

Preparação e Caracterização de Carvão Ativado Polimérico Esférico a partir da Resina Amberlyst-15 Exaurida

Kaique Pereira Lopes¹ (IC)*, Sabrina Vieira da Silva¹ (IC), Mayelle Dornelis Alves de Almeida¹ (IC), Maísa Borges Costa¹ (PQ), Valmir Jacinto da Silva¹ (PQ), Denilson Rabelo³ (PQ)

*klopes@outlook.com

¹Câmpus Anápolis de Ciências Exatas e Tecnológicas Henrique Santillo (CCET-UEG), Anápolis-GO;

²Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás (IQ-UFG), Goiânia-GO.

O presente trabalho teve por objetivo a preparação e a caracterização de um carvão ativado polimérico esférico (CAPE), obtido a partir da resina de troca iônica exaurida Amberlyst-15. Inicialmente, a resina Amberlyst-15 exaurida foi purificada por meio do processo de percolação ácida, seguida de tratamento térmico e carbonização sob fluxo de gás nitrogênio. Após a carbonização, o CAPE foi ativado empregando fluxo ascendente de vapor de água, saturado com gás nitrogênio. A caracterização do CAPE foi realizada por medidas de área superficial específica, espectroscopia de FTIR-ATR, titulação de Boehm, determinação do número de iodo (NI) e MEV. O CAPE obtido, após as etapas de carbonização e ativação, apresentou um formato que consistiu de esferas regulares, idênticas ao material polimérico precursor. A evolução de gases, durante o processo de carbonização, produziu microporos o que, aumentou a área superficial específica. As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio e a distribuição de tamanhos de poros indicaram que o CAPE apresentou características de um material meso e macroporoso. Os resultados obtidos indicam características ideais, tais como formato e elevada área superficial específica, e pode ser amplamente utilizado em diversos ramos da indústria, nos processos de adsorção de substâncias indesejadas e suporte para catalisadores.

Palavras-chave: Carvão Ativado Polimérico. Amberlyst-15. Resina de Troca Iônica. Recuperação Energética.

Introdução

Uma das resinas de troca iônica mais empregadas nas últimas décadas é a resina de troca iônica Amberlyst-15, que é na verdade um copolímero estireno-divinilbenzeno (Sty-DVB) sulfonado, cujo uso tem crescido bastante em vários processos químicos, tais como descoloração de soluções orgânicas e sucos de frutas, suportes catalíticos devido à seletividade, pureza do produto final e maior

rendimento das reações, podendo ser utilizadas tanto em meio aquoso, quanto em meio orgânico (CAMPELO; MACHADO, 2013).

Um dos grandes problemas das resinas de troca iônica Amberlyst-15 é o processo de esgotamento de sua capacidade de troca iônica, ou seja, quando os grupos de troca estão completamente ocupados por cátions ou ânions, começando a apresentar fuga de íons indesejáveis, torna-se necessário iniciar o seu processo de regeneração. Outro problema associado à estas resinas, de um modo geral, que é intrínseco aos materiais à base de Sty-DVB, é o fato de sua capacidade de troca iônica cessarem completamente com o passar do tempo, transformando tais materiais poliméricos em verdadeiros passivos ambientais. Este processo é conhecido como exaustão da resina de troca iônica.

Dessa forma, esta resina de troca iônica exaurida que, em alguns procedimentos é descartada em aterros ou incinerada, pode ser utilizada para a produção de um carvão ativado polimérico com formato esférico, por meio do processo de incineração com recuperação energética, que é uma técnica que tem crescido nos últimos anos e é considerada uma forma de reciclagem (energética).

Os carvões ativados, por possuírem propriedades adsorptivas, possuem uma elevada gama de aplicações e são utilizados para purificar, desodorar, filtrar, descolorir, desintoxicar ou modificar a concentração de materiais líquidos e gasosos. Esta aplicabilidade é de grande interesse para várias indústrias de diversas áreas, como nos setores, alimentícios, químico, farmacêutico, petrolífera. Também são utilizados na purificação e armazenamento de gases, catalisadores e suportes catalíticos (SHI et al., 2014).

