



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**OXIDAÇÃO DE CARVÕES ATIVADOS DE
ENDOCARPO DE COCO DA BAÍA COM SOLUÇÕES
DE HNO₃ E UMA INVESTIGAÇÃO SOBRE O
MÉTODO DE BOEHM**

Ivanete da Silva Guimarães

Orientadores:

**Prof^ª Dra. Maria da Conceição Silva Barreto
Prof. Dr. Emerson Freitas Jaguaribe**

**João Pessoa / PB
2006**

Ivanete da Silva Guimarães

**OXIDAÇÃO DE CARVÕES ATIVADOS DE
ENDOCARPO DE COCO DA BAÍA COM SOLUÇÕES
DE HNO₃ E UMA INVESTIGAÇÃO SOBRE O
MÉTODO DE BOEHM**

Dissertação de mestrado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química, do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química.

Área de Concentração: **Química Analítica**

Orientadores: Prof^ª Dra. Maria da Conceição Silva Barreto

Prof. Dr. Emerson Freitas Jaguaribe

João Pessoa/PB

2006

Dedico:

A Deus, pela minha vida.

Ao meu esposo Rogério, pelo amor,
companheirismo e dedicação.

Aos meus pais, pela educação, apoio e
incentivo dedicados ao longo de minha
vida.

Aos meus irmãos, cunhados e sobrinhos.

Agradecimentos:

- ü À professora Conceição pela orientação e apoio incondicional na realização desta pesquisa.
- ü Ao professor Emerson pela parceria entre os grupos de pesquisa.
- ü À Roberlucia e Marcos pela amizade e incansável ajuda nas análises termogravimétricas.
- ü À Fabiana por nosso companheirismo e sua grande presteza.
- ü À Soraya por nossos momentos de descontração em todos os aniversários.
- ü À Luciana, Karina e Herbert pelas informações compartilhadas na produção do carvão ativado.
- ü A Kelson pela valiosa ajuda nas resoluções dos problemas no computador.
- ü A Raul (LTM) e Alexsandro (LTF) pela realização das análises de Infravermelho.
- ü Ao professor Everalzinho pela gentileza em ceder o Laboratório de Química Orgânica III para a realização de algumas experiências.
- ü A Joseneto por sua amizade.
- ü À coordenação de Pós-Graduação de Química.
- ü Ao CNPq pela bolsa de estudo concedida.

TÍTULO: Oxidação de carvões ativados de endocarpo de coco da baía com soluções de HNO₃ e uma investigação sobre o método de Boehm.

ALUNA: IVANETE DA SILVA GUIMARÃES

ORIENTADORA: Prof^a Dra. Maria da Conceição S. Barreto

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. Emerson Freitas Jaguaribe

RESUMO

O método de Boehm é muito utilizado para determinar grupos ácidos e básicos da superfície de carvões ativados, mas não existe um consenso entre os pesquisadores quanto às condições experimentais a serem utilizadas. Este trabalho faz um estudo da influência da massa do carvão utilizada sobre os resultados obtidos com o método de Boehm. Foram utilizadas amostras de carvão com 0,2500; 0,5000 ou 1,0000 g. Utilizou-se carvão de endocarpo de coco da baía, ativado fisicamente com vapor d'água, com ou sem tratamento oxidante com HNO₃ 0,1 ou 6 molL⁻¹. Os carvões foram caracterizados por análise da superfície através de adsorção de N₂ a 77 K, determinações de pH, cinzas, número de iodo e densidade total. Os resultados do método de Boehm foram comparados com resultados de espectroscopia FTIR e TG. Observou-se que o método de Boehm é impreciso na determinação de quantidades pequenas de grupos, pois nestas condições, apresentou desvio padrão relativo muito alto. Os resultados do método dependem da massa de carvão utilizada e os valores são maiores quando a massa é da ordem de 0,2500 g do que para 1,0000 g de carvão, mas estes últimos são mais precisos. Logo, é importante fixar condições experimentais para utilização do método que proporcionem resultados mais precisos. O espectro FTIR indicou presença de grupo C=O no carvão tratado com HNO₃ 0,1 molL⁻¹ que não foi detectado pelo método de Boehm. No carvão sem tratamento e no carvão tratado com HNO₃ 6 molL⁻¹, os três métodos (Boehm, FTIR e TG) dão respostas concordantes.

Palavras chave: carvão ativado, oxidação com HNO₃, titulação de Boehm.

TITLE: Activated carbon oxidation from coconut shells with HNO₃ solution and an investigation about the Boehm's method.

ADVISEE: IVANETE DA SILVA GUIMARÃES

ADVISER: Prof^a Dra. Maria da Conceição S. Barreto

CO-ADVISER: Prof. Dr. Emerson Freitas Jaguaribe

ABSTRACT

The Boehm's method is very used to determine acidic and basic groups on active carbon surface, however does not exist an agreement among researchers related with the experimental conditions. This work describes the influence of the carbon mass used on the Boehm's method results. It was used samples with 0.2500; 0.5000 or 1.0000 g. Activated carbon from coconut shell, physically activated with water steam was used, without or subjected to treatment with 0.1 or 6 molL⁻¹ HNO₃. Carbons were characterized by N₂ gas adsorption at 77 K, determination of pH, ash content, iodine number and bulk density. The Boehm's method results were compared with FTIR spectroscopy and TG. It was observed that the Boehm's method is imprecise in determining small amounts of groups, because under these conditions, presented very high relative standard deviation. The method result depends on the carbon mass used and they are higher for smaller mass, and furthermore they are less precise. It is important therefore, to establish experimental conditions for utilizing this method in order to achieve more precise results. FTIR spectra showed the presence of C=O group in the carbon treated with 0.1 molL⁻¹ HNO₃ which was not detected by the Boehm method. For carbon without treatment and that treated with 6 molL⁻¹ HNO₃, the three methods (Boehm, FTIR and TG) were in agreement to each other.

Key Words: activated carbon; HNO₃ oxidation; Boehm's titration.

SUMÁRIO

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
ÍNDICE DE TABELAS	vi
ÍNDICE DE FIGURAS	vii
ABREVIATURAS	viii

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1. INTRODUÇÃO	1
1.2. OBJETIVOS	2

CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1. PRODUÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS	3
2.1.1. Ativação física	4
2.1.1.1. Ativação física com vapor d'água.....	5
2.2. ADSORÇÃO	6
2.2.1. Isotermas de adsorção	8
2.2.1.1. Teoria de Langmuir.....	11
2.2.1.2. Teoria BET.....	12
2.3. NATUREZA QUÍMICA DA SUPERFÍCIE DO CARVÃO	14
2.3.1. Grupos ácidos da superfície de carvões ativados	15
2.3.2. Basicidade de carvões ativados	16
2.3.3. Modificações na superfície de carvões ativados	16
2.3.4. Tratamento do carvão ativado com soluções de HNO₃	17
2.4. MÉTODO DE BOEHM	18
2.5. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO	19

2.6. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.....	20
2.7. DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES DO CARVÃO ATIVADO.....	22
2.7.1. Teste físico – Densidade Total.....	22
2.7.2. Testes de adsorção.....	22
2.7.3. Análises químicas.....	23
2.7.3.1. Cinzas.....	23
2.7.3.2. pH.....	24

CAPÍTULO 3. EXPERIMENTAL

3.1. REAGENTES.....	25
3.2. EQUIPAMENTOS.....	25
3.3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	26
3.3.1. Metodologia.....	26
3.3.2. Matéria prima.....	27
3.3.3. Produção do carvão ativado.....	27
3.3.4. Amostras de carvão ativado.....	28
3.3.5. Tratamentos químicos.....	28
3.3.5.1. Tratamento com HNO_3 $0,1 \text{ molL}^{-1}$	29
3.3.5.2. Tratamento com HNO_3 6 molL^{-1}	29
3.3.6. Caracterização da superfície.....	29
3.3.6.1. Determinação da área superficial, tamanho e volume dos poros.....	30
3.3.7. Caracterização físico-química.....	30
3.3.7.1. pH.....	31
3.3.7.2. Cinzas.....	31
3.3.7.3. Número de iodo.....	32
3.3.7.4. Densidade total.....	33
3.3.7.5. Método de Boehm.....	33

3.3.7.5.1. Determinação de grupos básicos.....	33
3.3.7.5.2. Determinação de grupos ácidos.....	34
3.3.7.5.3. Análise termogravimétrica.....	35
3.3.7.5.4. Espectroscopia no infravermelho.....	35
3.3.8. Efeito da massa da amostra sobre os resultados do método de Boehm.....	36

CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....37

CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES E ESTUDOS FUTUROS

5.1. CONCLUSÕES.....	54
5.2. ESTUDOS FUTUROS.....	56

CAPÍTULO 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....57

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 4.1. Características superficiais dos carvões ativados.....	41
Tabela 4.2. Densidade total (d), pH, teor de cinzas e número de iodo dos carvões.....	42
Tabela 4.3. Grupos ácidos e básicos da superfície do carvão E.....	43
Tabela 4.4. Grupos ácidos e básicos da superfície do carvão E1.....	44
Tabela 4.5. Diferença entre a quantidade de grupos básicos da superfície dos carvões (E – E1).....	45
Tabela 4.6. Grupos ácidos e básicos da superfície do carvão E2.....	46

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Tipos das isotermas de adsorção de Brunauer.....	9
Figura 2.2. Isoterma de adsorção-dessorção de um sólido mesoporoso.....	10
Figura 2.3. Grupos ácidos e básicos da superfície do CA.....	15
Figura 2.4. Espectros FTIR de carvões ativados comerciais: (a): Calgon CPG-LF; (b): CCAL.....	20
Figura 2.5. Curvas TG de carvões ativados de várias matérias primas: A1: madeira; B1: endocarpo de coco da baía; C1: carvão fóssil.....	21
Figura 3.1. Forno elétrico rotativo CHINO.....	28
Figura 3.2. Microporosímetro ASAP 2010.....	30
Figura 4.1. Isoterma de adsorção-dessorção de N ₂ a 77 K do carvão E.....	37
Figura 4.2. Isoterma de adsorção-dessorção de N ₂ a 77 K do carvão E1.....	38
Figura 4.3. Isoterma de adsorção-dessorção de N ₂ a 77 K do carvão E2.....	38
Figura 4.4. Distribuição do tamanho do poro do carvão E.....	39
Figura 4.5. Distribuição do tamanho do poro do carvão E1.....	40
Figura 4.6. Distribuição do tamanho do poro do carvão E2.....	40
Figura 4.7. Espectro FTIR do carvão E.....	47
Figura 4.8. Espectro FTIR do carvão E1.....	48
Figura 4.9. Espectro FTIR do carvão E2.....	48
Figura 4.10. Curvas TG/DTG do carvão E.....	50
Figura 4.11. Curvas TG/DTG do carvão E1.....	51
Figura 4.12. Curvas TG/DTG do carvão E2.....	52

ABREVIATURAS

TG – Termogravimetria

DTG – Termogravimetria derivada

FTIR – Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

CA – Carvão ativado

V_a – Volume do gás adsorvido nas CNTP

V_m – Volume do adsorbato gasoso necessário

P – Pressão do gás

P_0 – Pressão de saturação do gás

C – Constante relacionada com o calor de adsorção

E_1 – Calor de adsorção da primeira camada

E_L – Calor de liquefação do adsortivo

N – Número de Avogadro

w – área ocupada por uma molécula do adsorbato

AWWA – American Water and Wastewater Association

S_{BET} – Área superficial de BET

Carvão E – Carvão sem tratamento químico

Carvão E1 – Carvão tratado com HNO_3 $0,1 \text{ molL}^{-1}$

Carvão E2 – Carvão tratado com HNO_3 6 molL^{-1}

V_P – Volume total do poro

S_M – Área de microporos

V_M – Volume de microporos

V_{MS} – Volume de mesoporos

D – Diâmetro médio do poro

M_C – Massa do carvão

JIS – Japanese Industrial Standard

BJH – Barrett, Joyner, Halenda

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1. INTRODUÇÃO

Carvões ativados (CA) são utilizados como adsorventes, catalisadores ou suportes de catalisadores. As propriedades dos carvões ativados dependem das estruturas porosas e dos grupos químicos presentes em sua superfície. As propriedades físicas da superfície são descritas pela área superficial específica e porosidade, enquanto que as propriedades químicas dependem da presença ou ausência de grupos ácidos ou básicos sobre sua superfície [1-7].

A natureza química da superfície e a estrutura porosa do carvão podem ser alteradas por tratamentos com agentes oxidantes ou com agentes redutores. As modificações introduzidas nas características superficiais dependem da matéria prima utilizada na produção do CA e no tipo de ativação aplicada.

