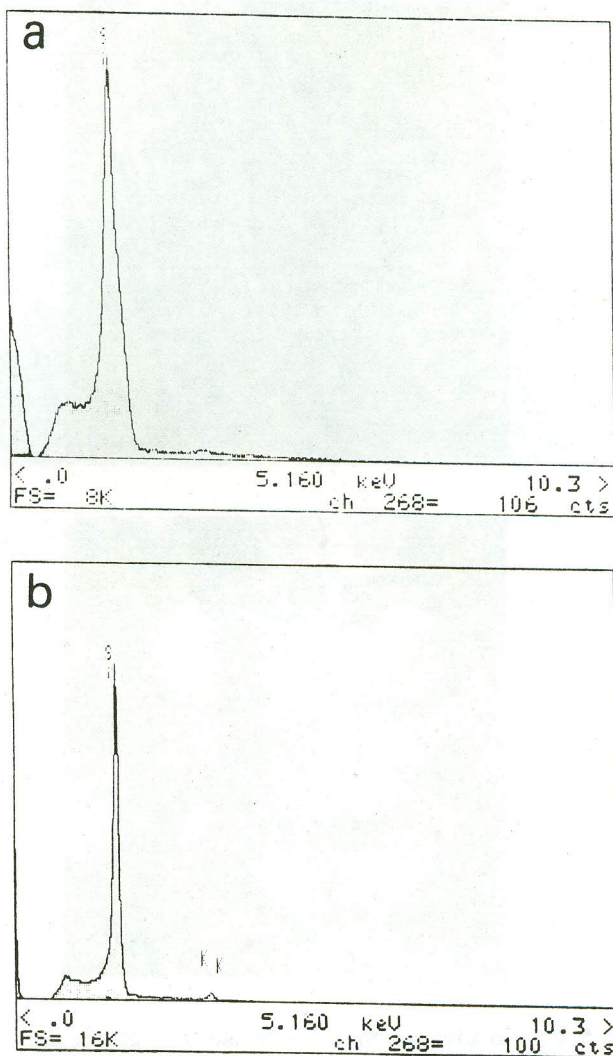


Figura 6: EDX pontual. (a) No ponto 1 da figura 5b; (b) No ponto 2 da figura 5b.

Outra observação importante relacionada com a presença de impurezas minerais na carvão tipo C é ilustrada na figura 7b, onde se percebe que os cristais se situam no interior dos poros do carvão ativado, obstruindo-os. Essa observação, em conjunto com as demais acima citadas, sugerem fortemente que esta presença marcante de impurezas minerais no carvão tipo C deve estar relacionada com a sua menor capacidade e características de adsorção quando comparadas com as dos carvões tipo A e B.

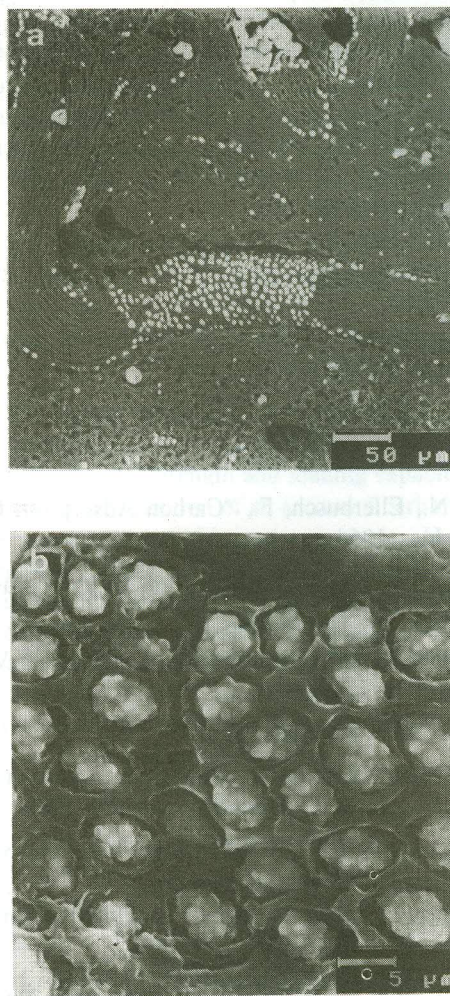


Figura 7: Carvão tipo C. (a) Região com grande presença de silício; (b) Detalhe de (a).