Neste contexto, o presente trabalho tem por finalidade a produção de um carvão ativado polimérico com formato esférico a partir da resina de troca iônica Amberlyst-15 exaurida, proveniente de descartes da indústria do petróleo.

Material e Métodos

A resina de troca iônica exaurida, utilizada para a produção dos carvões ativados poliméricos foi a Amberlyst-15, proveniente do descarte da rota dos processos industriais e petroquímicos e foi cedida pela BRASKEM Petroquímica. Esta é uma resina de troca iônica à base de estireno (Sty) e divinilbenzeno (DVB),

fortemente ácida, contendo grupos sulfônicos em sua estrutura, os quais foram introduzidos por meio de reação com ácido sulfúrico (H_2SO_4).

Para a produção do Carvão Ativado Polimérico Esférico (CAPE), inicialmente, promoveu-se o processo de purificação, por meio de percolação com ácido clorídrico (HCl) na concentração de 5% (m/m), para a retirada de ferro, vanádio e cobre. Em seguida, pesou-se aproximadamente 3,0 g de amostra da resina de troca iônica purificada e a transferiu para uma cápsula de porcelana, que foi levada a um forno elétrico do tipo mufla, acoplado a um termopar, e aquecida na presença de ar até 300 °C por 2 horas. Após o tratamento térmico a amostra foi deixada em repouso até atingir a temperatura ambiente. Após o resfriamento, a mesma foi transferida para uma cela de quartzo em formato de U, e carbonizada a 900 °C, por um período 3 horas sob fluxo de nitrogênio gasoso, para a produção do carvão polimérico esférico.

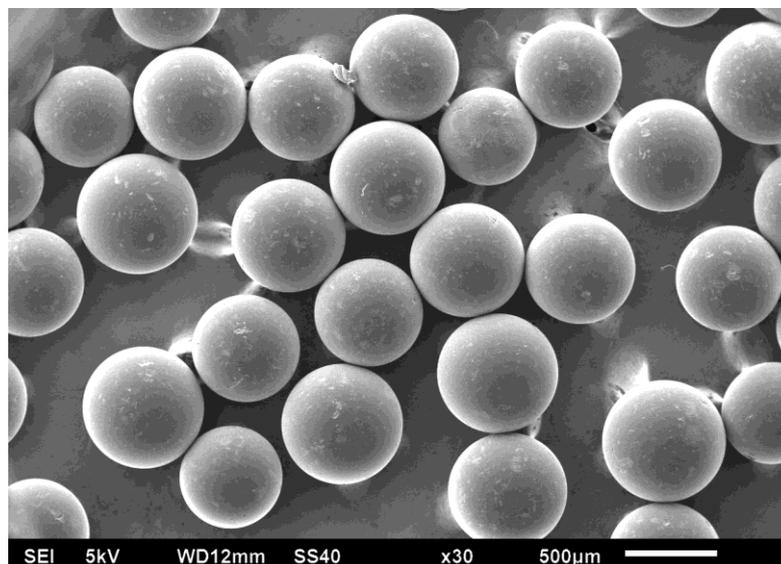
Após o processo de carbonização e resfriamento, o carvão polimérico esférico foi, novamente, transferido para a cela de quartzo em formato de U, sobre um leito de quartzo e ativado a 900 °C, por um período de 3 horas, sob fluxo ascendente de nitrogênio saturado com vapor de água, com fluxo de 10 mL min^{-1} e temperatura do saturador, para produção de vapor de 70 °C. Todas as etapas de aquecimento foram conduzidos a uma taxa de 10 °C min^{-1} . O produto obtido nesta etapa foi o carvão ativado polimérico esférico (CAPE).