Alguns tipos de CA aumentam a área superficial específica com tratamentos oxidantes, enquanto que para outros ocorre diminuição na área [8, 9]. Normalmente a oxidação do carvão aumenta, enquanto que a redução diminui a quantidade de grupos ácidos em sua superfície [8-11].

A maneira mais utilizada para determinar a natureza e a quantidade dos grupos com oxigênio da superfície de CA é o método de Boehm. Este método envolve a neutralização dos grupos básicos da superfície do carvão com solução padrão de HCl, enquanto que os grupos ácidos são neutralizados seletivamente por bases de diferentes forças [12, 13].

O método de Boehm é frequentemente aplicado no estudo de carvões ativados, mas são percebidas muitas diferenças experimentais principalmente no que se refere à quantidade de amostra utilizada. Vários trabalhos recentes que empregam o método mostram que são usadas diferentes massas como, por exemplo: 0,15 g [14]; 0,20 g [15, 16]; 0,25 g [17]; 0,50 g [18-20]; 1,0 g [2, 8, 21-24]; 5,0 g [25] e outros em que a quantidade utilizada não foi citada [1, 26-28].

Um trabalho recente realizado sobre a adsorção de cloreto por carvão ativado indicou uma dependência entre a quantidade de cloreto adsorvida por grama de carvão e a massa do carvão [29]. É, pois, importante verificar se existe uma relação semelhante nas reações que envolvem o método de Boehm.

Este trabalho investiga a influência da massa da amostra sobre os resultados do método de Boehm. Esta investigação foi feita utilizando-se um carvão ativado de endocarpo de coco da baía ativado fisicamente com vapor d'água. O carvão foi submetido a tratamentos oxidantes com solução de HNO_3 0,10 ou 6 molL^{-1} com a finalidade de aumentar a quantidade de grupos ácidos [30]. Os carvões ativados sem ou com tratamento oxidante foram caracterizados por adsorção de N_2 a 77 K, determinação do teor de cinzas, pH, número de iodo, densidade total, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier e termogravimetria.

1.2. OBJETIVOS

Ü Investigar o efeito do tratamento oxidante com soluções de ácido nítrico sobre as propriedades físicas da superfície e as propriedades químicas de carvão de endocarpo de coco da baía ativado fisicamente com vapor d'água.

Ü Investigar o efeito da massa da amostra de carvão sobre os resultados do método de Boehm.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 PRODUÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS

Carvão ativado é o produto obtido pela carbonização e ativação de materiais carbonáceos, principalmente de origem vegetal como por exemplo, madeira, endocarpo de coco, casca ou semente de frutas, bagaço de cana-de-açúcar, etc [26, 31]. A carbonização é conduzida na ausência de ar e de agentes químicos e o produto é um material não adsorvente, com uma área superficial específica muito baixa. A ativação converte o carvão em um adsorvente com alta porosidade e uma área superficial específica bastante alta [32, 33].

Na carbonização da matéria prima os elementos hidrogênio e oxigênio são removidos inicialmente na forma gasosa, por decomposição pirolítica; na seqüência, os átomos de carbono elementar são liberados, agrupando-se em formações cristalográficas organizadas, semelhantes à estrutura da grafita, conhecidas como cristalitos grafíticos elementares. Os espaços entre os cristalitos adjacentes formam a estrutura porosa primária e são bloqueados pelo alcatrão, resultante da carbonização, ou por carbono desordenado [33].

Na ativação, o carvão é submetido a tratamento térmico seletivo, sob condições apropriadas, que resulta na formação de inúmeros poros, fissuras e rachaduras. A ativação pode ser química ou física. Na ativação química a matéria prima é tratada com o agente ativante inorgânico (ex: $ZnCl_2$ ou H_3PO_4) e posteriormente carbonizada [33, 34]. A ativação física, de maior interesse neste trabalho, é detalhada a seguir.

2.1.1. Ativação física

A ativação física consiste em tratar o produto da carbonização com gases oxidantes (vapor d'água, CO_2 ou O_2) a elevadas temperaturas (750-950 °C). Durante a ativação física o carbono reage com o agente oxidante produzindo óxidos de carbono que se difundem para a superfície formando a estrutura porosa interna do carvão. O rendimento da ativação é uma medida do grau de ativação e é calculado pela diminuição percentual do peso do material após a ativação com relação ao peso original do produto carbonizado [33].

A temperatura tem uma grande importância no processo de ativação. Se a temperatura é baixa, a velocidade da reação entre o carvão e o agente oxidante é também baixa, pois estabelece-se um equilíbrio dinâmico entre a concentração do agente oxidante nos poros e no espaço entre as partículas, e o produto é um carvão homogêneo com uma distribuição uniforme de poros. Um aumento na temperatura de ativação faz com que a velocidade da reação seja muito maior do que a velocidade de difusão do oxidante entre os poros. Quando a temperatura da ativação é muito alta, a velocidade da reação de oxidação é tão alta que todo agente oxidante reage com o carvão na superfície externa, ocorre uma grande perda do material e não se forma uma estrutura de poros.

A velocidade da reação de oxidação depende da reatividade entre a matéria prima e o agente oxidante. Quanto maior a reatividade menor a temperatura ideal do processo para que ocorra formação uniforme de poros.

Com relação aos agentes oxidantes, o oxigênio é o mais ativo e o CO_2 é o menos ativo [32].

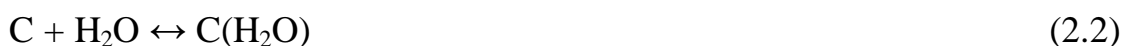
2.1.1.1. Ativação física com vapor d'água

A ativação física acontece em dois estágios. No primeiro, o carbono desordenado é queimado e os poros que estão bloqueados ou situados entre os cristalitos se abrem. No segundo estágio, o carbono dos cristalitos elementares também queima de forma irregular, pois a velocidade da queima é maior na direção paralela ao plano das camadas de carbono do que na direção perpendicular a este plano e novos poros são formados. Finalmente ocorre o alargamento dos poros existentes, ou seja, a formação de poros maiores por queima das paredes de poros adjacentes.

A reação do vapor d'água com o carvão é endotérmica e pode ser representada pela equação:



Cujo mecanismo é:



A primeira etapa é a adsorção de moléculas de água. Em seguida, as moléculas de água se dissociam em H_2 e O .

Os parênteses indicam que a substância está ligada à superfície do carvão.

Ocorre também a reação secundária entre o monóxido de carbono e o vapor d'água, que é catalisada pela superfície do carvão [32, 33].



2.2. ADSORÇÃO

Quando duas fases imiscíveis são postas em contato, a concentração de uma substância numa fase é maior na interface do que no interior da mesma. Esta tendência de acumulação de uma substância sobre a superfície de outra é conhecida como adsorção [35].

Substâncias em fase líquida ou gasosa podem ser adsorvidas sobre a superfície de um sólido. O sólido é chamado de adsorvente e o gás ou líquido é denominado de adsorbato. Quando as moléculas adsorvidas deixam a superfície do sólido de volta para a fase líquida ou gasosa, o fenômeno é chamado de dessorção [33].

A adsorção de um adsorbato sobre a superfície de um sólido pode ser classificada como adsorção física ou química. Na primeira, as forças entre o adsorbato e a superfície do adsorvente são relativamente fracas, semelhantes às forças de atração que predominam na condensação de vapores. É também conhecida como adsorção de van der Waals.

O segundo tipo é a adsorção química, na qual elétrons são transferidos ou compartilhados entre o adsorbato e a superfície do adsorvente, formando uma ligação química entre ambos. Esta é, portanto, uma interação muito mais forte do que a adsorção física. A adsorção química é também chamada de quimissorção.

Alguns parâmetros diferenciam os dois tipos de adsorção:

ü Calor de adsorção: Na adsorção física o calor de adsorção é da mesma ordem de grandeza do calor de condensação do adsorbato (alguns kJ mol^{-1}), enquanto que na adsorção química é muito maior e de valor equivalente à energia de uma ligação química (dezenas a centenas de kJ mol^{-1}).

ü Intervalo de temperatura da adsorção: A adsorção física só ocorre até uma temperatura máxima, igual à temperatura de ebulição do adsorbato, enquanto que a adsorção química pode ocorrer a temperaturas superiores a esta.

Û Energia de ativação: A adsorção física é muito rápida, independe da temperatura e não requer energia de ativação. Já na adsorção química, a velocidade do processo varia com a temperatura.

Û Especificidade do processo: A adsorção química é específica enquanto que a adsorção física não é específica.

Û Número de camadas adsorvidas: A adsorção química é monomolecular, enquanto que a adsorção física é multimolecular [33].

A reatividade da superfície, a natureza do adsorbato e a temperatura, entre outros fatores, determinam o tipo de adsorção que vai ocorrer quando um dado adsorbato entra em contato com a superfície de um adsorvente. A superfície real do adsorvente por unidade de massa (geralmente 1 g) que participa na adsorção é chamada área superficial específica.

Com o carvão ativado ocorre principalmente adsorção física. Como as moléculas gasosas têm menos graus de liberdade no estado adsorvido do que no estado livre, sua entropia diminui durante a adsorção, mas a adsorção é um processo espontâneo e reversível.

O equilíbrio de distribuição das moléculas do adsorbato entre a superfície do sólido e a fase gasosa depende da pressão do gás que está sendo adsorvido e da temperatura.

$$a = f(P, T) \quad (2.6)$$

Em que:

a = quantidade de substância adsorvida por unidade de área superficial, por massa do adsorvente;

P = pressão do adsorbato nas condições de equilíbrio;

T = temperatura

Geralmente o equilíbrio de adsorção é alcançado à temperatura constante, e pode ser descrito pela isoterma de adsorção.

$$a = f_T(P) \quad (2.7)$$

2.2.1. Isotermas de adsorção

A isoterma de adsorção é obtida experimentalmente a partir de uma amostra do material sólido poroso, colocada em um espaço evacuado e mantida a uma temperatura constante, junto com uma quantidade conhecida de gás puro. A experiência é conduzida à temperatura de ebulição do nitrogênio líquido (77,35 K a pressão de 1 atm). A pressão dentro do espaço é registrada com o tempo e cai rapidamente do valor inicial para um valor fixo chamado de pressão de equilíbrio. A quantidade de gás adsorvido corresponde à quantidade de gás removido da fase livre pela superfície sólida. Por convenção a quantidade de gás adsorvido é expressa como seu volume nas condições normais de temperatura e pressão, V_a , e a pressão é expressa como a pressão relativa (P/P_0) que é a pressão real do gás P , dividida pela pressão de vapor do gás, P_0 . A isoterma de adsorção é um gráfico da quantidade adsorvida, em função da pressão de equilíbrio (P/P_0). A forma da isoterma fornece informações sobre a estrutura do adsorvente.

As isotermas podem apresentar cinco formas de acordo com a classificação de Brunauer, e estas são apresentadas na Figura 2.1.

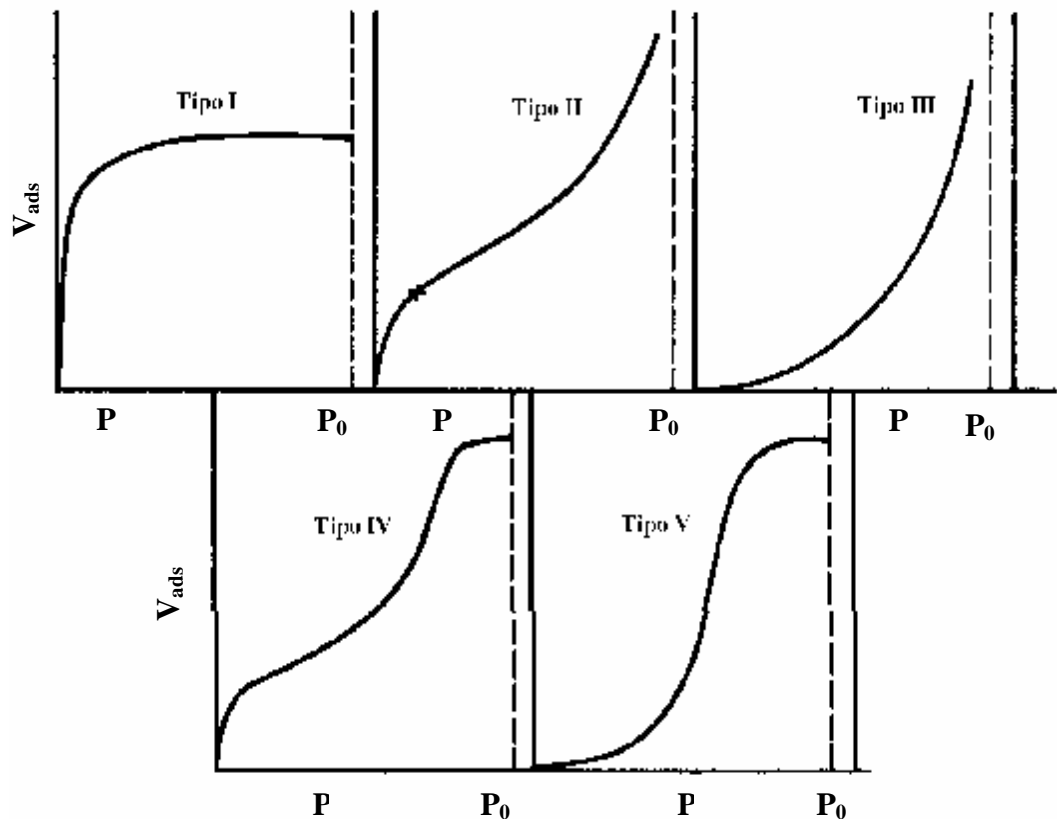


Figura 2. 1. Tipos das isothermas de adsorção de Brunauer [36]

A isoterma do tipo I é característica de adsorventes microporosos. A do tipo II é típica da adsorção física e corresponde à formação de camadas múltiplas.

