

INFLUÊNCIA DO MÉTODO DE ATIVAÇÃO SOBRE AS PROPRIEDADES QUÍMICAS E TEXTURAIS DE CARVÕES ATIVADOS DA CASCA DO FRUTO DE JATOBÁ

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

Universidade Estadual de Maringá/Departamento de Química

Área: Ciências Exatas e da Terra e subárea: Química.

Palavras-chave: Carvão ativado, NaOH, H₃PO₄.

Resumo

O presente trabalho reporta a avaliação das características texturais e química de superfície de carvões ativados quimicamente com ácido (CA_A) e base (CA_B), empregando processos de uma (1) e duas etapas (2) de pirólise. A casca do fruto do jatropha foi utilizado como precursor e H₃PO₄ e NaOH, como agentes ativantes, nas razões de impregnação de 1:1 (base:precursor, m:m; ácido:precursor, v:m). Os valores de área superficial BET (S_{BET}) dos CA_B preparados por uma (CA_{B1}) e duas etapas (CA_{B2}) foram de 487 e 438 m² g⁻¹, respectivamente. Enquanto que, CA_A preparado por uma etapa (CA_{A1}) apresentou S_{BET} de 1049 m² g⁻¹ e o CA_{A2} 132 m² g⁻¹. Os espectros de FTIR indicaram que, tanto o processo de preparação do CA em uma ou duas etapas de pirólise, quanto o agente químico empregado, promoveram mudanças nos grupos de superfície dos CAs obtidos.

1. Introdução

Carvões ativados (CAs) são materiais constituídos majoritariamente de carbono e que apresentam estrutura complexa em termos de porosidade e química de superfície. Os CAs frequentemente possuem elevados valores áreas superfícies BET (S_{BET}), podendo apresentar valores tão altos quanto 3000 m² g⁻¹. Devido a suas características texturais, estes materiais têm sido amplamente empregados como materiais adsorventes (BELTRAME et al 2018) e, também, como supercapacitores em sistemas de armazenamento de cargas (ALMEIDA et al 2014). Devido ao elevado custo envolvido em sua produção, assim como o emprego de precursores não renováveis, estudos vêm sendo realizados com o propósito de obter CAs a partir de fontes renováveis como: casca do coco, sementes de goiaba, fibras das folhas de abacaxi entre outros.

O processo de preparação de CAs pode ser realizada em uma ou duas etapas. No processo de uma etapa o precursor é colocado em contato com o agente ativante químico, ácido ou básico, e submetido a um processo de pirólise com temperaturas que podem variar de 450 a 700°C. No processo de duas etapas, o precursor de carbono é submetido inicialmente a uma etapa pirólise (carbonização à 450°C) e o material carbonáceo obtido é,

em seguida, colocado em contato com agentes químicos e posteriormente submetido, novamente, a um processo de pirólise. Os agentes ativantes químicos, juntamente com o processo de pirólise, são responsáveis pelo desenvolvimento de porosidade. Neste sentido, o presente trabalho propõe investigar os efeitos dos métodos de ativação química em uma e duas etapas, empregando o NaOH e H_3PO_4 como agentes ativantes, sobre as características texturais e químicas de superfícies dos CAs.

2. Materiais e métodos

2.1. Preparação do CAs em uma etapa

O CA obtido pela ativação química básica, empregando o NaOH como agente ativante (CA_{B1}) foi preparado na razão de impregnação de 1:1 (NaOH:precursor; m:m). Para isto, 1,00 g do precursor foi colocado em contato com 1,00 de NaOH e 10 mL de água deionizada dentro reatores de aço inoxidável. A mistura foi mantida sob agitação magnética por 2 h e em seguida submetida a etapa de pirólise em forno mufla (taxa de aquecimento de $20^\circ C \text{ min}^{-1}$) sob atmosfera de N_2 (fluxo de $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) a uma temperatura de $700^\circ C$ por 1,5 h. Após o resfriamento do sistema, o produto obtido foi lavado com uma solução de HCl ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$), seguido de água deionizada, que o pH da água de lavagem atingisse o valor $\approx 6,5$. Em seguida, o material foi seco em estufa a $110^\circ C$ por 12 h e devidamente armazenado.