5.0 - CONCLUSÕES

Os estudos comparativos aqui apresentados revelam uma grande similaridade de morfologia e textura dos carvões dos tipos A e B, cujos mapeamentos no EDX também foram idênticos. No carvão tipo C foram detectados, a nível estrutural, zonas com diferentes texturas e distribuição de poros seguindo um padrão irregular. Ademais, foi detectada a presença marcante de impurezas minerais sob a forma de cristais com tendência pronunciada a se agruparem nas fronteiras entre zonas de diferentes texturas e distribuição de poros. Várias micrografias mostraram também estes cristais localizados de modo a obstruir os poros do carvão. Os resultados apresentados neste trabalho sugerem que a presença marcante de impurezas minerais no carvão ativado tipo C causa uma diminuição na sua capacidade de carregamento e desempenho quanto à adsorção. O carvão ativado tipo C também mostrou menor resistência mecânica que os tipos A e B, resultando numa maior produção de finos devido à agitação mecânica, em experimentos de adsorção em meio aquoso em escala de laboratório. O levantamento, em laboratório, de isotermas de adsorção com os três tipos de carvão confirmou as conclusões relatadas acima.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Maria de Fátima da Silva Lopes, M.Sc., pela colaboração na utilização do MEV/EDX.

REFERÊNCIAS

1. Cheremisinoff, P. N., Ellerbusch, F., "Carbon Adsorption Handbook", Ann Arbor Science Publishers Inc., 1054 pp.
2. Marsden, J., House, I., "The Chemistry of Gold Extraction", Ellis Horwood Limited, 597 pp, 1993.
3. Yannopoulos, J. C., "The Extractive Metallurgy of Gold", Van Nostrand Reinhold, New York, 281 pp, 1991.
4. Davis, W. N., U. S. Patent 227,963, 1880.
5. Mambe, N., The Mechanism of Gold Adsorption on Carbon from Cyanide Solution, PhD Thesis, Imperial College, University of London, 1988.
6. Quispe, A. R., Sampaio, C. H., Recuperação de Ouro a partir de Soluções Cianetadas com Utilização de Carvão Ativado, p. 112 - 131, in: Ciminelli, V. S. T. e Salum, M. J. G. (eds), Extração de Ouro: Fundamentos Prática e Meio Ambiente", Ass. Bras. Tec. Min., Belo Horizonte, MG, 1992.
7. Bailey, P. R., Application of Activated Carbon to Gold Recovery, p. 379 - 609, in: Stanley, G. G. (ed), "The Extrative Metallurgy of Gold in South Africa", South African I.M.M., Johannesburg, 1072pp., 1987.
8. Ladeira, A. C. Q., Caracterização Tecnológica de Carvões Ativados Empregados como Adsorventes na Indústria de Ouro: Propriedades Físicas, Químicas e Estudo

9. Czechowski, F. *et al.*, The development of Porosity in Group Components of Brown Coals on Carbonisation and Activation, Characterisation of Porous Solids, Soc. Chem. Ind., London, 1970.
10. Marsh, H. *et al.*, The Adsoptive properties of Activated Plum Stone Chars, Carbon 13, p. 103 - 109, 1975.
11. Cook, R., The Adsoption of Gold on Carbons, PhD Thesis, Imperial College, Universite of London, 1986.
12. Dubinin, M. M., Porous Structure and Adsorption properties of Active Carbons, citado na Referência 2.
13. Dubinin, M. M., Microporous Structure of Carbonaceous Adsorbents, citado na Referência 2.
14. MacDougall, G. J. & Hancock, R. D., Gold Complexes and Activated Carbon: a Literature Review, Gold Bull., vol.14, 1981.

A COMPARATIVE STUDY OF ACTIVATED CARBONS USING SCANNING ELECTRON MICROSCOPY

ABSTRACT

Activated carbon has been widely used for the recovery of gold from solutions in gold extraction plants. The quality of the activated carbon is essential in achieving an efficient recovery. High mechanical strength and loading capacity are among the main properties to be considered in the selection of an activated carbon. These properties are dependent on the raw materials and fabrication process. In the present work, a comparative assessment was made of activated carbons from several manufacturers (from USA, France and Brazil), different grades of mineral impurities having been observed. The morphological and compositional characterization of the activated carbons is based on scanning electron microscopy coupled with energy dispersive x-ray spectrometry. The resulting data are used to cast some hypothesis concernig the processes eventually involved in the reduction of the loading capacity of the activated carbon due to the presence of mineral impurities.

Key-Words: activated carbon, adsorption, hydrometallurgy.