Quando a pressão relativa é baixa, a superfície do adsorvente é coberta por uma monocamada de moléculas (adsorção monomolecular). Quando esta primeira camada se completa, um aumento maior na pressão provoca a formação de mais camadas sobre a superfície (adsorção multimolecular). Se os poros do adsorvente são maiores do que o tamanho da molécula adsorvida, a uma pressão relativa (P/P_0) de 0,2 ou 0,3, a quantidade adsorvida aumenta ainda mais porque ocorre também condensação capilar, caracterizada por uma diminuição da pressão de vapor no equilíbrio.

Geralmente a condensação capilar produz um espaço fechado na isoterma de adsorção mostrando uma irreversibilidade do processo adsorção-dessorção

numa faixa de pressões. Este espaço aparece porque o processo de esvaziamento dos poros ocorre de modo diferente ao de enchimento, ou seja, a uma dada pressão de equilíbrio a quantidade adsorvida é maior quando a pressão é alcançada pelo lado das pressões maiores do que pelo lado das pressões menores [36]. Este comportamento é observado com materiais meso e macroporosos, ou seja, materiais com poros com diâmetros maiores do que 2 nm (20 Å) e 50 nm (500 Å), respectivamente.

A Figura 2.2 apresenta a isoterma de adsorção-dessorção de um sólido com mesoporos [37].

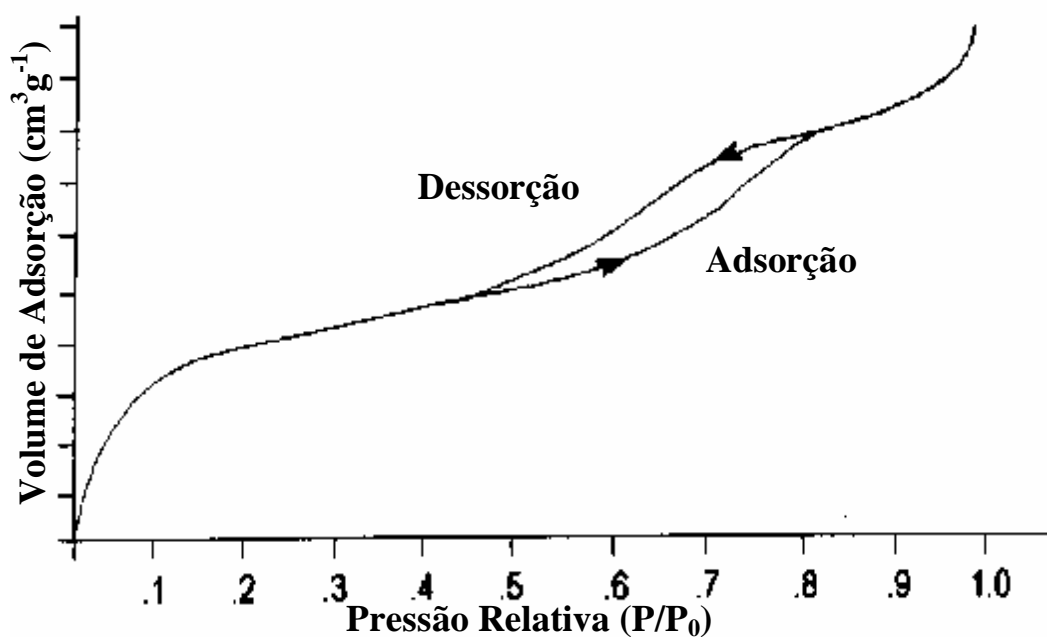


Figura 2. 2. Isoterma de adsorção-dessorção de um sólido mesoporoso

2.2.1.1. Teoria de Langmuir

Em 1918 Langmuir formulou uma expressão matemática para descrever a isoterma experimental. A partir daí muitas outras teorias foram lançadas tendo como base a teoria de Langmuir [32, 37-39].

A teoria de Langmuir considera que as moléculas do gás são adsorvidas em certos sítios da superfície do adsorvente, que cada sítio liga-se a apenas uma molécula e que não existe interação entre moléculas vizinhas adsorvidas.

A equação da isoterma de Langmuir pode ser escrita na forma:

$$V_a = \frac{V_m b P}{1 + b P} \quad (2.8)$$

Em que:

V_a = volume adsorvido na pressão P ;

V_m = volume adsorvido na pressão infinita (quando toda superfície está coberta com uma monocamada);

b = constante empírica

A equação pode ser colocada na forma linear:

$$\frac{P}{V_a} = \frac{1}{V_m b} + \left(\frac{1}{V_m} \right) P \quad (2.9)$$

Um gráfico de P/V_a em função de P resulta em uma reta que permite o cálculo de V_m e b a partir da inclinação e da intersecção com o eixo das ordenadas, respectivamente.

A área superficial específica é calculada a partir de V_m .

2.2.1.2. Teoria BET

Brunauer, Emmett e Teller estenderam o conceito da adsorção em multicamadas aos conceitos de Langmuir e esta formulação é conhecida como teoria BET [32, 33, 37].

A teoria BET considera que os postulados de Langmuir podem ser aplicados a cada camada de adsorção. As forças que atuam na adsorção multimolecular são as mesmas que agem na condensação de vapores e que apenas a primeira camada de moléculas adsorvidas, que está em contato direto com a superfície do adsorvente, está ligada por forças de adsorção. Como o campo de atuação destas forças é muito curto, as moléculas das demais camadas não estão adsorvidas, elas têm propriedades do estado líquido.

O calor de adsorção da primeira camada tem um valor especial, ΔE_1 , enquanto que o das outras camadas é constante e igual ao calor de liquefação do adsorbato, ΔE_L [37].

Admite-se que na pressão de saturação do gás forma-se um número ilimitado de camadas sobre a superfície. A equação BET assume a forma:

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{V_a \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \times \frac{P}{P_0} \quad (2.10)$$

Em que:

C = constante relacionada com o calor de adsorção;

Os outros termos foram definidos anteriormente.

O gráfico de $\frac{P/P_0}{V_a (1 - P/P_0)}$ em função de P/P_0 é uma reta com inclinação

$(C-1) / V_m C$ e a intersecção com o eixo das ordenadas é $1 / V_m C$

A constante C é determinada com a equação:

$$C = e^{\Delta E_1 - \Delta E_L / RT} \quad (2.11)$$

Em que:

R = constante dos gases.

T = temperatura absoluta.

A diferença $\Delta E_1 - \Delta E_L$ é conhecida como calor de adsorção puro.

C é geralmente um número grande, logo, a relação $(C-1)/C$ pode ser considerada aproximadamente igual a um e a inclinação aproximadamente igual a $1/V_m$.

O volume da monocamada, V_m , é utilizado no cálculo da área superficial específica a partir da área ocupada por uma molécula do adsorbato com a fórmula:

$$S_{BET} = V_m \times N \times w \quad (2.12)$$

Em que:

N = número de Avogadro

w = área ocupada por uma molécula do adsorbato (para o nitrogênio, $w = 0,162 \text{ nm}^2$ por molécula).

As isotermas BET, para a maioria dos sólidos e tendo N_2 como adsorbato, são lineares na faixa de pressão relativa de 0,05 a 0,35 [33]. A equação não é válida a pressões menores devido ao efeito energético da heterogeneidade da superfície, enquanto que a pressões maiores a causa é a combinação da condensação capilar com a adsorção física e a falha na teoria em relacionar o calor de adsorção a partir da segunda camada em diante [36].

O modelo BET sofre críticas por considerar todos os sítios sobre a superfície, energeticamente idênticos, despreza a interação entre moléculas vizinhas do adsorbato na mesma camada e não explica a diminuição das forças

adsorptivas quando as camadas vão se formando e se distanciando da superfície [40]. Mas, apesar das críticas, muitos autores acreditam que os resultados obtidos com a teoria BET têm significado físico e refletem a realidade do fenômeno de adsorção sobre sólidos. Esta teoria é utilizada como método padrão de determinação de áreas superficiais de sólidos, utilizando N₂ como adsorbato a 77 K [41-43]. Qualquer sistema que apresente isoterma do tipo II é perfeitamente descrito pela teoria BET e isotermas dos tipos I e III também obedecem à teoria [36].

2.3. NATUREZA QUÍMICA DA SUPERFÍCIE DO CARVÃO

Além da estrutura física e porosa, a capacidade de adsorção de um dado carvão ativado é influenciada fortemente pela natureza química da superfície [44]. A química da superfície dos carvões determina seu conteúdo de umidade, propriedades catalíticas e caráter ácido-base [12] e é governada pela quantidade de cinzas e heteroátomos incorporados na matriz carbônica. Os átomos mais importantes são: oxigênio, nitrogênio, fósforo e hidrogênio. Eles são responsáveis pela presença de vários grupos funcionais ácidos ou básicos, análogos aos compostos orgânicos [21]. Devido a esses grupos funcionais os carvões têm um caráter ácido-base [17].

Os grupos com oxigênio são os mais estudados porque eles interferem na interação do carvão com outras espécies [10]. Os óxidos da superfície do carvão criam sítios hidrofílicos sobre uma superfície hidrofóbica [30]. Quanto maior a concentração dos óxidos, maior o caráter hidrofílico do CA, e este se dispersa bem na água. A dissociação dos grupos carboxílicos facilita ainda mais a dispersão, pois cria uma carga negativa na superfície [45, 46].

2.3.1. Grupos ácidos da superfície de carvões ativados

O caráter ácido de um CA está comprovadamente relacionado com o conteúdo de oxigênio do mesmo. Quanto maior o conteúdo de oxigênio, mais ácida é a dispersão aquosa do CA [45]. A presença de grupos ácidos na superfície do CA confere propriedades de trocadores catiônicos, enquanto que carvões ativados que apresentam baixo conteúdo de oxigênio têm propriedades básicas e são trocadores aniônicos [13].

A Figura 2.3 apresenta a estrutura dos vários grupos funcionais que contêm oxigênio e que podem ser encontrados na superfície de CA.

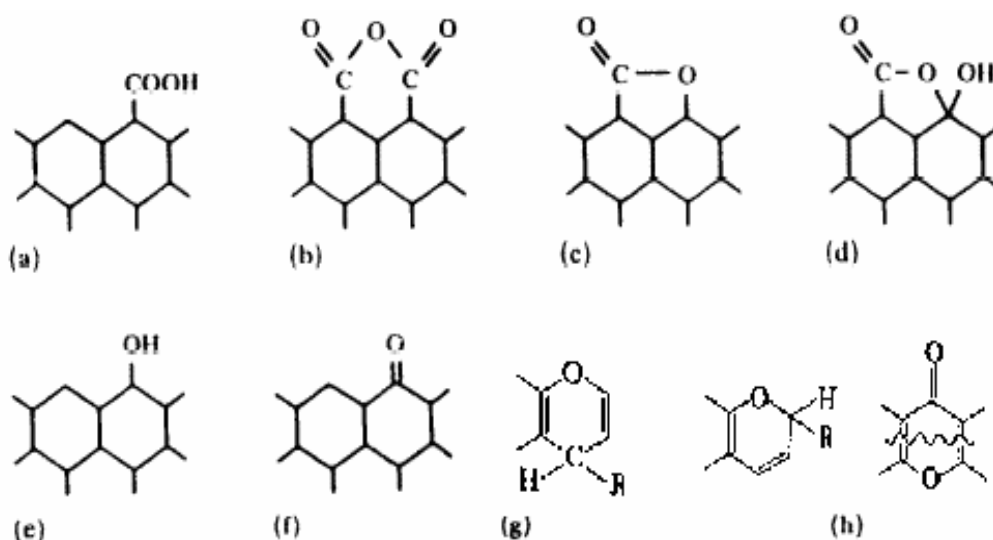


Figura 2. 3. Grupos ácidos e básicos da superfície do CA

a) Grupo carboxílico, b) anidrido carboxílico, formado pela união de grupos carboxílicos vizinhos, c) grupo lactônico, d) grupo lactol, e) grupo fenólico, f) grupo carbonilo, g) grupo cromeno, h) grupo pirona.