A resina Amberlyst-15 e o CAPE foram analisados por espectroscopia de FTIR-ATR e medidas de área superficial específica, volume de poros e diâmetro médio de poros. O CAPE também foi analisado por difração de raios X, titulação de Boehm e MEV e determinação do Número de Iodo (NI).

Resultados e Discussão

O produto obtido após as etapas de carbonização e ativação, ambas realizadas a 900 °C sob atmosfera inerte, manteve a forma esférica da resina de troca iônica exaurida, que foi utilizada como material precursor, com tamanhos variando de 50 a 200 μm . Os resultados, observados por meio das micrografias de MEV da estrutura porosa (Figura 1), indicam que tais processos não interferiram na forma esférica do CAPE, entretanto, as esferas apresentaram tamanho menor que o do copolímero Sty-DVB original, como consequência da contração de volume causada pelos sucessivos tratamentos térmicos (HOLTZ et al., 2008).

Figura 1. Micrografia de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do carvão ativado polimérico esférico (CAPE) obtido a partir da resina de troca iônica Sty-DVB exaurida com ampliação de 30 vezes.



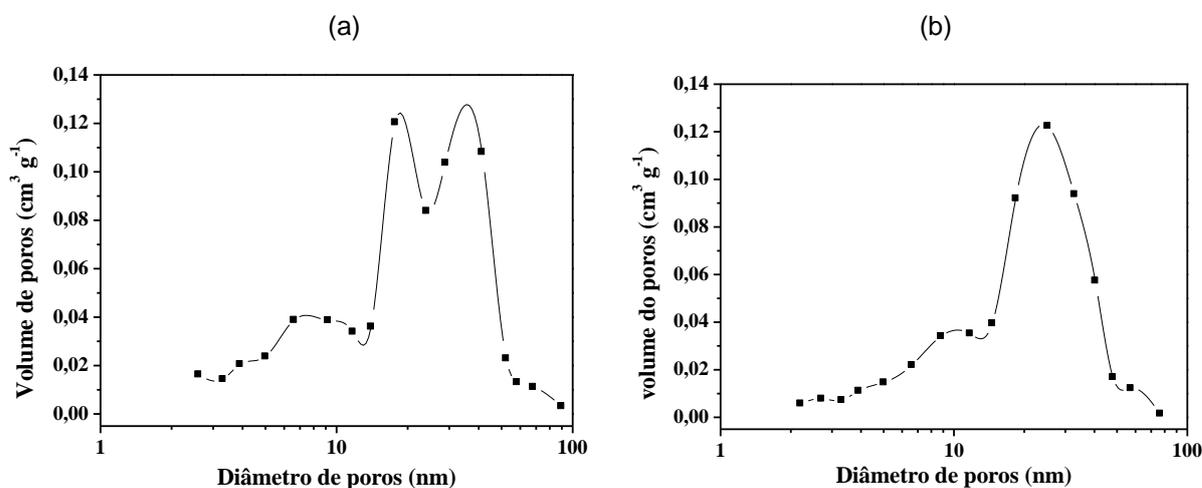
As características físico-químicas da resina Amberlyst-15 exaurida, da resina após a carbonização a 900 °C (CP) e do CAPE produzido estão descritas na Tabela 1. Por meio dos dados é possível perceber que o processo de carbonização e ativação a 900 °C, provocou um decréscimo no volume total de meso e macroporos, o que pode indicar o colapso das estruturas porosas durante o processo de aquecimento acima da temperatura de transição vítrea da resina exaurida e que pode ser explicado pelo rearranjo da estrutura da resina, durante a evolução dos gases, visto que, neste processo, pode ocorrer a sinterização das partículas do copolímero Sty-DVB, causando a redução do volume total de poros (V). Por outro lado, a evolução dos gases, no decorrer dos processos de tratamento térmico, carbonização e ativação, necessárias para a produção do CAPE é capaz de gerar microporos e, conseqüentemente aumentar a área superficial específica (S_{BET}) (SAI; KRISHNAIAH, 2005), que foi confirmado pela determinação do número de iodo (NI).