O CA preparado pela ativação química ácida, utilizando o H_3PO_4 como agente ativante (CA_{A1}) foi preparado na razão de impregnação de 1:1 (H_3PO_4 :precursor, v:m). Assim, 1,00 g do precursor foi colocado em contato com 1,00 mL do H_3PO_4 , dentro de reatores de aço inoxidável. Em seguida, a mistura foi levada à estufa onde permaneceu por 12 h a $60^\circ C$. Posteriormente, o material foi submetido a um processo de pirólise lenta (taxa de aquecimento de $5^\circ C \text{ min}^{-1}$) e fluxo de N_2 ($100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$). Inicialmente, a temperatura foi elevada até $300^\circ C$, onde permaneceu por 2 h, em seguida, a temperatura elevada até $500^\circ C$ onde permaneceu por 1 h. Após resfriado, o produto foi lavado com solução de NaOH ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$), seguido de água deionizada que o pH da água de lavagem atingisse o valor $\approx 6,5$. O material final foi seco em estufa a $110^\circ C$ por 12 h e devidamente armazenado para análises posteriores.

2.2. Preparação do CAs em duas etapas

A preparação de CAs em duas etapas foi realizado a partir de uma etapa inicial de pirólise (carbonização) do precursor. Para isto, foi utilizado um reator de aço inoxidável no qual foi inserido certa quantidade do material precursor, que em seguida foi levado ao forno mufla, onde foi aquecido até $500^\circ C$ por 2 h (taxa de aquecimento de $20^\circ C \text{ min}^{-1}$, sob atmosfera de N_2 de $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$). O material carbonizado obtido foi utilizado como precursor de CAs para etapas de ativação descritas no item 2.1.

2.3 Caracterizações textural e química de superfície.

As propriedades texturais dos CAs foram determinadas por fisissorção de N_2 , utilizando um analisador de área superficial (QuantaChrome Nova1200e). A área superficial BET (S_{BET}) foi determinada a partir das isotermas de adsorção de N_2 , aplicando a equação linear de Brunauer-Emmett-Teller (BET) à região de pressão relativa (p/p^0) entre 0,050 a 0,125. Para avaliar os grupos químicos de superfície dos CAs, espectros de FTIR com modo de refletância total atenuada (FTIR-ATR) foram obtidos utilizando um espectrômetro, . Os espectros foram registrados com resolução de 4 cm^{-1} e taxa de aquisição de 20 scans min^{-1} com janela espectral variando de 4000 a 400 cm^{-1} .

3 Resultados e discussão

3.1 Caracterizações dos materiais

A Tabela 1 apresenta os valores de S_{BET} obtidos para os diferentes materiais. De acordo com resultados, pode ser observado que o processo ativação química ácida apresentou o maior valor de S_{BET} , quando empregado ativação em uma etapa, e menor valor, quando a ativação em duas etapas. O maior desenvolvimento de área específica para CA_{A1} é devido ao fato que o H_3PO_4 atua junto ao precursor *in natura*, promovendo reações de clivagem e formação de ligações cruzadas via processos como ciclização e condensação. Adicionalmente, ele é capaz de combinar com espécies orgânicas para formar ligações de fosfatos (JAGTOYEN E DERBYSHIRE, 1998), promovendo o desenvolvimento de poros no material final. No processo de obtenção do CA_{A2} , a primeira etapa de pirólise leva a degradação dos biopolímeros da biomassa, desta forma o H_3PO_4 sobre este material não apresenta as mesmas reações e como consequência, obtêm-se um material de baixa porosidade.

Adicionalmente, os CA_{Bs} apresentam valores de S_{BET} semelhantes, indicando que processo de uma etapa pode ser favorável em relação a duas etapas. Porém, deve-se destacar que a relação de agente oxidante e precursor aqui investigado foi de 1:1, o que pode levar a reações incompletas de oxidação de espécies de carbono, uma vez que a reação é favorável para uma relação de 3 reagente e 1 precursor (Vargas et al., 2011).

Tabela 1. Valores de S_{BET} para CAs.