Os grupos (a) – (e) têm caráter ácido e suas presenças em CA foram confirmadas por métodos químicos de detecção clássicos [45].

Cada classe de grupo ácido possui valor constante de acidez bastante diferente uns dos outros, o que permite que eles sejam diferenciados por

volumetria ácido-base [21]. A força ácida dos grupos diminui na seguinte ordem: carboxílicos > lactônicos > fenólicos [27].

A titulação potenciométrica desses grupos não é viável do ponto de vista experimental, pois a restauração do equilíbrio, principalmente a pH alto, é muito lenta, por isso é comum fazer a determinação dos mesmos por volumetria de neutralização clássica [13].

2.3.2. Basicidade de carvões ativados

A basicidade da superfície do carvão não é ainda bem entendida. Uma teoria atribui a basicidade à presença de estruturas tipo cromeno e pirona (Figura 2.3. (g) e (h), respectivamente), enquanto que outros pesquisadores creditam a basicidade a sítios da estrutura do carvão que atuam como base de Lewis [11, 14, 15, 28].

2.3.3. Modificações na superfície de carvões ativados

A estrutura físico-química do CA pode ser modificada por processos químicos ou físicos, como por exemplo, área superficial específica, porosidade e grupos funcionais da superfície (tipo e quantidade) [8], pois acrescentam ou removem as cinzas e os heteroátomos, principalmente os grupos que contêm oxigênio. O tratamento do carvão com $H_2(g)$ [39] ou $Cl_2(g)$ [47] provoca a diminuição na quantidade de grupos com oxigênio, enquanto que o tratamento com agentes oxidantes faz aumentar a quantidade desses grupos na superfície do carvão. A oxidação pode ser em fase gasosa (ar, oxigênio ou misturas gasosas contendo ozônio) ou em fase líquida: ácidos (nitríco, sulfúrico ou fosfórico), água oxigenada, H_2O_2 ; hipoclorito de sódio, NaOCl; permanganato de potássio,

KMnO₄; cromato de potássio, K₂CrO₄; dicromato de potássio, K₂Cr₂O₇ ou nitratos dos metais de transição [27, 48].

Geralmente a oxidação em fase líquida forma mais grupos carboxílicos do que as amostras oxidadas com O₂ [13].

Carvões ativados oxidados possuem propriedades únicas devido principalmente à grande quantidade de grupos funcionais com oxigênio na superfície, o que lhes confere maior capacidade de trocador iônico, seletividade na adsorção, superfície hidrofílica e caráter ácido do que o CA sem tratamento oxidante [16].

2.3.4. Tratamento do carvão ativado com soluções de HNO₃

A oxidação de CA com ácido nítrico é muito usada, pois as propriedades oxidantes podem ser controladas pela temperatura e concentração do ácido [13, 26]. Este tratamento aumenta consideravelmente a área superficial específica de carvão de madeira [49] e bagaço de cana-de-açúcar [29], enquanto que a área é reduzida com carvões de endocarpo de coco da baía [29] e com o carvão comercial Chemviron [16].

A redução na S_{BET} após a oxidação com HNO₃ é relacionada a fatores tais como bloqueio da entrada do poro pelos grupos funcionais contendo oxigênio [30] ou destruição das paredes dos poros pelo ácido nítrico [16, 30, 44, 50, 51].

Com os três tipos de carvões utilizados, o tratamento aumentou a quantidade de grupos funcionais ácidos e diminuiu os grupos básicos. O ácido nítrico reage com os grupos básicos cromoeno ou pirona, formando grupos ácidos por abertura dos heterociclos [8].

Os grupos funcionais de carvões ativados são determinados geralmente através de métodos de análise úmidos ou secos. As técnicas úmidas envolvem titulação como por exemplo: método de Boehm ou titulações potenciométricas.

Os métodos secos incluem espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análises termogravimétricas (TG/DTG), entre outros [12].

A combinação dos métodos de análise úmidos e secos juntamente com o conhecimento da história da amostra fornece esclarecimentos sobre a química da superfície de carvões ativados.

2.4. MÉTODO DE BOEHM

O método de Boehm envolve a neutralização seletiva dos grupos ácidos da superfície do CA com bases de forças diferentes [32], enquanto que os grupos básicos são neutralizados por solução de HCl [22].

De acordo com Boehm, a quantidade dos vários tipos de grupos ácidos é calculada a partir da consideração de que NaOH neutraliza os grupos carboxílicos, lactônicos e fenólicos; Na_2CO_3 neutraliza os grupos carboxílicos e lactônicos e NaHCO_3 neutraliza apenas os grupos carboxílicos. Na prática, os CA são agitados durante 24 horas com quantidade conhecida de cada base, em excesso, e o excesso é determinado por titulação ácido-base por retorno [13]. O método de Boehm fornece informações qualitativa e quantitativa sobre a superfície do carvão. Entretanto, as informações sobre os grupos ácidos são limitadas a compostos tais como fenóis, lactonas e ácidos carboxílicos, ignorando outros grupos presentes como por exemplo cetonas, éteres, aldeídos, pironas, assim como outros grupos contendo nitrogênio, fósforo ou enxofre [12, 25].

2.5. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é freqüentemente utilizada na identificação de grupos funcionais de CA [18, 41, 52, 53].

A atribuição das bandas é baseada no trabalho que é feito com os compostos orgânicos, mas existem divergências nas conclusões [13, 20]. A dificuldade deve-se ao fato de que cada grupo origina várias bandas com diferentes valores de número de onda, portanto, cada banda pode incluir contribuição de vários grupos [9].

A Figura 2.4 mostra os espectros FTIR de dois carvões comerciais estudados por Ahmedna [19].

Uma banda larga que se estende de 1800-1540 cm^{-1} (banda 1) é associada com o estiramento C=O de carbonilas, ácidos carboxílicos e lactonas. Outra banda que se estende de 1440-1000 cm^{-1} (banda 2) é atribuída ao estiramento C-O e à deformação O-H em álcoois e grupos carboxílicos [1, 25, 42, 48, 50, 54,].

A presença de picos na banda 1 indica a existência de carbonilas e/ou lactonas, enquanto que o aparecimento de picos nas bandas 1 e 2 indica a presença de ácidos carboxílicos (estiramento C=O e O-H no plano); fenóis (deformação O-H); lactonas e carbonilas (estiramento C=O) [19].

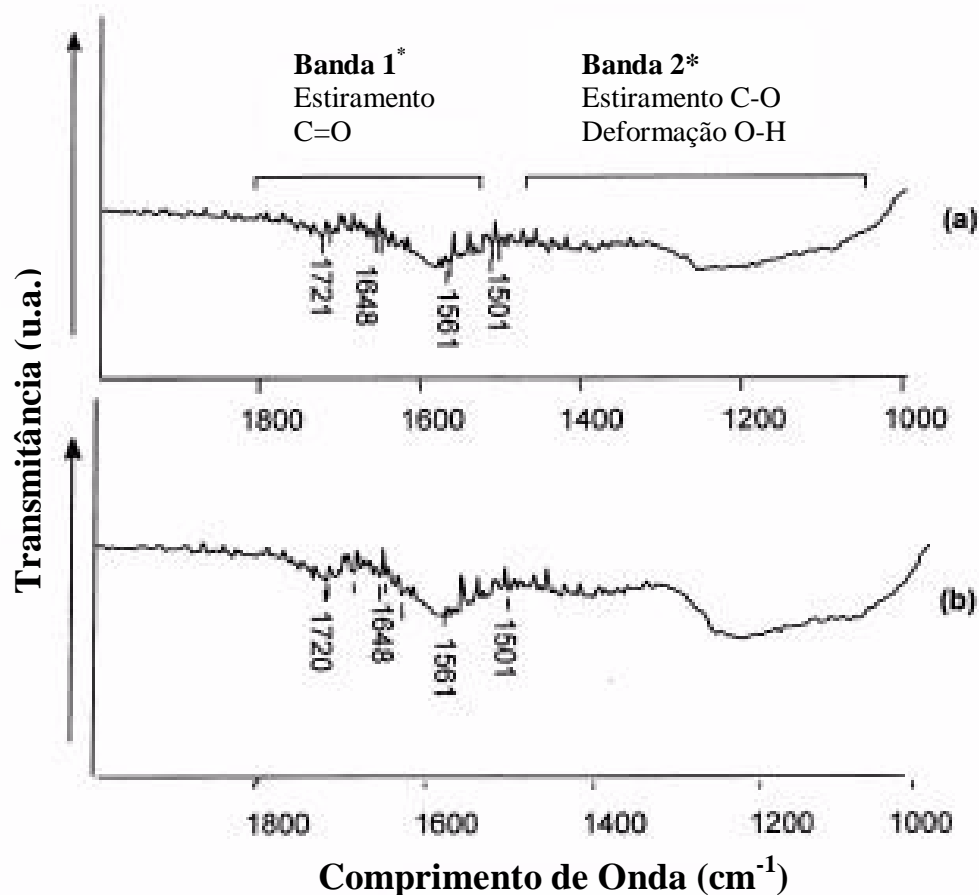


Figura 2. 4. Espectros FTIR de carvões ativados comerciais: (a): Calgon CPG-LF; (b): CCAL [19]

2.6. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Resultados de análises termogravimétricas de CA, sob atmosfera de nitrogênio mostram que os grupos com oxigênio da superfície de CA são termicamente estáveis até 200 °C, independente do procedimento oxidante utilizado [21, 55]. Julien [8] realizou análise termogravimétrica em carvão de endocarpo de coco e analisou os gases produzidos com espectroscopia no infravermelho, tendo concluído que até 100 °C a perda de massa é atribuída à

perda de água higroscópica. A perda de massa acima de 200 °C deve-se à degradação dos grupos com oxigênio da superfície do CA. Os grupos carboxílicos são menos estáveis e se decompõem a 400 °C, produzindo CO₂. Já os grupos fenólicos e carbonila se decompõem a 800 °C, produzindo CO e CO₂ [27, 34].

Na análise termogravimétrica de um carvão de madeira que não continha grupos ácidos, não foi detectado desprendimento de CO e CO₂ [8].

A análise termogravimétrica sozinha não fornece conclusões definitivas sobre os grupos presentes na superfície do carvão, mas juntamente com outras técnicas pode fornecer informações sobre a presença ou ausência destes grupos.

A figura 2.5 mostra curvas TG de CA produzidos a partir de várias matérias primas [8].

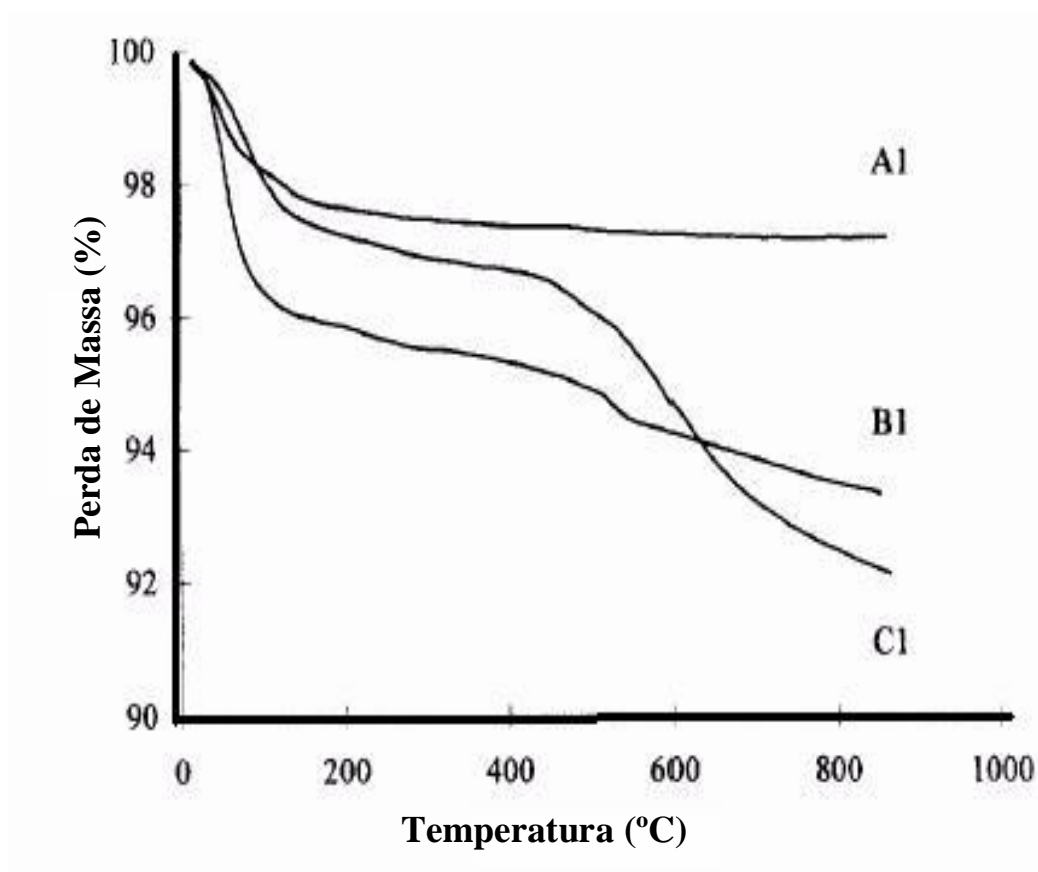


Figura 2. 5. Curvas TG de carvões ativados de várias matérias primas: A1: madeira; B1: endocarpo de coco da baía; C1: carvão fóssil [8].