Tabela 1. Propriedades texturais da resina de troca iônica exaurida e do CAPE.

Amostras	S_{BET} (m^2g^{-1})	S_{mic} (m^2g^{-1})	V (cm^3g^{-1})	D (nm)
Resina Amberlyst-15	242	0,0	0,90	50
CP	130	11	0,12	25
CAPE	795	257	0,13	35

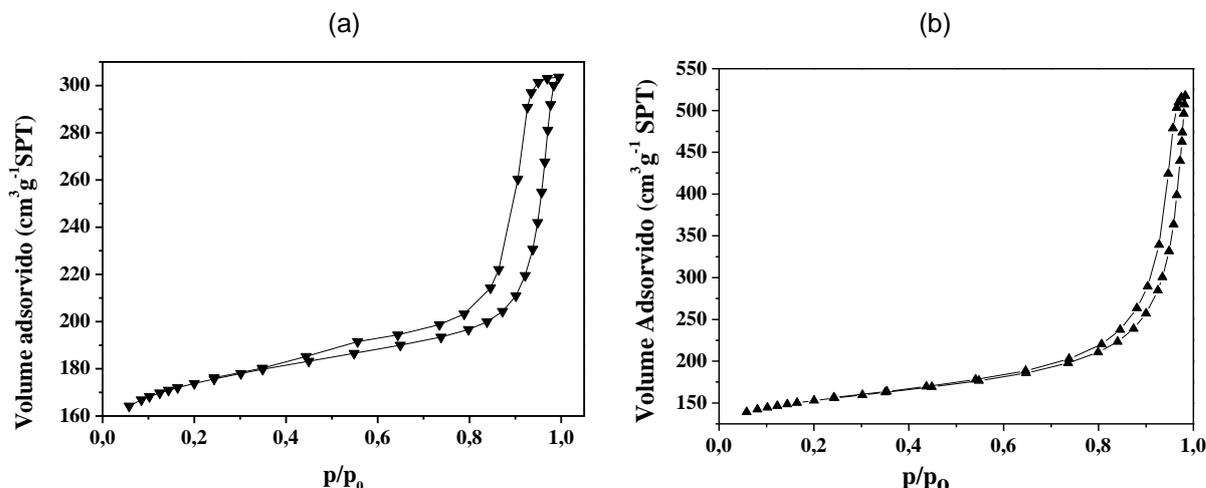
A análise da distribuição do volume de poros em função do diâmetro indicou que a resina exaurida apresenta características de um material meso e macroporoso, com a maioria de seus poros tendo um diâmetro médio variando entre 10 e 50 nm (Figura 2(a)). Já o carvão ativado polimérico produzido apresenta as mesmas características da resina exaurida, visto que, a sua curva de distribuição de poros em função do diâmetro apresenta a maioria dos seus poros entre 15 e 50 nm (Figura 2(b)) (TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001).

Figura 2. Curva de Distribuição de poros em função do diâmetro para a resina Amberlyst-15 exaurida (a) e para o carvão ativado polimérico esférico obtido a partir da resina Amberlyst-15 exaurida (b).