	NaOH		H_3PO_4	
	CA_{B1}	CA_{B2}	CA_{A1}	CA_{A2}
$S_{BET} (m^2 g^{-1})$	487	438	1049	132

A Fig.1a apresenta os espectros de FTIR-ATR para os materiais CA_{B1} e CA_{B2} . Ambos apresentam bandas características na região de 3650 cm^{-1} , 1660 cm^{-1} , 1330 cm^{-1} e 670 cm^{-1} , que podem ser atribuídos a estiramentos vibracionais O–H característicos a fenóis C=O são comuns a lactonas e ácidos carboxílicos, C=C encontrados em sistemas π deslocalizados e

desdobramento fora do plano de O–H em anéis aromáticos, respectivamente. O mesmo perfil de distribuição dos picos foi observado para os materiais CA_{A1} e CA_{A2}, no entanto. Além dos já descritos, cabe destacar a banda em $\approx 840\text{ cm}^{-1}$ para o CA_{A1} característica a grupos arila (DYKE et al., 1971).

De modo geral, a mudança do agente ativante ou a utilização de uma ou duas etapas de síntese, não causaram diferenças significativas nos materiais do ponto de vista da formação de diferentes grupos químicos, contudo, é claramente identificado a diferença de intensidade entre as bandas nos espectros, indicando que o processo em uma etapa preserva maior número dos grupos químicos na superfície.

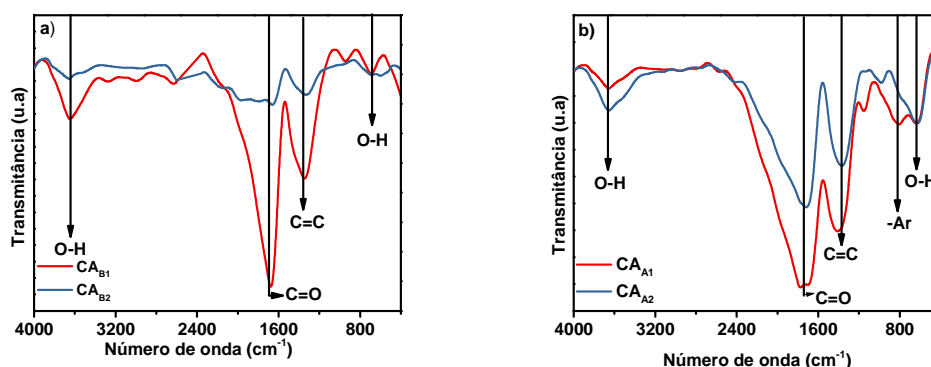


Figura 1: Espectros de FTIR-ATR para o CA_{B1} e CA_{B2} (a) e CA_{A1} e CA_{A2} (b).

4. Conclusões

O estudo demonstrou que os valores de área específica variaram significativamente, principalmente para os materiais obtidos via ativação química com H₃PO₄. Isto pode estar intimamente relacionado com às reações específicas entre agente ativante e a estrutura do precursor *in natura*. Já as análises de FTIR-ATR mostraram que os processos de pirólise e ativação não alteram os grupos funcionais na superfície dos materiais, entretanto fica evidenciando que a ativação influencia na quantidade dos mesmos.

5. Agradecimentos

CNPq, CAPES, Fundação Araucária, UEM, COMCAP e DQI/PQU.

6. Referências

- ALEXANDRO M.M. VARGAS . Preparation and characterization of activated carbon from a new raw lignocellulosic material: Flamboyant (*Delonix regia*) pods. **Journal of Environmental Management**. 92,(2011), 178-184.
- DYKE, S. F.I.. **Organic Spectroscopy**: An Introduction. 1. ed. Ringwood: Penguin Books, 1971.
- JAGTOYEN, M., DERBYSHIRE, F. Activated carbon from yellow poplar and white oak by H₃PO₄ activation. **Carbon** v. 36, n. 7-8, p. 1085-1097, 1998.
- KARLA K. BELTRAME . Adsorption of caffeine on mesoporous activated carbon fibers prepared from pineapple plant leaves. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. 147 (2018) 64 – 71.
- VITOR C ALMEIDA. N-doped ordered mesoporous carbons with improved charge storage capacity by tailoring N-dopant density with solvent-assisted synthesis. **Journal of Materials Chemistry A**. 2 (2014) 15181.