2.7. DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES DO CARVÃO ATIVADO

São três os principais testes utilizados na caracterização de um carvão ativado: físico, adsorção e químicos.

2.7.1. Teste físico – Densidade Total

Densidade Total: É o peso (em grama) de um mililitro da amostra de carvão ativado, colocada no recipiente de medida de uma forma padrão. A unidade de volume inclui o volume da massa do adsorvente, o volume do sistema de poros e dos vazios entre as partículas. Para os tipos usuais de CA, a densidade total varia de 0,380 a 0,500 g mL⁻¹ [32].

2.7.2. Testes de adsorção

Além das isotermas de adsorção em fase gasosa, já discutidas no item (2.2.1), isotermas de adsorção em fase líquida são utilizadas para determinar as propriedades adsorptivas de CA. Adsorção de fenol [56], iodo [3, 17, 31] ou azul de metileno [17, 57, 58] são muito utilizadas com esta finalidade.

Adsorção de iodo: A determinação do número de iodo é um teste simples e rápido para determinar a área superficial específica de um carvão ativado. Admite-se que a uma concentração de equilíbrio de 0,02 N de iodo, forma-se uma monocamada sobre o carvão, daí a razão para que se estabeleça uma relação entre o número de iodo e sua área superficial específica.

Número de iodo: É a quantidade de iodo adsorvido (em mg) por grama de carvão de uma solução aquosa, quando a concentração residual de iodo no filtrado é 0,02 N.

2.7.3. Análises químicas

2.7.3.1. Cinzas

As cinzas são substâncias inorgânicas ocluídas nos poros do CA. São principalmente óxidos e em menor quantidade fosfatos, sulfatos, cloretos, carbonatos e silicatos de K, Na, Ca, Mg, Fe e Al, solúveis em água e em ácidos diluídos [32]. Geralmente as cinzas são indesejáveis em um carvão ativado, pois podem alterar o pH das soluções e contaminá-las com sais. A composição e a quantidade de cinzas dependem da matéria prima e do método de ativação. O teor pode ser muito baixo (0,5-1%) como no CA de plástico ou sacarose [33], ou atingir mais de 20% como no carvão fóssil. A maneira mais simples de extrair as cinzas de um CA é colocá-lo em água fervente. Os sais de metais alcalinos são removidos por este processo. Tratamentos do CA com ácido ou mistura de ácidos, como por exemplo, HCl e HF podem também ser utilizados para remoção das cinzas. O HCl remove sais básicos solúveis presentes no CA [44]. O ácido acético glacial remove sais de ferro ou de metais alcalino-terrosos, enquanto que o HF remove todos os minerais do CA. O tratamento com ácidos minerais além de remover as cinzas, altera a estrutura química da superfície do CA. O teor de cinzas é determinado por calcinação do CA, contido em cadinho, em um forno elétrico tipo mufla a 900 °C durante 1 hora [59].

2.7.3.2. pH

É um parâmetro importante de um CA visto ser este um produto utilizado na indústria alimentícia e farmacêutica em produtos sensíveis ao pH. Grupos com oxigênio presentes na superfície do carvão e cinzas são responsáveis pelo pH do carvão. O pH é determinado por um método potenciométrico [32].

CAPÍTULO 3

EXPERIMENTAL

3.1 REAGENTES

Ácido Clorídrico, HCl; Ácido Nítrico, HNO₃; Amido Solúvel; Carbonato de Sódio, Na₂CO₃; Bicarbonato de Sódio, NaHCO₃; Hidróxido de Sódio, NaOH; Tiosulfato de Sódio Pentahidratado, Na₂S₂O₃.5H₂O; Iodeto de Potássio, KI; Nitrogênio Gasoso, N₂(g); Nitrogênio Líquido, N₂(l).

Os reagentes foram da marca VETEC de qualidade P.A. As soluções padrão foram preparadas e padronizadas de acordo com procedimentos recomendados nos livros textos de Química Analítica [60].

3.2. EQUIPAMENTOS

Termobalança SHIMADZU TGA-50;

Banho-Maria Dubnoff MARCONI;

Porosímetro MICROMERITICS ASAP 2010;

Forno elétrico rotativo CHINO;

Balança Analítica SARTORIUS;

Centrifugador Excelsa 2 FANEM;

Estufa de secagem FANEM 310;

Forno elétrico FORNITEC;

pH-metro WTW pH 330i, com precisão de 0,003 pH, acoplado a um eletrodo combinado de membrana de vidro;

Agitador magnético MARCONI MA 085;

Espectrofotômetro Bomem MB 100M Series

3.3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.3.1. Metodologia

O trabalho foi iniciado com a produção do carvão ativado. As condições experimentais para esta etapa foram escolhidas a partir de estudos realizados anteriormente no Laboratório de Carvão Ativado (LCA) da UFPB com esta matéria prima [61]. A seguir foi feita a caracterização da superfície e físico-química do CA através das seguintes análises: adsorção de N₂ em fase gasosa, determinação do número de iodo, teor de cinzas, pH, densidade total, método de Boehm, espectro infravermelho com transformada de Fourier e análise térmica (TG e DTG). É importante ressaltar que é a primeira vez que estas duas últimas técnicas são utilizadas na caracterização de carvões ativados produzidos no LCA. Posteriormente foram feitos os tratamentos de oxidação do CA com solução de ácido nítrico 0,1 ou 6 molL⁻¹. Os carvões oxidados foram também caracterizados com as mesmas técnicas de análise. A investigação do efeito da massa do carvão sobre o resultado do método de Boehm foi realizada nos três tipos de carvões utilizados neste trabalho.

3.3.2. Matéria prima

A matéria prima empregada na produção do carvão foi o endocarpo de coco da baía, fornecido pela Indústria de Sorvetes Buon Gelatto (João Pessoa – PB).

O carvão ativado foi produzido no LCA do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba (UFPB).

3.3.3. Produção do carvão ativado

Inicialmente a matéria prima foi exposta ao sol para a retirada da umidade, posteriormente foi triturada e peneirada a fim de se obter partículas menores para serem levadas à carbonização. A produção do carvão envolveu a carbonização da matéria prima a 500 °C, em um forno elétrico rotativo CHINO acoplado a uma caldeira elétrica, que é apresentado na Figura 3.1. O carvão foi ativado fisicamente com vapor d'água durante 30 minutos. A programação de carbonização e ativação utilizada foi: 500 °C e 900 °C, respectivamente, razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e tempo de residência no forno de 30 minutos.

Depois de ativado, o carvão, foi levado a uma estufa, onde permaneceu durante 3 horas a uma temperatura de 115 °C para eliminação da umidade.



Figura 3.1. Forno elétrico rotativo CHINO

3.3.4. Amostras de carvão ativado

Neste trabalho o carvão E vai representar o carvão ativado de endocarpo de coco da baía ativado fisicamente com vapor d'água. O carvão E1 representará o carvão E após tratamento com solução de HNO_3 $0,1 \text{ molL}^{-1}$ e o carvão E2 vai referir-se ao carvão E após ser tratado com solução de HNO_3 6 molL^{-1} .

3.3.5. Tratamentos químicos

Foram realizados dois tipos de tratamentos químicos no carvão E. Um dos tratamentos oxidantes foi feito com solução de HNO_3 $0,1 \text{ molL}^{-1}$ a frio. No outro tratamento oxidante utilizou-se HNO_3 6 molL^{-1} à ebulição.

3.3.5.1. Tratamento com HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$

Uma porção de 30,00 g do carvão permaneceu em contato com 50 mL da solução de HNO_3 aproximadamente $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ durante meia hora, em banho sob agitação constante à temperatura ambiente. Em seguida o carvão oxidado foi filtrado e lavado por diversas vezes com água deionizada até o pH da água de lavagem ficar aproximadamente igual a quatro. Após esse procedimento o carvão foi colocado na estufa à temperatura de $110 \text{ }^\circ\text{C}$, para a retirada da umidade, durante pelo menos 16 horas.

3.3.5.2 Tratamento com HNO_3 6 mol L^{-1}

Um volume de 300 mL da solução do ácido foi adicionado a 20,00 g do carvão ativado, colocado em um balão de fundo redondo, e deixado em refluxo por 1 hora na temperatura de ebulição. Em seguida, o carvão foi filtrado e lavado com bastante água deionizada até o filtrado atingir pH aproximadamente igual a cinco. Posteriormente, o carvão foi deixado na estufa à temperatura de $110 \text{ }^\circ\text{C}$ por no mínimo 16 horas.

3.3.6. Caracterização da superfície

Os parâmetros estruturais dos carvões foram obtidos de isotermas de adsorção de nitrogênio a 77 K conduzidos em um porosímetro automático da marca MICROMERITICS, modelo ASAP 2010 no LCA, conectado a um microcomputador, que aparece na Figura 3.2. A amostra pesando $0,2000 \text{ g}$ foi degaseificada a 413 K , no vácuo durante 12 horas antes da análise.



Figura 3. 1. Microporosímetro ASAP 2010

3.3.6.1. Determinação da área superficial, tamanho e volume dos poros

A área superficial específica, S_{BET} , o volume do poro, V_{P} e o diâmetro médio do poro, D , de cada carvão foram determinados pela teoria BET [37]. A distribuição de mesoporos foi determinada pelo método BJH (Barrett, Joyner e Halenda) [37]. O volume total do poro foi calculado de acordo com a quantidade de N_2 adsorvido a uma pressão relativa de 0,985. O diâmetro médio do poro foi calculado como sendo quatro vezes o volume total do poro dividido pela S_{BET} [53].

3.3.7. Caracterização físico-química

As propriedades físico-químicas de cada carvão foram reveladas através das determinações de pH, teor de cinzas, densidade total, número de iodo, método de Boehm, espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier e análise termogravimétrica (TG e DTG), como será descrito a seguir.

3.3.7.1. pH

O pH de cada carvão foi determinado de acordo com a norma JIS [59]. O método consiste em colocar 1 g do carvão, pesado analiticamente, em erlenmeyer de 200 mL e em seguida adicionar 100 mL de água deionizada. A mistura é aquecida e deixada em ebulição durante 5 minutos. Após esfriar à temperatura ambiente, são colocados mais 100 mL de água deionizada para então medir o pH da suspensão com um pH-metro.

3.3.7.2. Cinzas

Para a determinação do teor de cinzas, utilizou-se o método da norma JIS [59]. Pesa-se analiticamente 1 g da amostra do carvão e coloca-se em um cadinho de porcelana previamente tarado. Posteriormente é feita a calcinação num forno elétrico, a 900 °C durante uma hora. Após a calcinação coloca-se a amostra para esfriar em um dessecador até a temperatura ambiente. Após esfriar, pesa-se o cadinho com o resíduo em uma balança analítica e determina-se o teor de cinzas a partir da massa residual, com a Equação (3.1):

$$C_z = \frac{R}{M_c} \times 100 \quad (3.1)$$

Sendo:

C_z = teor de cinzas (%)

R = massa residual da calcinação (g)

M_c = massa do carvão (g)

3.3.7.3. Número de iodo

A determinação do número de iodo foi feita de acordo com a norma JIS [59]. Para cada tipo de carvão ativado foram pesadas quatro diferentes massas (0,1000; 0,2000; 0,3000 e 0,4000 g), que foram adicionadas separadamente em erlenmeyers de 250 mL com tampa, juntamente com uma alíquota de 20,00 mL de uma solução padrão de iodo $0,500 \text{ molL}^{-1}$. A mistura foi mantida sob agitação durante 15 minutos para atingir o equilíbrio entre o adsorvente e o adsorbato. Em seguida, as fases foram separadas por centrifugação a uma frequência de 2000–2500 rpm durante 10 minutos. Coletou-se 10,00 mL do sobrenadante e posteriormente determinou-se a concentração residual do iodo através de titulação com solução padrão de tiosulfato de sódio $0,100 \text{ molL}^{-1}$, utilizando solução de amido 1,0% como indicador. O número de iodo é determinado a partir de uma isoterma de Freundlich com três ou quatro pontos.