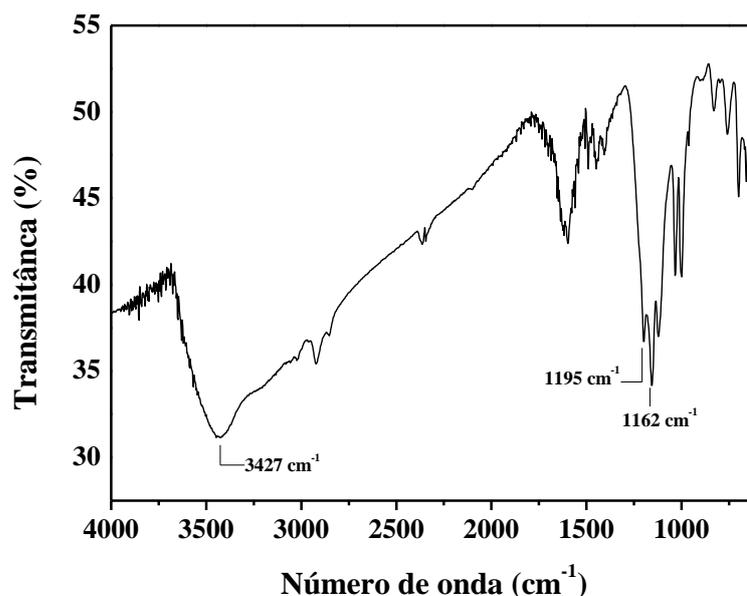
A curva da isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio para a resina exaurida e para o carvão ativado polimérico na temperatura de 77 K (Figuras 3(a) e 3(b), respectivamente). Por meio dela pode-se observar que o perfil de ambos os materiais é típico de um material com característica meso e macroporosa (isoterma do tipo V), visto que, ambas as isotermas apresentam histerese que é associado ao preenchimento e ao esvaziamento dos mesoporos por condensação capilar. A histerese da isoterma do carvão ativado granular pode ser associada com poros de formato “pote de tinta” (GREGG; SING, 1982; TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001).

Figura 3. Curva de adsorção e dessorção de nitrogênio para a resina Amberlyst-15 exaurida (a) e para o carvão ativado polimérico esférico produzido a partir da resina Amberlyst-15 exaurida.



O espectro vibracional de absorção na região do infravermelho (FTIR) da resina de Sty-DVB exaurida sulfonada (Figura 4), apresentou, de acordo com Silverstein; Webster; Kiemle (2006), bandas em 3427 cm^{-1} correspondente ao grupamento OH de água ou grupo sulfônico, devido a resina sulfonada ter grupo hidrofílico $-\text{SO}_3\text{H}$, e estiramento simétrico de $-\text{S}=\text{O}$ em 1217 a 1162 cm^{-1} .

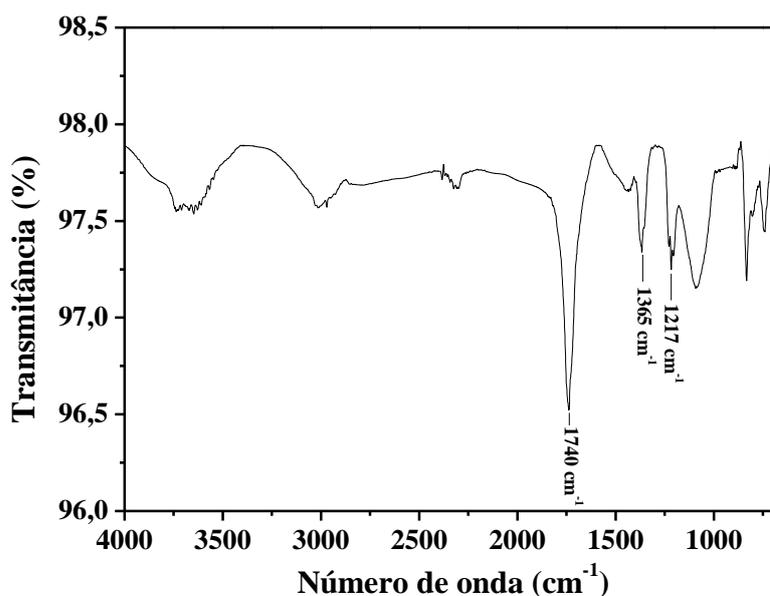
Figura 4. Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho da resina Amberlyst-15 exaurida.



