

CARVÃO ATIVADO DA PALHA DE MILHO/SACAROSE EMPREGANDO PROCESSO DE ATIVAÇÃO FÍSICO-QUÍMICO.

Pedro Rampineli Walter (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Marcela Cristina da Silva (Coorientador), Vitor de Cinque Almeida (Orientador). E-mail: vcalmeida@uem.br. Universidade Estadual de Maringá / Centro de Ciências Exatas/ Departamento de Química, PR.

Área: Ciências Exatas e da Terra, subárea: Química

Palavras-chave: MATERIAL DE CARBONO; ADSORÇÃO; POLUENTES.

RESUMO

O presente trabalho propôs obter carvões ativados (CAs) a partir da mistura palha de milho e sacarose, empregando H_2SO_4 e gás carbônico (CO_2) como agentes ativadores químico e físico, respectivamente. Os CAs foram preparados nas razões 1:0, 1:1, 1:2 e 1:3 de palha de milho e sacarose (massa:massa), e H_2SO_4 (conc.) na proporção de 10% da massa dos precursores, os quais foram submetidos ao processo de ativação química à pirólise lenta, seguido de ativação física com CO_2 à 800 °C. Os CAs obtidos foram avaliados quanto aos seus rendimentos e valores de área superficial BET (S_{BET}), e caracterizados mediante algumas técnicas e metodologias de análise. Os resultados mostraram que ativação físico-química do precursor na razão 1:0 (palha de milho:sacarose) fornece CA com mais alto valor de S_{BET} , porém com menor rendimento. A adição de sacarose como precursor de carbono, promoveu um aumento nos valores de rendimentos, diminuição de S_{BET} e aumento da estabilidade térmica dos CAs. Adicionalmente, o processo de ativação físico-química forneceu CAs com características mais ácidas do que o processo ativação química.

INTRODUÇÃO

Os carvões ativados (CAs) são materiais constituídos essencialmente de carbono e que possui como principais características as altas áreas superficiais e química superfície que são responsáveis pelas suas diversas aplicações dentro de vários setores industriais. Nos últimos anos, várias matérias-primas renováveis têm sido investigadas como precursores para obtenção CAs, dentro esses, destacam-se resíduos agroindustriais com características lignocelulósicos. Os materiais lignocelulósicos possuem em sua composição celulose, hemicelulose e lignina, sendo este último responsável pelos altos rendimentos obtidos no processo final. A celulose constitui-se em um composto que apresenta menor estabilidade térmica em comparação a lignina, de modo que, CAs obtidos de precursores celulósicos tendem apresentar baixos rendimentos do produto final (González-García, 2017). Nesse sentido, o presente trabalho propõe uma rota alternativa de preparação de CAs com alto rendimento e área superficial, utilizando dois precursores renováveis, palha de milho que possui altos teores de celulose, e sacarose, como fontes de

carbono, a partir de processos de ativação físico-químico com H_2SO_4 e CO_2 , como agentes oxidantes químico e físico, respectivamente.

MATERIAIS E MÉTODOS

Preparação dos CAs

Os CAs foram preparados usando razões de palha de milho e sacarose de 1:0, 1:1, 1:2 e 1:3 (massa:massa). Os precursores foram pesados e inseridos em reatores de aço inoxidável, juntamente com H_2SO_4 conc. na proporção de 10% da massa total dos precursores, com certa quantidade de água destilada, e aquecidas em estufa a $160^\circ C$ por 6 h. Posteriormente, o reator contendo a misturas foi levado ao forno mufla para etapa de pirólise lenta, o qual foi aquecido com taxa de aquecimento de $10^\circ C \text{ min}^{-1}$ até $450^\circ C$ por 2 h, em atmosfera de N_2 (100 mL min^{-1}), e a $800^\circ C$ por 1 h sob fluxo de CO_2 (150 mL min^{-1}). Em seguida, o sistema foi resfriado com fluxo de N_2 até $150^\circ C$ e os materiais obtidos foram lavados, secos e devidamente armazenados para posterior análises. CAs foram preparados nas razões de 1:0, 1:1, 1:2, 1:3 de palha de milho:sacarose usando CO_2 como agente ativante físico (ativação físico-química), os quais foram denominados como CA-1; CA-3, CA-4, CA-5. CAs com razões de 1:0 e 1:1 palha de milho:sacarose foram preparados em condição de ambiente inerte, fazendo uso apenas de N_2 (ativação química) e foram denominados como sendo CA-6 e CA-2. Os rendimentos foram calculados considerando os valores das massas iniciais e do produto final obtidos.

Caracterização

Os materiais foram caracterizados mediante análises de fisissorção de N_2 para determinação dos valores de área superficial BET, termogravimetria, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e método do pH_{pcz} (Prahas et al., (2008).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores dos rendimentos e S_{BET} dos CAs são apresentados na Tabela 1. De acordo com os resultados, o CA-6 de razão 1:0 (palha de milho:sacarose), empregando método de ativação físico-químico, apresentou mais alto valor de S_{BET} ($920 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e o mais baixo valor de rendimento (3.13%).

Tabela 1. Valores de rendimentos e S_{BET} dos CAs.