A quantidade de iodo adsorvido, em miligrama por grama de carvão ativado foi calculada pela Equação (3.2) [59]:

$$Q_e = \frac{Q_i - Q_f}{M_c} \quad (3.2)$$

Sendo:

Q_e = quantidade de iodo adsorvido (em mg) por grama de carvão ativado,
(mg g^{-1})

Q_i = quantidade inicial de iodo na solução (mg)

Q_f = quantidade de iodo na solução após a adsorção (mg)

M_c = massa do carvão (g)

3.3.7.4. Densidade total

A densidade total do carvão foi determinada através da relação peso/volume do CA empacotado em uma proveta [32]. A amostra foi introduzida em uma proveta de 5,00 mL e submetida a leves batidas até não mais se observar variações no volume. O conjunto foi pesado em balança analítica e o peso da proveta foi diminuído para se obter a massa do carvão, M_c (g). A densidade total foi calculada com a Equação (3.3) [62].

$$d = \frac{M_c}{V} \quad (3.3)$$

Sendo:

d = densidade total (g mL^{-1})

M_c = massa do carvão (g)

V = volume ocupado (mL)

3.3.7.5. Método de Boehm

3.3.7.5.1. Determinação de grupos básicos

A amostra de carvão foi pesada em balança analítica e colocada em erlenmeyer de 250 mL. Acrescentou-se 50,00 mL de solução padrão de HCl $0,10 \text{ molL}^{-1}$. O erlenmeyer foi fechado com filme plástico e agitado em banho agitador à temperatura ambiente durante 24 horas. Após filtração da mistura, uma alíquota de 10,00 mL do filtrado foi titulada com solução padrão de NaOH $0,10 \text{ molL}^{-1}$, usando-se o indicador fenolftaleína. Foi feita uma prova em branco, em duplicata, tomando-se 10,00 mL da solução padrão de HCl, sem adição de

carvão, e titulando-se com a solução padrão de NaOH da mesma forma anterior. A quantidade de grupos foi calculada com a Equação (3.4). Para obter a quantidade de grupos por grama de carvão, divide-se o valor obtido pela massa do carvão, M_C .

$$mEq\ grupos = \frac{V_T \times N_b \times (V_b - V_{am})}{V_{al}} \quad (3.4)$$

Sendo:

V_b e V_{am} = volumes das soluções padrão de NaOH gastos nas titulações do branco e da amostra, respectivamente (mL)

V_T = volume da solução de HCl usado na experiência de adsorção (mL)

V_{al} = volume da alíquota do filtrado tomado para titulação, (mL)

N_b = concentração da solução de NaOH, em (Eq. L⁻¹)

3.3.7.5.2. Determinação de grupos ácidos

Três amostras iguais do CA foram pesadas analiticamente e cada uma delas foi colocada em erlenmeyers de 250 mL contendo 50,00 mL de solução padrão de hidróxido de sódio, bicarbonato de sódio ou carbonato de sódio aproximadamente 0,1 N. Os erlenmeyers foram fechados com filme plástico e agitados durante 24 horas em um banho agitador à temperatura ambiente. Após a experiência, a mistura foi filtrada e uma alíquota de 10,00 mL do filtrado contendo excesso de HCl foi titulada por retorno com soluções padrão de NaOH. No caso das titulações do carbonato e bicarbonato, a uma alíquota de 10,00 mL do filtrado acrescentou-se 15,00 mL e 20,00 mL respectivamente de solução padrão de HCl. A solução foi fervida, resfriada à temperatura ambiente

e titulada com solução de NaOH usando-se o indicador fenolftaleína. Um branco de cada solução básica foi preparado em duplicata e titulado da mesma forma.

A quantidade de cada grupo ácido em termos de miliequivalente (mEq) foi determinada a partir da diferença do volume de solução de NaOH gasto na titulação da amostra e do branco de acordo com a Equação (3.4). Sendo V_T o volume da solução de NaHCO_3 , Na_2CO_3 ou NaOH tomado inicialmente para realizar cada experiência, e os termos entre parênteses com as posições trocadas.

A quantidade de grupos carboxílicos foi dada pelo valor calculado a partir da experiência com bicarbonato de sódio. A quantidade de grupos lactônicos foi encontrada a partir da diferença entre a quantidade de grupos determinados na experiência com carbonato de sódio e a experiência com bicarbonato de sódio. A quantidade de grupos fenólicos foi dada pela diferença entre a quantidade de grupos encontrada na titulação da experiência com hidróxido de sódio e a experiência com carbonato de sódio.

3.3.7.5.3. Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas foram realizadas em uma Termobalança SHIMADZU TGA-50 no Laboratório de Termoquímica e Materiais da UFPB. As experiências foram desenvolvidas em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL min^{-1} e razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até $950 \text{ }^\circ\text{C}$. Foram obtidas as curvas TG e DTG dos três carvões.

3.3.7.5.4. Espectroscopia no infravermelho

Os espectros na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram realizados no Laboratório de Tecnologia Farmacêutica (LTF) da

UFPB, em um espectrofotômetro Bomem MB 100 M Series na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} . Os espectros foram registrados a partir de uma pastilha de KBr contendo 0,5% (em massa) da amostra de CA.

3.3.8. Efeito da massa da amostra sobre os resultados do método de Boehm

Foram feitas experiências para aplicação do método de Boehm utilizando três massas diferentes: 0,2500; 0,5000 e 1,0000 g para cada tipo de CA. Calculou-se a média aritmética e a precisão da medida com o desvio padrão absoluto [63] para os grupos básicos e ácidos referentes a cada massa.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Figuras 4.1 a 4.3 apresentam as isotermas de adsorção–dessorção de $N_2(g)$ dos carvões E, E1 e E2, respectivamente. Pode-se ver que os três carvões apresentam isotermas do tipo II de acordo com a classificação de Brunauer [36, 38] que é característica da adsorção física e indica a formação de camadas múltiplas de adsorção.

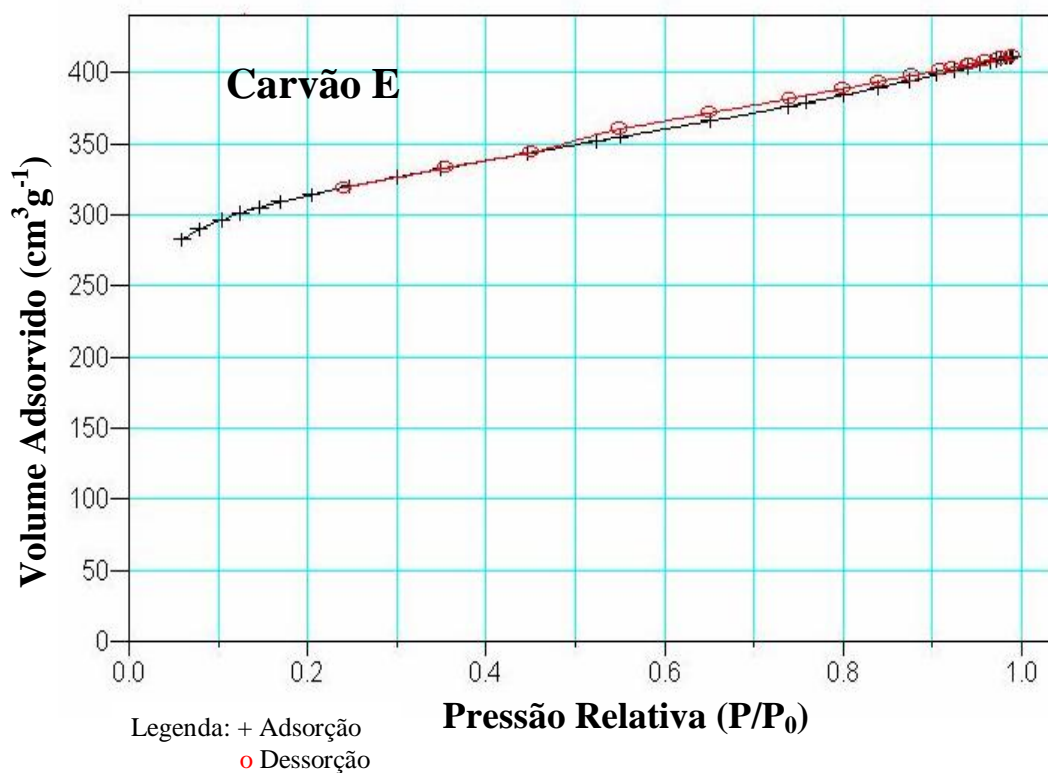


Figura 4.1. Isotherma de adsorção-dessorção de N_2 a 77 K do carvão E

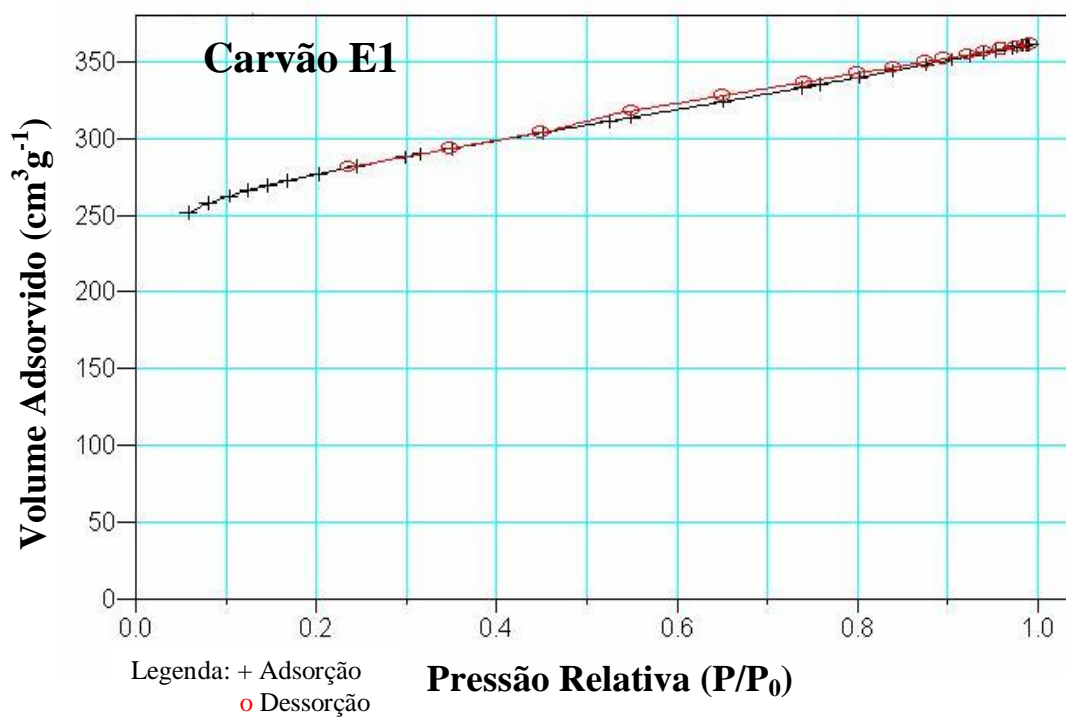


Figura 4.2. Isoterma de adsorção-dessorção de N_2 a 77 K do carvão E1

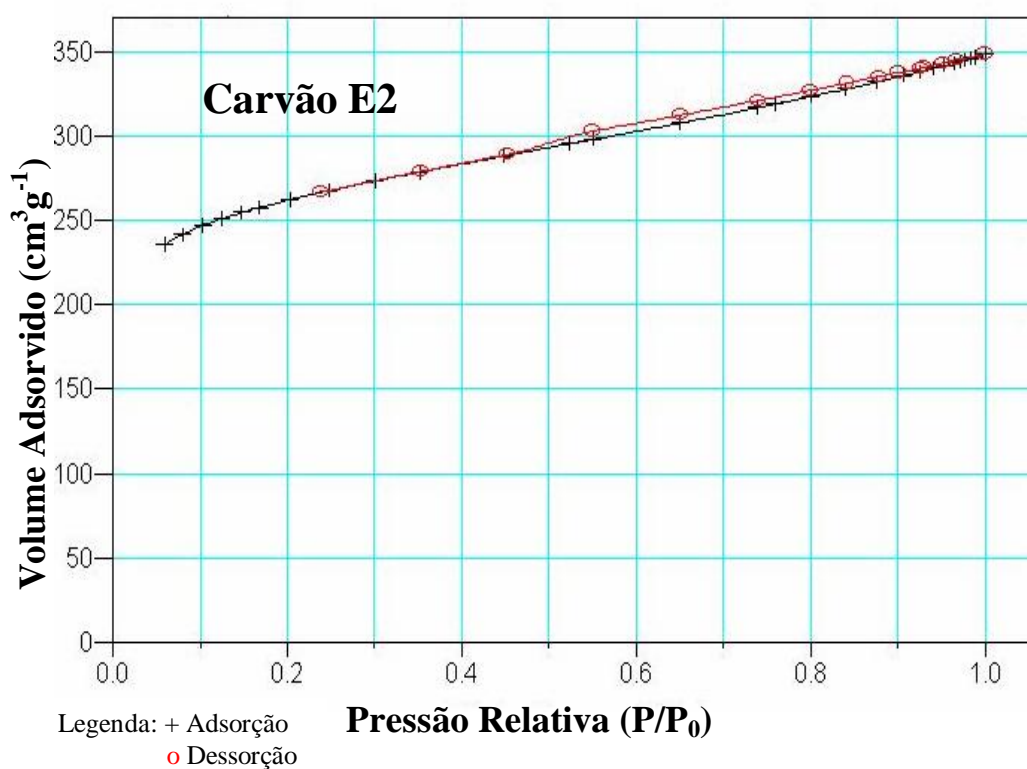


Figura 4.3. Isoterma de adsorção-dessorção de N_2 a 77 K do carvão E2

As isotermas de adsorção-dessorção dos três carvões ativados têm formas semelhantes e apresentam histerese que indica a presença de mesoporos [24, 48].

