

AVALIAÇÃO DE CICLOS DE REGENERAÇÃO TÉRMICA DE FIBRAS DE CARVÃO ATIVADO SATURADAS COM CORANTE AZUL BRILHANTE REMAZOL R.

Lucas H.S. Crespo (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Patrícia K.T. Leandro, Patrícia S.C. Souza, André L. Cazetta, Vitor C. Almeida (Orientador), e-mail: vcalmeida@uem.br

Universidade Estadual de Maringá/Centro de Ciências Exatas/Maringá, PR

Área: Ciências Exatas e da Terra e subárea Química.

Palavras-chave: Carvão ativado, azul brilhante remazol R., regeneração.

Resumo

O presente trabalho propôs avaliar os ciclos de regeneração térmica de fibras de carvão ativado (FCA), obtidas a partir de resíduos de tecidos de algodão, (100%) saturados com o corante Azul Brilhante Remazol R (ABRR). As propriedades texturais das FCA e das fibras de carvão ativado obtidas após quatro ciclos e regeneração térmica (FCA₄) foram investigadas a partir de análises de fisiossorção de N₂ a 77 K. Os resultados obtidos mostraram um significativo decréscimo nos valores de área superficial BET (S_{BET}) com os quatro ciclos de regeneração realizados. Os valores de S_{BET} variaram de 1634 m² g⁻¹ para a FCA à 1071 m² g⁻¹ para a FCA₄. Adicionalmente, os grupos funcionais de superfície dos materiais foram investigados por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier no modo ATR (FTIR-ATR). Os espectros mostraram mudanças na distribuição das bandas após os ciclos de regeneração, o que pode indicar a incorporação de grupos químicos específicos da estrutura do ABRR às FCA₄.

1. Introdução

Materiais carbonáceos têm sido muitos estudados nos últimos anos com o principal propósito de serem aplicados em processos de adsorção de diversos tipos de poluentes a partir de soluções aquosas (PEZOTI et al., 2016). Dentre os materiais carbonáceos investigados, as fibras de carvões ativados (FCA) são relatadas como um eficiente material adsorvente por apresentarem altos valores de áreas superficiais, grupos funcionais de superfície e elevada cinética de adsorção (XIN et al., 2016). Por outro lado, a preocupação do uso de FCAs em processos de tratamentos para remoção de poluentes está diretamente relacionada com a disposição do material após sua exaustão. Neste sentido, alguns processos podem ser realizados para regeneração destes materiais carbonáceos, tais como: regeneração química, fluido supercrítico, processos eletroquímicos e tratamento térmico (CAZETTA et al, 2013). No presente trabalho foi investigado o processo de regeneração térmica da FCA obtida de retalhos de tecidos de algodão saturada com o corante azul brilhante remazol-R (ABRR). A eficiência do processo empregado foi investigada a partir dos valores de área superficial BET (S_{BET}) e capacidade de adsorção (q_e).

2. Materiais e métodos

2.1. Síntese das fibras de carvões ativados

Retalhos de tecidos de algodão foram usados como precursor de FCA. Para a síntese foram usados 5,00 g do material precursor e 5,00 mL de H_3PO_4 , que foram colocados em contato dentro de um tubo de aço inoxidável. O precursor umedecido com ácido foi levado para estufa à $60^\circ C$ por 24 h. Em seguida, o reator contendo o material foi inserido no forno mufla e submetido um processo de pirólise lenta (taxa de aquecimento de $5^\circ C \text{ min}^{-1}$) de três etapas. A primeira consistiu no aquecimento até $300^\circ C$, permanecendo nesta temperatura por 2 h. Na segunda etapa, a temperatura foi elevada à $500^\circ C$ e mantida por 1 h. Na terceira etapa, o forno foi resfriado até a temperatura de $100^\circ C$. Todo o processo foi realizado sob atmosfera de N_2 com fluxo de $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Decorrida a pirólise, o material obtido foi lavado com solução de NaOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), seguido de volumes de água destilada à quente ($\sim 90^\circ C$) até $pH \approx 6,5$.

