

Estudo da porosidade de carvões de fibras de celulose ativados com CO₂

José Carlos de Sousa^{1*}, Aparecido dos Reis Coutinho² e Fernando Cruz Barbieri²

¹Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790, 87020-900, Maringá, Paraná, Brasil.

²Laboratório de Materiais Carbonosos, Universidade Metodista de Piracicaba, Rodovia Santa Bárbara-Iracemápolis, Km 01, 13450-000, Santa Bárbara D'Oeste, São Paulo, Brasil. *Author for correspondence. e-mail: jcsousa@dfi.uem.br

RESUMO. O objetivo desse estudo foi caracterizar a variação da porosidade de carvões ativados, preparados sob diferentes tempos de ativação e fluxos de CO₂. Fibras de celulose, provenientes da madeira de *Eucalyptus saligna* (Myrtaceae), foram inicialmente pirolisadas em atmosfera inerte de N₂, sob taxa de aquecimento de 5°C·min⁻¹, até 800°C. As amostras carbonizadas foram ativadas a 850°C, sob fluxos de 15 a 120 mL·min⁻¹ de CO₂, por tempos de 1, 2 e 3 horas. A porosidade dos carvões foi caracterizada pela determinação dos graus de *burn-off* atingidos pelas fibras de celulose ativadas, das áreas superficiais específicas S_{BET} dos seus poros, dos raios de giro médios R_g, dos seus microporos e das relações K/Q₀ de Porod dos seus meso/macroporos. O aumento do tempo de ativação, concomitante com o aumento do fluxo de CO₂, provocou o aumento do grau de *burn-off* e reduziu os R_g dos microporos. Entretanto, como foi observado um aumento das S_{BET}, pode-se concluir que microporos de menores dimensões foram criados em quantidades maiores. Sob as mesmas condições, os aumentos das relações K/Q₀ indicaram uma sensível criação de macroporos e/ou a coalescência de mesoporos.

Palavras-chave: porosidade, carvões ativados, fibras de celulose.

ABSTRACT. Porosity of cellulose fibers chars activated by CO₂. Porosity variation of activated carbons, prepared under different activation times and CO₂ flows, is provided. Cellulose fibers of *Eucalyptus saligna* (Myrtaceae) wood were first pyrolysed in N₂ with a heating rate of 5°C·min⁻¹, up to 800°C. Samples were then activated at 850°C, in CO₂ flows of 15 to 120 mL·min⁻¹, during 1, 2 and 3 hours. Porosity of carbons was characterized by determining the burn-off grades of activated cellulose fibers, the specific surface areas S_{BET} of the pores, the average radius of gyration of micropores R_g and the meso/macropores K/Q₀ Porod relations. Concomitant increase of CO₂ flow and activation time induced burn-off increase and micropores R_g reduction. However, improvement of S_{BET} areas allows the authors to conclude that smaller size micropores were created in larger amounts. Under the same conditions, increases of K/Q₀ indicated a sensitive creation of macropores and/or the mesopores coalescence.

Key words: porosity, activated carbons, cellulose fibers.

A utilização de carvões ativados implica na necessidade de se conhecer com a maior precisão possível as propriedades texturais que os caracterizam como adsorventes, elementos filtrantes, suportes de catalisadores, etc. Carvões ativados são geralmente caracterizados pelas dimensões e pelos volumes específicos de seus poros ou, indiretamente, pelas áreas superficiais específicas de seus poros. Estas propriedades dependem essencialmente do material escolhido como precursor e do processo de ativação utilizado (Ehrburger *et al.*, 1992).

Durante a etapa de ativação, novos poros são criados, os já existentes são alargados, e o volume específico é aumentado.

Ativação com dióxido de carbono ou com vapor de água são processos convencionais de fabricação de carvões ativados a partir de carvão mineral, turfa, casca de coco, materiais lignocelulósicos, etc. (1996, Parra *et al.*, 1995; Molina-Sabio *et al.*). A produção de carvões ativados tendo materiais lignocelulósicos como precursores deve ocorrer em duas etapas: a pirólise das amostras em atmosfera inerte e, a

ativação física em atmosfera oxidante (Gonzalez et al., 1997).

No presente trabalho, foram ativadas fibras de celulose, provenientes da madeira de *Eucalyptus saligna* (Myrtaceae), usando CO₂ como agente de ativação.

Material e métodos

Para este estudo, foram utilizadas amostras de fibras de celulose, provenientes da madeira de *Eucalyptus saligna*, recém-separadas pelo processo Kraft e sem branqueamento, cedidas pela VCP-Votorantin Celulose e Papel, unidade de Piracicaba, Estado de São Paulo. Tais amostras foram moídas, peneiradas em uma granulometria de +1,0-3,0 mm e secas em estufa, a 105°C.