Os carvões estudados são microporosos com uma pequena contribuição de mesoporos, pois a região de histerese das isotermas é estreita [23].

As Figuras 4.4 a 4.6 apresentam a distribuição do tamanho do poro dos três carvões na região de mesoporos, nas quais é possível observar que eles apresentam distribuições de tamanho de poro semelhantes, que é indício de que o tratamento oxidante altera muito pouco a estrutura mesoporosa do carvão [57].

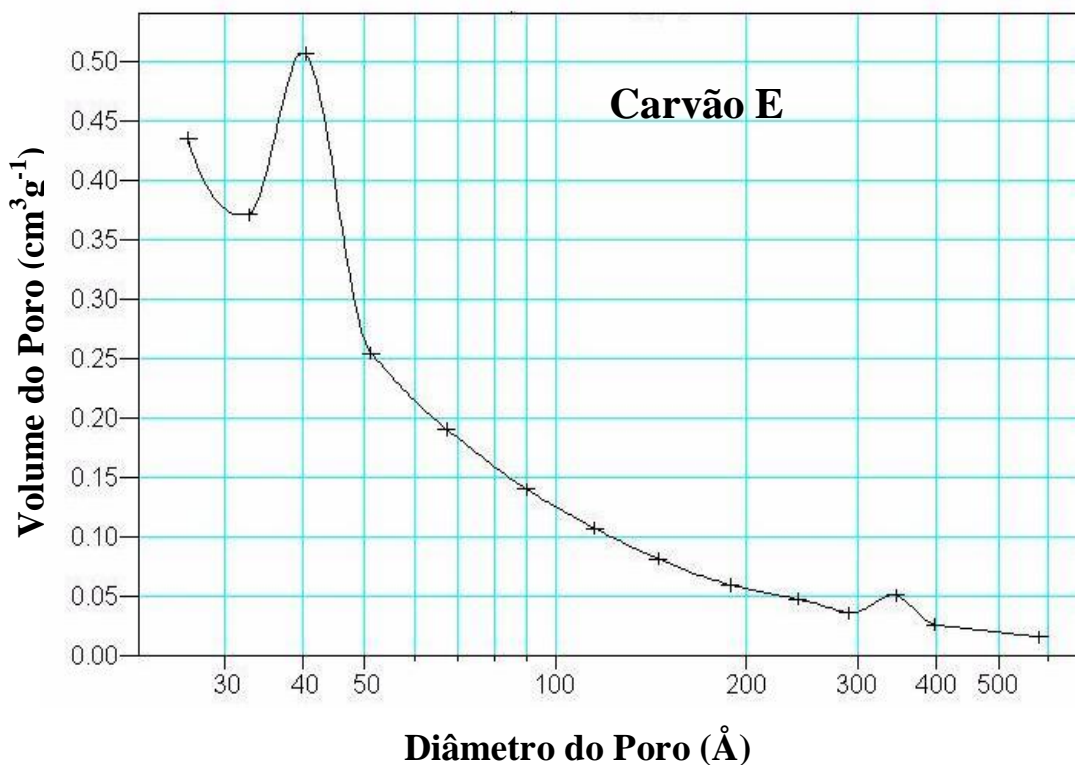


Figura 4.4. Distribuição do tamanho do poro do carvão E

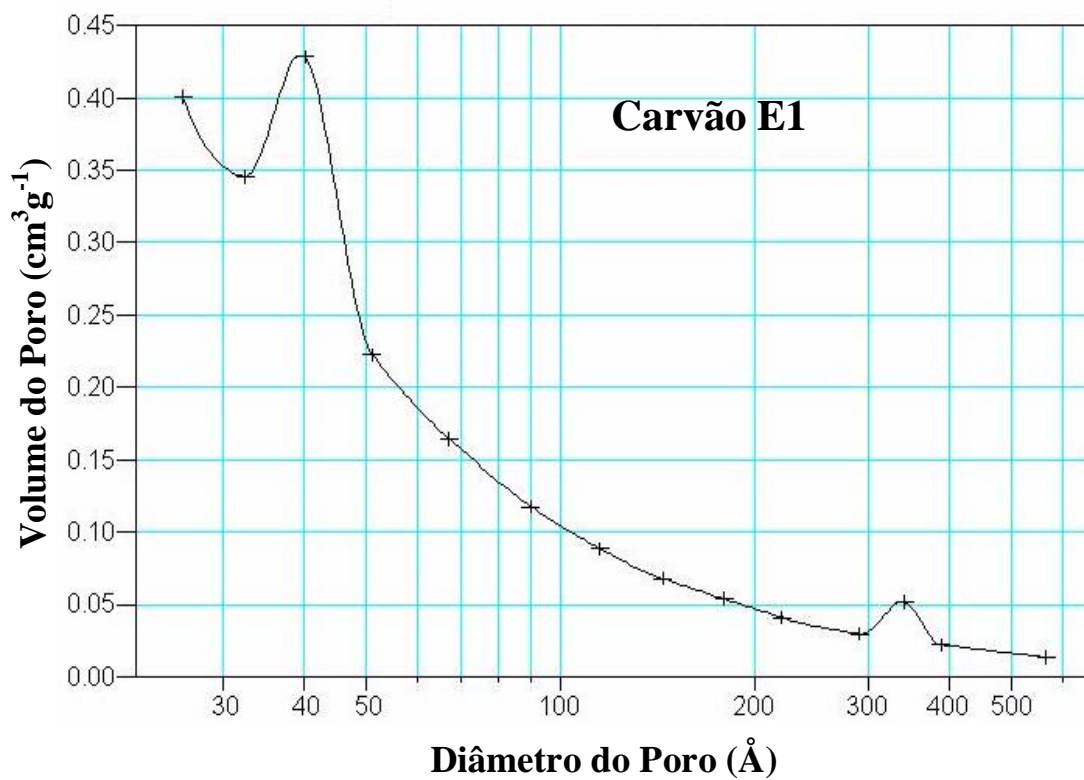


Figura 4.5. Distribuição do tamanho do poro do carvão E1

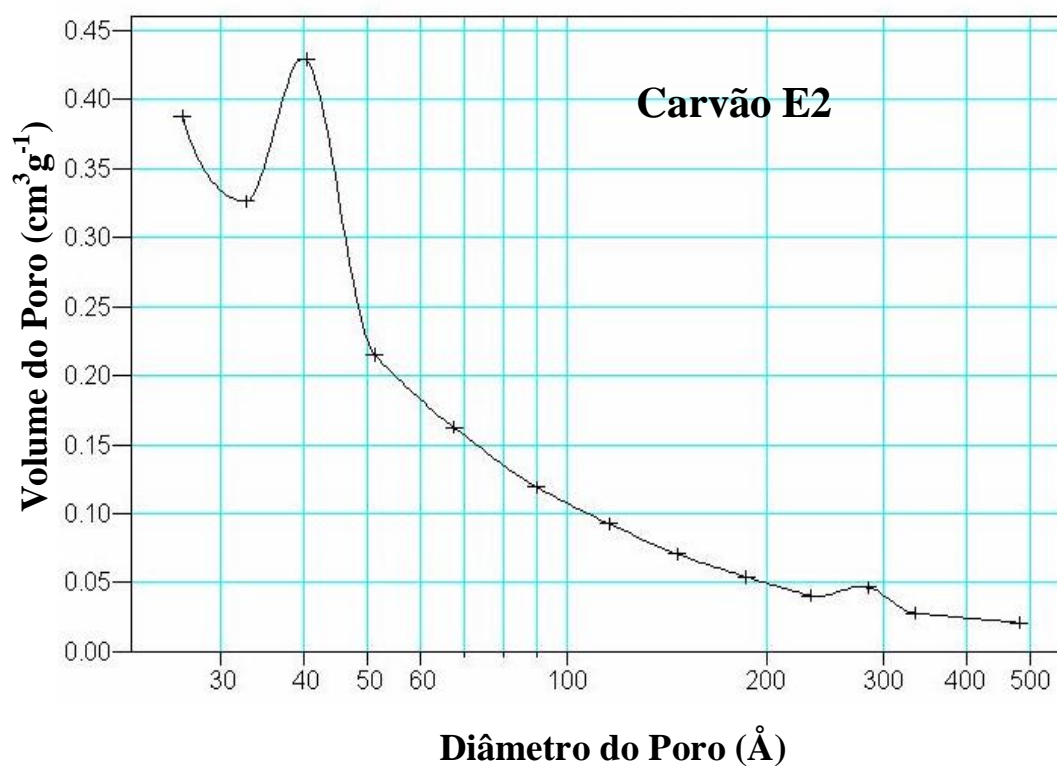


Figura 4.6. Distribuição do tamanho do poro do carvão E2

Vê-se que os microporos aparecem em grande quantidade em todas as amostras e a pequena quantidade de mesoporos com diâmetro de cerca de 40 Å.

A Tabela 4.1 apresenta as propriedades superficiais dos carvões ativados utilizados nas experiências.

Tabela 4.1. Características superficiais dos carvões ativados

Carvão	S_{BET} (m^2g^{-1})	V_{P} (cm^3g^{-1})	S_{M} (m^2g^{-1})	V_{M} (m^3g^{-1})	V_{MS} (cm^3g^{-1})	$D(\text{Å})$
E	982,9	0,64	751,1	0,39	0,25	25,8
E1	851,1	0,56	643,2	0,34	0,22	26,2
E2	823,1	0,54	620,3	0,32	0,22	25,9

S_{BET} = Área superficial de BET; V_{P} = Volume total do poro; S_{M} = Área de microporos; V_{M} = Volume de microporos; V_{MS} = volume de mesoporos; D = Diâmetro médio do poro.

Observa-se que o carvão ativado produzido, carvão E, possui S_{BET} suficientemente alta ($982,9 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), sendo considerado um bom adsorvente, pois carvões ativados comerciais típicos possuem S_{BET} superiores a $600 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ [64]. O carvão E possui a maior área BET, S_{BET} entre todos os carvões considerados aqui.

Ao tratar o carvão E com solução de HNO_3 $0,1 \text{ molL}^{-1}$, ocorre uma diminuição de 13,4% na S_{BET} , enquanto que o tratamento com solução de HNO_3 6 molL^{-1} reduz em 16,3% a S_{BET} . Estes resultados permitem concluir que quanto maior a concentração do agente oxidante, maior a redução na S_{BET} do carvão, pois a oxidação é mais intensa. Este efeito já é conhecido em carvão de madeira ou de endocarpo de coco [8]. Esta mesma tendência é observada no V_{M} e S_{M} . O volume de microporos foi reduzido em 12,8% pelo tratamento com HNO_3 $0,1 \text{ molL}^{-1}$, e 17,9%, devido ao tratamento com HNO_3 6 molL^{-1} , enquanto que a área de microporos cai 14,4% e 17,5%, respectivamente, com os mesmos

tratamentos. Tais tratamentos têm o mesmo efeito sobre V_{MS} , que se reduz 12% nos dois casos. O diâmetro médio do poro não é alterado significativamente pelos tratamentos oxidantes e a percentagem da área total que corresponde aos microporos também permanece praticamente constante (cerca de 76% da S_{BET}).

Na Tabela 4.2 são apresentados os resultados da densidade total (d), pH, cinzas e número de iodo dos carvões E, E1 e E2.