2.2. Saturação das FCAs com ABRR e regeneração.

A saturação das FCA foi realizada utilizando uma solução de ABRR com concentração de 500 mg L^{-1} . Em tubos do tipo falcon, 0,040 g das FCA foram adicionadas a 40,0 mL de solução de ABRR e submetidos à agitação mecânica em temperatura ambiente por 240 min a 200 rpm. Para os estudos de regeneração, os materiais saturados foram juntados e uma massa de 2,40 g de FCA saturadas com o corante Azul Brilhante Remazol foram pirolisadas sob atmosfera de nitrogênio ($100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) com taxa de aquecimento de $5^\circ C \text{ min}^{-1}$ a temperatura de $350^\circ C$ por 1 h. O produto obtido da primeira regeneração foi, analisado e novamente saturado e submetido ao outro tratamento térmico. No total, foram realizados 4 ciclos de saturação e regeneração, sendo os produtos nomeados como FCA_1 , FCA_2 , FCA_3 e FCA_4 . O cálculo da quantidade máxima de ABRR adsorvida pelo FCAs e para os produtos obtidos após cada ciclo de regeneração (FCA_x , em que x representa cada ciclo de regeneração), foi realizado pela equação apresentada por (CAZETTA et al. 2013).

2.3. Caracterização dos materiais

As análises texturais do FCAs foram realizadas a partir das análises de fisiossorção de nitrogênio (N_2) a 77 K, utilizando um adsortômetro (*QuantaChrome Nova1200e surface area analyzer*). A área superficial foi determinada utilizando a equação de Brunauer-Emmett-Teller (BET), a partir do ajuste linear da relação p/n^a (p^0-p) e a pressão relativa p/p^0 (THOMMES, M et al 2015). As análises de FTIR- ATR foram realizadas em um espectrômetro Thermo Scientific modelo Nicole IZ10. Os espectros foram registrados com resolução de 4 cm^{-1} e taxa de aquisição de $20 \text{ scans min}^{-1}$ em números de onda que variaram entre 4000 e 400 cm^{-1} .

3. Resultados e Discussão

3.1 Caracterizações dos materiais obtidos

A Tabela 1 apresenta os valores de S_{BET} e quantidade máxima adsorvida de ABRR para FCA e as fibras de carvão ativado regeneradas termicamente (FCA_x).

Tabela 1. Área superficial BET (S_{BET}) e quantidade máxima adsorvida de ABRR (q_e) para a FCA e para os produtos da regeneração (FCA_x).

	FCA	FCA ₁	FCA ₂	FCA ₃	FCA ₄
S_{BET} (m ² g ⁻¹)	1634	1426	1323	1102	1071
q_e (mg g ⁻¹)	128	123	86,8	74,4	60,0

De acordo com os resultados, FCA apresentou elevado valor de S_{BET} , o qual diminui progressivamente com os ciclos de regeneração realizados. Após quatro ciclos de regeneração, a FCA₄ apresentou uma diminuição de 34,5% do valor de S_{BET} quando comparado FCA (valor inicial). Estes valores indicam que as moléculas do corante adsorvido nas FCA_x, podem ter sido degradadas durante o processo de pirólise e parte dos compostos de degradação ficaram retidos nos poros dos materiais, a partir de processo de polimerização. A diminuição dos valores S_{BET} foram confirmadas pelos valores de q_e , os quais variaram de 128 mg g⁻¹ para FCA à 60,0 para FCA₄. As isotermas de adsorção e dessorção de N₂ para FCA e FCA₄ são apresentadas na Figura 1a.