Em uma primeira etapa, em um reator de aço inserido em um forno elétrico vertical, as amostras preparadas foram pirolisadas sob atmosfera inerte de N₂, com fluxo de 150 mL·min⁻¹ e, com uma taxa de aquecimento de 5°C·min⁻¹, até 800°C. Em uma segunda etapa, no mesmo forno (Coutinho et al., 1998) e à temperatura de 850°C, os materiais carbonizados foram ativados sob fluxos de 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105 e 120 mL·min⁻¹ de CO₂, por tempos de 1, 2 e 3 horas.

A partir da massa seca inicial dos pirolisados, para cada amostra preparada, calculou-se o percentual de redução em massa (grau de *burn-off*), devido ao processo de ativação.

As áreas superficiais específicas S_{BET} das fibras ativadas foram calculadas pela aplicação da equação de BET às isotermas de adsorção de N₂ (77K) (Gregg e Sing, 1982), obtidas em um equipamento Quanta Chrome - Nova 1200.

Para os experimentos de espalhamento de raios-X a baixos ângulos (SAXS), realizados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), as amostras ativadas foram moídas a 200 mesh e expostas sob radiação com comprimento de onda de 1,608 Å, com distância amostra-detector de 1200,9 mm e 0,0653211 mm por canal. As intensidades espalhadas sofreram correções devido aos efeitos de atenuação das amostras, radiação parasita e eficiência do contador. Os raios de giro médios R_g dos microporos dos carvões ativados foram calculados segundo a equação de Guinier (Sousa et al., 1998, Guinier e Fournet, 1955). As relações K/Q₀, que representam as dimensões dos meso-macroporos dos carvões ativados, foram calculadas segundo a equação de Porod (Guinier and Fournet, 1955). K é a constante de Porod e Q₀ o invariante do sistema.

Resultados e discussão

O processo de pirólise das fibras de celulose resultou na produção de 29% de material carbonizado, relativamente à massa inicial. Para efeito de caracterização do material a ser ativado, foram realizadas as medidas da área superficial específica S_{BET} dos seus poros e da sua densidade real, por gás hélio. Como complemento, foi realizada sua análise imediata. Os resultados são mostrados na Tabela 1, e o valor da S_{BET} indica o aparecimento de uma estrutura porosa primária.

Tabela 1. Propriedades das fibras de celulose pirolisadas.

Propriedades	Valores
S _{BET} (m ² ·g ⁻¹)	20,5
Densidade real	1,39
Carbono fixo (%)	92,4
Voláteis (%)	4,9
Cinzas (%)	2,7

Em conformidade com o que se esperava, a Figura 1 mostra que o aumento dos fluxos de CO₂ e dos tempos de permanência dos pirolisados dentro do reator provocou o aumento dos graus de *burn-off* das amostras ativadas.

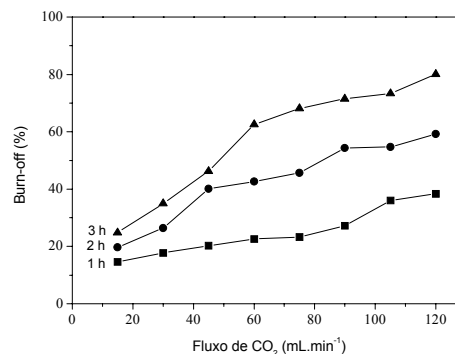


Figura 1. Evolução do grau de *burn-off*, em função do fluxo de CO₂, para os tempos de ativação de 1, 2 e 3 horas

A Figura 2 mostra que as áreas superficiais específicas S_{BET} dos carvões ativados obtidos cresceram com o aumento dos fluxos de CO₂ e dos tempos de ativação. É importante notar que as curvas das S_{BET} têm comportamentos muito similares às dos *burn-off*, apresentando-se com um valor mínimo de 320 m²·g⁻¹ na posição (15 mL·min⁻¹ de CO₂, tempo de 1h) do menor *burn-off* (14,6%) e com um valor máximo de 1.185 m²·g⁻¹ na posição (120 mL·min⁻¹ de CO₂, tempo de 3h) do maior *burn-off* alcançado (80,1%). Esse resultado leva a concluir que as S_{BET} dependem diretamente dos graus de *burn-off* dos carvões ativados.

Conforme mostra a Figura 3, observou-se que o aumento dos fluxos de CO_2 , concomitante ao aumento dos tempos de ativação, provocou uma redução dos raios de giro R_g dos microporos dos carvões ativados. Dado que os R_g calculados pela equação de Guinier representam as dimensões médias dos microporos das amostras, uma forma de interpretar as diminuições de seus valores foi considerar que a criação de poros maiores e as prováveis fusões dos microporos já existentes ocorreram em quantidades menores que a da criação de microporos de dimensões menores. A suposição da criação de novos poros ficou sustentada pelo aumento das áreas superficiais específicas.