A Figura 5 mostra o espectro de absorção na região do infravermelho com acessório de refletância atenuada (FTIR) para o carvão ativado polimérico esférico

(CAPE). Pode-se observar que, como os processos de calcinação e carbonização, as bandas características da resina Amberlyst-15 exaurida deixaram de existir, dando lugar a uma estrutura sem nenhuma banda característica, visto que, o carvão ativado polimérico esférico, não possui nenhuma banda característica na região observada. No entanto, a partir do processo de carbonização e ativação (amostra CAPE), pode-se observar o aparecimento de bandas em 1740 cm^{-1} características de grupos ceto-enólicos e quinonas. Também foram observadas bandas na faixa de 1217 a 1635 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento da ligação C–O presente em éteres, lactonas, fenóis e anidridos carboxílicos, todos grupos característicos de carvão ativado oxidado (BOEHM, 2002; FUENTE et al., 2003).

Figura 5. Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho (FTIR) para o carvão ativado polimérico esférico (CAPE) produzido a partir da resina Amberlyst-15 exaurida.



Considerações Finais

Por meio dos resultados obtidos foi possível demonstrar a produção de um carvão ativado polimérico com formato esférico a partir da resina Amberlyst-15 exaurida. A partir das análises das curvas de adsorção e dessorção de nitrogênio, bem como das isotermas de BET e curvas de distribuição de poros em função do diâmetro foi possível caracterizar as propriedades texturais do carvão ativado polimérico produzido. Com base nas micrografias de microscopias eletrônicas de

varredura (MEV) foi possível observar que, mesmo após as etapas de carbonização e ativação em elevadas temperaturas, o carvão ativado apresentou características muito próximas do seu material precursor, no que tange ao seu formato final. O carvão ativado polimérico produzido a partir de um material que atua como um contaminante para o meio ambiente mostra a importância dos processos de reciclagem e/ou reutilização de materiais que podem provocar danos severos ao meio ambiente.

Agradecimentos

Os Autores agradecem ao BIT/UEG, EDITAL CCB 002/2016, ao IQ da UFG pelas análises de área superficial, ao LabMic pelas análises de MEV e a BRASKEM Petroquímica pela doação da resina Amberlyst-15 exaurida.

Referências

BOEHM, H. P. Surface Oxides on Carbon and their Analysis: a Critical Assessment, **Carbon**, v. 40, n. 02, pp. 145-149, 2002.

CAMPELO, N. M.; MACHADO, F. Reciclagem de Poli(estireno-divinilbenzeno) Via Processo de Polimerização em Massa-Suspensão. **Polímeros**, v. 23, n. 02, pp. 212-222, 2013.

FUENTE, A. M.; PULGAR, G.; GONZÁLEZ, F.; PESQUERA, C.; BLANCO, C. Activated Carbon Supported Pt Catalysts: Effect of Support Texture and Metal Precursor on Activity of Acetone Hydrogenation. **Elsevier**, v. 208, p. 35-46, 2003.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, Surface Area and Porosity**. 2^a. Edition, Academic Press Inc., London, 1982.

HOLTZ, R. D.; OLIVEIRA, S. B.; FRAGA, M. A.; RANGEL, M. C. Synthesis and Characterization of Polymeric Activated Carbon-Supported Vanadium and Magnesium Catalysts for Ethylbenzene Dehydrogenation. **Applied Catalysis A: General**, v. 350, n. 01, pp. 79-85, 2008.

SAI, P. M. S.; KRISHNAIAH, K. Development of the Pore-Size Distribution in Activated Carbon Produced from Coconut Shell Char in a Fluidized-Bed Reactor. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 01, pp. 51-60, 2005.

SHI, Q.; LI, A.; ZHOU, Q.; SHUANG, C.; LI, Y.; MA, Y. Utilization of waste cation exchange resin to prepare carbon/iron composites for the adsorption of contaminants in water. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, pp. 4256-4260, 2014.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 7^a. ed., São Paulo: Editora LTC, 2006.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais Métodos de Caracterização da Porosidade de Resinas à Base de Divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, n. 06, pp. 808-818, 2001.