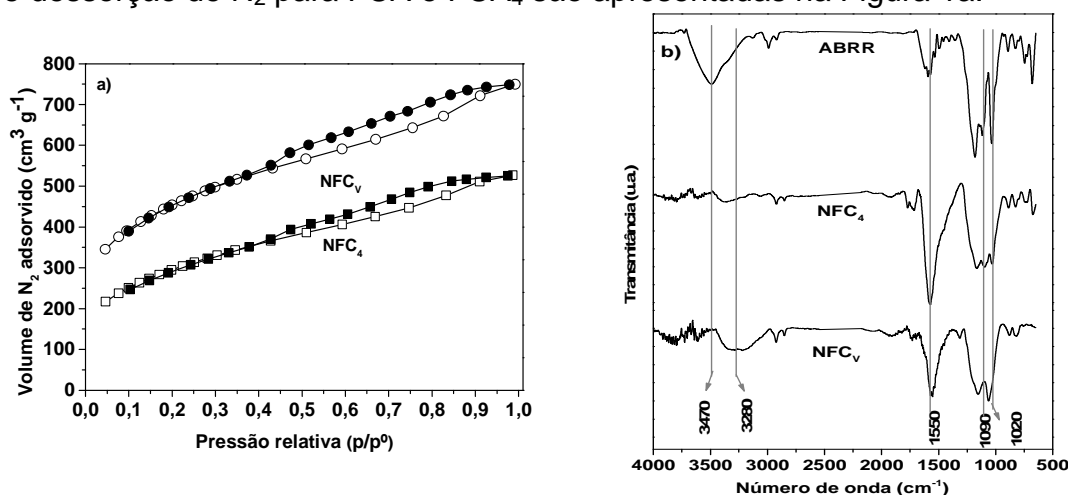


Figura 1. Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ a 77 K para FCA e FCA₄ (a). Espectros de FT-IR/ATR para o corante ABRR e para as NFC_v e NFC₄.

De acordo com a IUPAC, os perfis das isotermas, para ambos os materiais, podem ser classificados como sendo do tipo *IV(a)*. Este perfil é característico de materiais com estrutura mesoporosa bem desenvolvida, que é confirmado pela histerese *H2(b)* observada nos ramos de dessorção das isotermas (THOMMES et al., 2015). Adicionalmente, os valores do volume de mesoporo (V_m), calculados pelo método BJH (THOMMES, M. et al 2015), para FCA (0,545 cm³ g⁻¹) e FCA (0,430 cm³ g⁻¹) diminuíram significativamente.

A Figura 1b apresenta os espectros de FTIR-ATR para o ABRR e para as FCA e FCA₄. O espectro do corante ABRR apresenta picos característicos na região de 3470, 1550 e entre 1250 e 1000 cm⁻¹, que podem ser atribuídos aos estiramentos vibracionais da ligação N-H em aminas primárias e secundárias, da ligação C=C em sistemas π deslocalizadas e das ligação C-N e C-SO₂- em ésteres sulfônicos, respectivamente. O espectro do FCA apresenta uma banda

característica em 3280 cm^{-1} referente a estiramento vibracional de ligações O-H, a qual diminuiu de intensidade quando comparado com o espectro do FCA₄, sugerindo que houve uma diminuição na disponibilidade deste grupo, possivelmente devido a interação e consequente formação de outros grupos oxigenados com moléculas do ABRR. Um indicativo deste fato, pode ser o aumento na intensidade e alargamento da banda centrada em $\approx 1550\text{ cm}^{-1}$ para o espectro do FCA₄, uma vez que, além do estiramento vibracional das ligações C=C, a região de 1460 cm^{-1} é característica ao estiramento vibracional da ligação C=O (DYKE et al., 1971). Além disso, a modificação no padrão de distribuição das bandas na região de 1250 e 1000 cm^{-1} para o espectro do FCA₄, indica uma possível inserção de grupos sulfônicos e nitrogenados à estrutura carbonácea do material.

4. Conclusões

As fibras de carvão ativado saturadas com o corante ABRR foram submetidas com sucesso a ciclos de regeneração térmica. Os resultados demonstraram que quatro ciclos de regeneração promove a diminuição de 34,5 % no valor de S_{BET} e consequentemente no valor de q_e (54%) em relação a FCA. As análises de FTIR-ATR mostraram que pôde ter ocorrido reações de polimerização do corante com a estrutura do material carbonáceo, e consequente dopagem da estrutura carbônica do FCA₄ com grupos nitrogenados e sulfônicos.

Agradecimentos

Gostaríamos de agradecer ao CNPq, CAPES e Fundação Araucária pelo apoio financeiro.

Referências

- CAZETTA, A. L. et al. Thermal regeneration study of high surface area activated carbon obtained from coconut shell: Characterization and application of response surface methodology. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 101, p. 53–60, 2013.
- DYKE, S. F. et al. Organic Spectroscopy, An Introduction. **Penguin library of physical sciences: Chemistry**, 1st edition, 1971, 272 p.
- PEZOTI, O. et al. NaOH-activated carbon of high surface area produced from guava seeds as a high-efficiency adsorbent for amoxicillin removal: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 288, p. 778–788, 2016.
- THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution. **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.
- XIN, L., SUN, Y., FENG, J., WANG, J., HE, D. Degradation of triclosan in aqueous solution by dielectric barrier discharge plasma combined with activated carbon fibers. **Chemosphere** v. 144, p. 855 – 863, 2016.