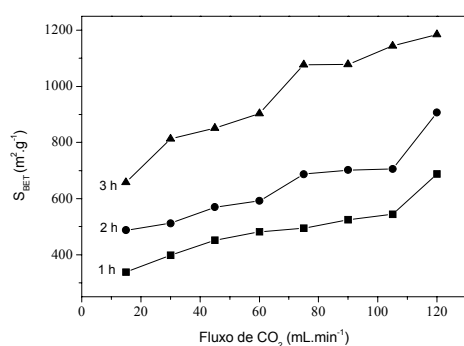


Figura 2. Área superficial específica S_{BET} , em função do fluxo de CO_2 , para os tempos de ativação de 1, 2 e 3 horas

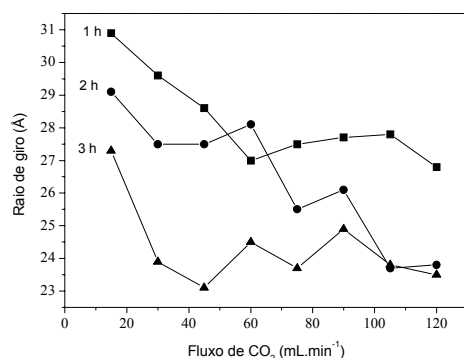


Figura 3. Raio de giro R_g , em função do fluxo de CO_2 , para os tempos de ativação de 1, 2 e 3 horas

A Figura 4 ilustra as curvas de K/Q_0 e suas respectivas regressões lineares. Embora a dispersão dos resultados seja alta, observa-se que o aumento dos fluxos de CO_2 induziu os aumentos das relações K/Q_0 , indicando uma sensível criação de macroporos e/ou a coalescência de mesoporos. Comparando-se as Figuras 3 e 4, verifica-se que, em geral, o aumento

dos tempos de ativação implica na redução das dimensões dos micro, meso e macroporos.

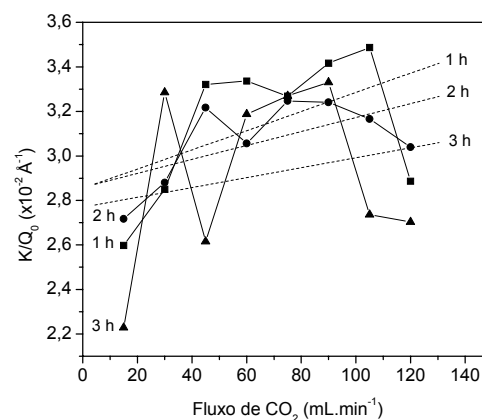


Figura 4. Relação K/Q_0 de Porod, em função do fluxo de CO_2 , para os tempos de ativação de 1, 2 e 3 horas. As retas tracejadas representam as regressões lineares

Agradecimentos

Os autores agradecem a VCP-Votorantim Celulose e Papel pelo fornecimento das amostras e pelo apoio do LNLS (SAS# 473/99) e da FAPESP (95/9627-6).

Referências

- COUTINHO, A.R. *et al.* Preparation of activated carbons from cellulose fibers by CO_2 activation. In: EUROCARBON - SCIENCE AND TECHNOLOGY ON CARBON, 1998, Strasbourg. *Extended Abstract...* Strasbourg: 1998, 1, p.103-104.
- EHRBURGER, P. *et al.* Active surface-area of microporous carbons. *Carbon*, Kidlington, v. 30, n. 7, p. 1105-1109, 1992.
- GONZALEZ, M.T. *et al.* CO_2 activation of olive stones carbonized under different experimental conditions. *Carbon*, Kidlington, v. 35, n. 1, p. 159-162, 1997.
- GREGG, S.J.; SING, K.S.W. *Adsorption, surface area and porosity*. 2.ed. New York: Academic Press, 1982.
- GUINIER, A.; FOURNET, G. *Small angle scattering of X-rays*. Translated by Walker, C.B. and Yudowitch, K.L. New York: John Wiley & Sons, 1955, p. 24-28.
- MOLINA-SABIO, M. *et al.* Effect of steam and carbon dioxide activation in the micropore size distribution of activated carbon. *Carbon*, Kidlington, v. 34, n. 4, p. 505-509, 1996.
- PARRA, J.B. *et al.* Effect of gasification on the porous characteristics of activated carbons from a semianthracite. *Carbon*, Kidlington, v. 33, n. 6, p. 801-807, 1995.
- SOUZA, J.C. *et al.* Microporous and turbostratic structures of an activated semianthracite. In:

EUROCARBON - SCIENCE AND TECHNOLOGY
ON CARBON, 1998, Strasbourg. *Extended Abstract...*
Strasbourg: 1998, 1, p.319-320.

Received on September 06, 2001.

Accepted on November 27, 2001.