Material	Razão palha de milho: sacarose (massa:massa)	Método de Ativação	Rendimento (%)	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)
CA-1	1:0	Físico-Química	3,13	920
CA-2	1:1	Química	38,4	491
CA-3	1:1	Físico-Química	19,3	530
CA-4	1:2	Físico-Química	20,7	519
CA-5	1:3	Físico-Química	24,6	385
CA-6	1:0	Química	24,3	570

O incremento da sacarose, juntamente com a palha de milho, como precursores de CAs (CA-3, CA-4 e CA-5) (Tabela 1) para o processo físico-químico promoveu um aumento nos valores de rendimento, porém uma diminuição nos valores de S_{BET} . A tendência apresentada pode estar associada ao incremento de um precursor (sacarose) que juntamente com o H_2SO_4 forma um produto de carbono de maior estabilidade diante da ação oxidante do gás CO_2 (Zahrim et al. 2020). Ademais, os resultados da ativação química, usando H_2SO_4 como agente ativante, indica ação desse reagente junto aos componentes lignocelulósicos da palha de milho de modo a fornecer maiores rendimentos (CA-2 e CA-6). O CA-2 apresentou o maior rendimento (38,4%) e valores de S_{BET} semelhantes aos CA preparados pela ativação físico-química.

A Fig. 1(a) apresenta as curvas de TG dos CAs preparados. A partir dos resultados é possível observar que os CA-1 e CA-6 apresentam menores estabilidades térmicas dentre os demais materiais, indicando sua completa degradação em temperaturas próximas a $700^\circ C$. Esses materiais foram preparados por processos de ativação química e físico-química, porém sem a presença de sacarose como precursor (vide Tabela 1). A ação do CO_2 quanto ao processo de oxidação dos precursores em referência a estabilidade térmica do CA pode ser vista na Fig.1(a), considerando o início da queda da curva em temperatura próximo a $350^\circ C$ para o CA-1. O CA-6, por sua vez, apresentou uma curva de TG com início de queda em temperatura próximo a $450^\circ C$.

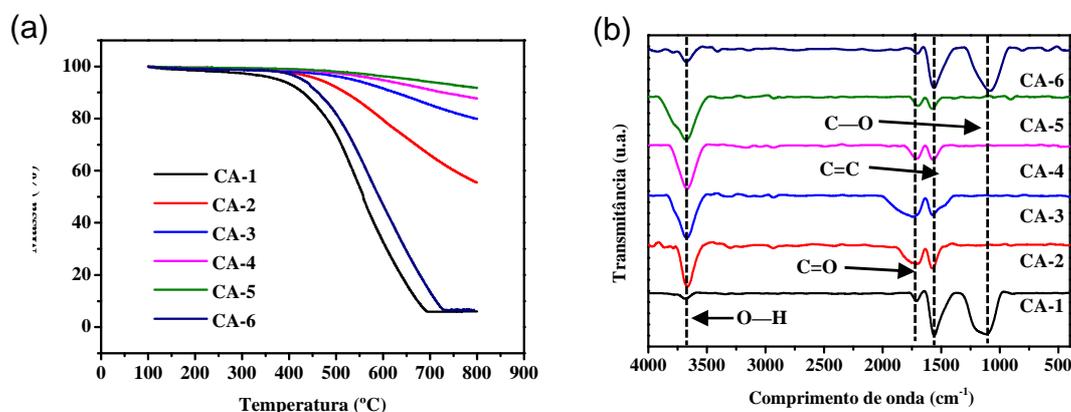


Figura 1. (a) Curvas termogravimétricas e (b) espectros FTIR dos CAs.

A presença de sacarose junto com palha de milho com precursor de CAs, indica um aumento na estabilidade térmica do material (CA-2, CA-3, CA-4 e CA-5). No entanto,

avaliando os CA-2 e CA-3, os quais se diferem pelo processo de ativação (químico e físico-químico, respectivamente), pode inferir que a maior estabilidade térmica para o CA-3 é devida ação oxidante do CO_2 . De modo que, o produto final é considerado mais estável, uma vez que CA-3 apresentou menor rendimento.

Os espectros de FTIR dos CAs são apresentados na Fig. 1(b). Os dados mostram que os CAs apresentam grupos de superfícies característicos que incluem fenólicos, carboxílicos e pironas. As bandas próximas a 3500 cm^{-1} são atribuídas a estiramentos de ligações O-H de fenólicos. As bandas observadas na região entre 1700 e 1500 cm^{-1} são atribuídas a estiramento simétrico de C=C de grupos pironas e C=O de grupos carboxílicos (Vargas et al., 2011).

Os valores de pH_{PCZ} dos CAs foram determinados e apresentaram os valores de 6.98, 7.53, 6.84, 6.59, 6.45 e 7.39 para CA-1, CA-2, CA-3, CA-4, CA-5 e CA-6, respectivamente. Os materiais com maiores valores de pH_{PCZ} corresponderam aos CA-2 e CA-6 que foram preparados a partir de ativação química, na presença e ausência de sacarose, respectivamente. Tais características corroboram os sinais de menor intensidade dos picos referentes aos grupos carboxílicos observados nos espectros de FTIR.

CONCLUSÕES

A mistura de palha de milho e sacarose apresentou ser um precursor em potencial para obtenção de CAs, empregando métodos de ativação físico-químico. A sacarose promoveu um aumento no rendimento e diminuição nos valores de S_{BET} , bem como melhorou a estabilidade térmica dos CAs. O CA preparado na razão 1:1 (palha de milho: sacarose) e ativação química, apresenta melhor relação rendimento e S_{BET} . Os materiais apresentaram grupos de superfície de materiais carbonáceos, bem como características de materiais com caráter levemente ácidos e básicos.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, Fundação Araucária e UEM

REFERÊNCIAS

- González-García, P. Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** 82, 1393-1414, 2018.
- Vargas, A.M.M. et al. Preparation and characterization of activated carbon from a new raw lignocellulosic material: Flamboyant (*Delonix regia*) pods. **Chemical Engineering Journal**, 92, 178-184, 2011.
- Prahas, D. et al. Activated carbon from jackfruit peel waste by H_3PO_4 chemical activation: Pore structure and surface chemistry characterization. **Chemical Engineering Journal**, 140, 32–42, 2008.