Tabela 4.2. Densidade total (d), pH, teor de cinzas e número de iodo dos carvões

Carvão	d (g cm ⁻³)	pH	Cinzas (%)	Nº de iodo (mg g ⁻¹)
E	0,38	9,33	1,96	962
E1	0,47	6,32	0,49	896
E2	0,48	4,21	0,12	542

O tratamento com HNO_3 0,1 molL⁻¹ reduz o teor de cinzas em 1,47%, enquanto com HNO_3 6 molL⁻¹ a redução é de 1,84%.

A densidade total do carvão aumenta 23,7% devido ao tratamento com HNO_3 0,1 molL⁻¹ e 26,3% com o tratamento de HNO_3 6 molL⁻¹. Este aumento na densidade é um resultado importante, pois para certas aplicações, como por exemplo armazenamento de gases, é preciso que o CA possua alta densidade total [65]. O aumento na densidade pode ser explicado pela inclusão de grupos superficiais com oxigênio após os tratamentos com HNO_3 .

Os tratamentos com HNO_3 causam redução no número de iodo, sendo uma redução de apenas 6,6% causada pelo HNO_3 0,1 molL⁻¹. O efeito do HNO_3 6 molL⁻¹ é muito mais forte, reduzindo o número de iodo quase pela metade (43,6%).

O carvão E é alcalino e este fato indica ausência de grupos ácidos com oxigênio em sua superfície. O carvão E1 é levemente ácido, indicando a presença de tais grupos no CA e o carvão E2 apresenta pH ácido, sugerindo que o tratamento com o ácido mais forte introduz bem mais grupos com oxigênio [16].

A Tabela 4.3 apresenta os resultados da investigação do efeito da massa do carvão sobre os resultados do método de Boehm para o carvão E. Cada resultado é a média aritmética de quatro determinações e a precisão de todos os resultados deste trabalho é expressa pelo desvio padrão, s [63]. Os números escritos como subscrito são os primeiros algarismos não significativos, enquanto que os números entre parênteses são os desvios padrão relativos em percentagem.

Tabela 4.3. Grupos ácidos e básicos da superfície do carvão E

M_C (g)	Grupos ($\bar{X} \pm s$) (mEq g ⁻¹)	
	Ácidos	Básicos
	Fenólicos	
0,2500	-	0,85 ₃ ± 0,08 ₉ (10)
0,5000	0,04 ₅ ± 0,04 ₅ (100)	0,7 ₀ ± 0,1 ₀ (14)
1,0000	0,03 ₈ ± 0,03 ₈ (100)	0,71 ₇ ± 0,08 ₇ (12)

Observa-se que o carvão E apresenta grupos básicos e apenas um tipo de grupo ácido (fenólico) em pequena quantidade ($\approx 0,04$ mEq g⁻¹). Este carvão não possui grupo lactônico ou carboxílico.

O grupo ácido presente não é detectado quando a massa da amostra é pequena (0,25 g). Para as demais massas a determinação está sujeita a grande incerteza relativa, pois a quantidade de grupo fenólico é muito pequena. Isto demonstra a fragilidade do método na determinação de pequenas quantidades de grupos.

A fim de demonstrar a precisão do método analítico usado, três experiências em branco foram feitas, titulando-se a solução padrão de NaOH (sem carvão) com solução padrão de HCl, a incerteza padrão encontrada pode ser atribuída ao erro indeterminado da medida do volume da solução com a bureta utilizada ($\pm 0,005$ mL), indicando que o método volumétrico utilizado é altamente preciso. A incerteza observada nos resultados pode ser atribuída à natureza da amostra analisada.

O carvão E possui bem mais grupos básicos do que ácidos (cerca de 0,70 mEq g⁻¹) e observa-se dependência dos resultados com a massa de carvão utilizada, pois a menor massa apresentou 18% mais grupos básicos do que a maior massa. Os resultados da aplicação do método de Boehm ao carvão E1 são apresentados na Tabela 4.4. Cada valor é a média de dois resultados.

Tabela 4.4. Grupos ácidos e básicos da superfície do carvão E1

M _C (g)	Grupos ($\bar{X} \pm s$) (mEq g ⁻¹)	
	Ácidos Fenólicos	Básicos
0,2500	0,42 ₀ ± 0,08 ₅ (20)	0,24 ₀ ± 0,005 (2)
0,5000	0,33 ₀ ± 0,04 ₂ (13)	0,36 ₀ ± 0,005 (1,4)
1,0000	0,38 ₀ ± 0,06 ₄ (17)	0,42 ₀ ± 0,005 (0,8)

O tratamento do carvão com HNO_3 $0,1 \text{ molL}^{-1}$ aumenta a quantidade de grupos fenólicos e diminui a quantidade de grupos básicos em relação ao carvão sem tratamento. Este efeito é maior com a menor massa do carvão, conforme é apresentado na Tabela 4.5, que mostra a diferença na quantidade de grupos básicos entre os carvões (E – E1). Este tratamento provoca oxidação suave da superfície do carvão, pois ocorre a ausência de grupos carboxílicos e lactônicos.

Tabela 4.5. Diferença entre a quantidade de grupos básicos da superfície dos carvões (E – E1)

M_c (g)	Δ (mEq g^{-1})
0,2500	0,61
0,5000	0,34
1,0000	0,30

A investigação do efeito da massa do carvão sobre os resultados obtidos com o método de Boehm para o carvão E2 é apresentada na Tabela 4.6. Cada resultado é a média aritmética de quatro determinações, exceto aqueles marcados com asterisco, que são as médias de três determinações. Neste caso é preciso aplicar as regras da propagação de erros no cálculo do erro indeterminado dos grupos fenólicos que é calculado a partir da diferença entre dois resultados (hidróxido – carbonato).

Tabela 4.6. Grupos ácidos e básicos da superfície do carvão E2

M _C (g)	Grupos ($\bar{X} \pm s$) (mEq g ⁻¹)		
	Ácidos		Básicos
	Carboxílicos	Fenólicos	
0,2500	1,5 ₀ ± 0,1 ₄ (9)	0,9 ₂ * ± 0,1 ₃ (14)	0,27 ₀ ± 0,07 ₇ (29)
0,5000	1,4 ₆ * ± 0,1 ₅ (10)	0,8 ₁ * ± 0,1 ₅ (18)	0,21 ₇ ± 0,08 ₉ (40)
1,0000	1,4 ₂ * ± 0,0 ₃ (2)	0,6 ₇ ± 0,1 ₁ (16)	0,14 ₃ * ± 0,01 ₆ (11)

Nota-se que em condições mais rigorosas de oxidação com HNO₃ 6 mol L⁻¹, há aumento na quantidade e tipos de grupos ácidos. Aparecem grupos carboxílicos em grande quantidade e o número de grupos fenólicos dobra, no mínimo, com relação ao carvão E1. Ao mesmo tempo observa-se mais diminuição nos grupos básicos.

Verifica-se dependência das quantidades de grupos ácidos e básicos com a massa da amostra, sendo que os resultados para 1,0000 g de amostras são menores e a precisão relativa é maior para os resultados referentes a 1,0000 g de amostra na determinação dos grupos carboxílicos e básicos, que são determinados individualmente. Já para os grupos fenólicos, a precisão é da mesma ordem de grandeza para as três massas, pois são resultados calculados a partir de outros. Logo, os resultados obtidos com o método de Boehm dependem da quantidade de amostra utilizada. Eles são menores e relativamente mais precisos quando se usa 1,0000 g de amostra em comparação com 0,5000 ou 0,2500 g.

Este estudo recomenda, pois, a utilização de amostras de 1,0000 g na utilização do método de Boehm. Dados da literatura sugerem que a oxidação severa destrói a estrutura porosa do carvão com aumento considerável no número de grupos ácidos e desaparecimento dos grupos básicos [66].

A grande diminuição no número de iodo observada no carvão E2, quando comparado ao carvão E pode indicar a destruição da estrutura porosa devido ao tratamento oxidante forte. Acontece que os resultados das isotermas de adsorção de N_2 não apontam mudanças severas na estrutura porosa do carvão devido aos tratamentos oxidantes. Logo, a redução no número de iodo pode ser explicada pela obstrução da entrada dos poros pela grande quantidade de grupos ácidos surgidos pelo tratamento oxidante com HNO_3 6 molL⁻¹.

Os espectros FTIR dos carvões E, E1 e E2 são mostrados nas Figuras 4.7 a 4.9, respectivamente. Foi selecionada a faixa de número de onda na região de 2000 a 500 cm^{-1} , onde podem ser encontrados os picos referentes aos grupos ácidos presentes na superfície do carvão.

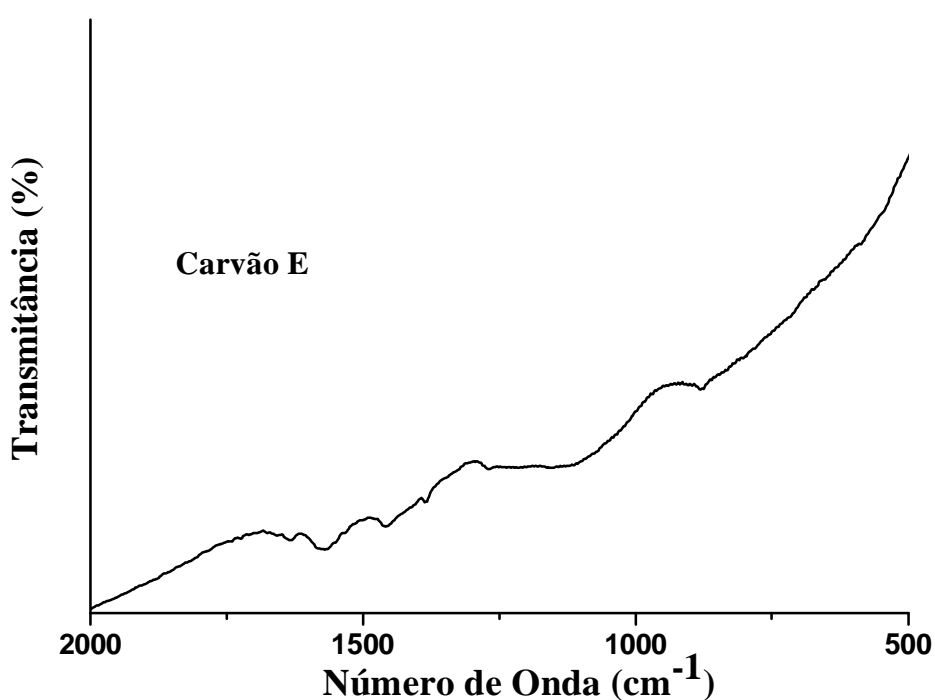


Figura 4.7. Espectro FTIR do carvão E

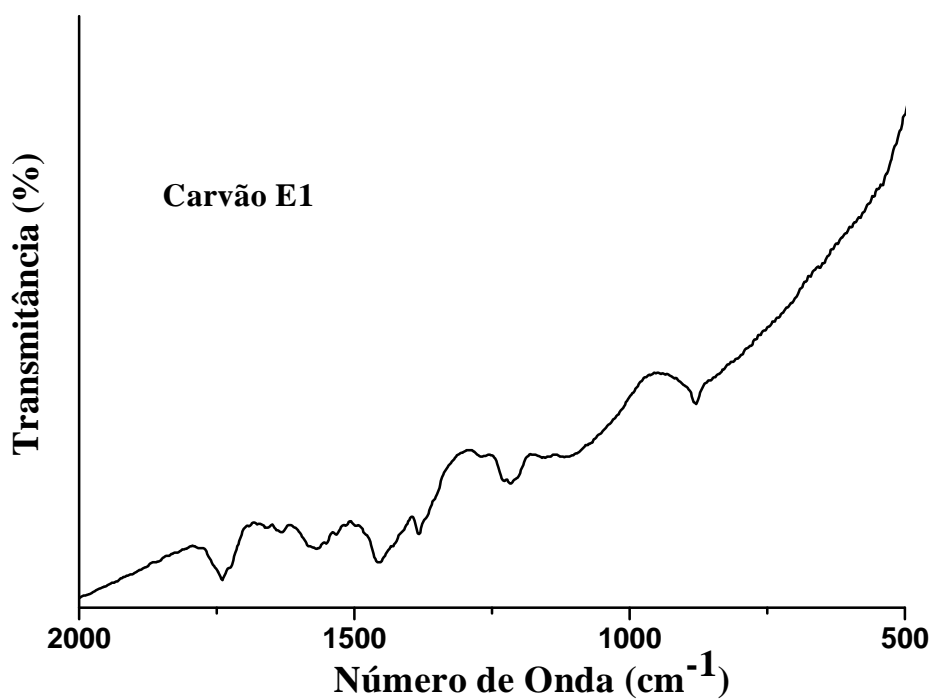


Figura 4.8. Espectro FTIR do carvão E1

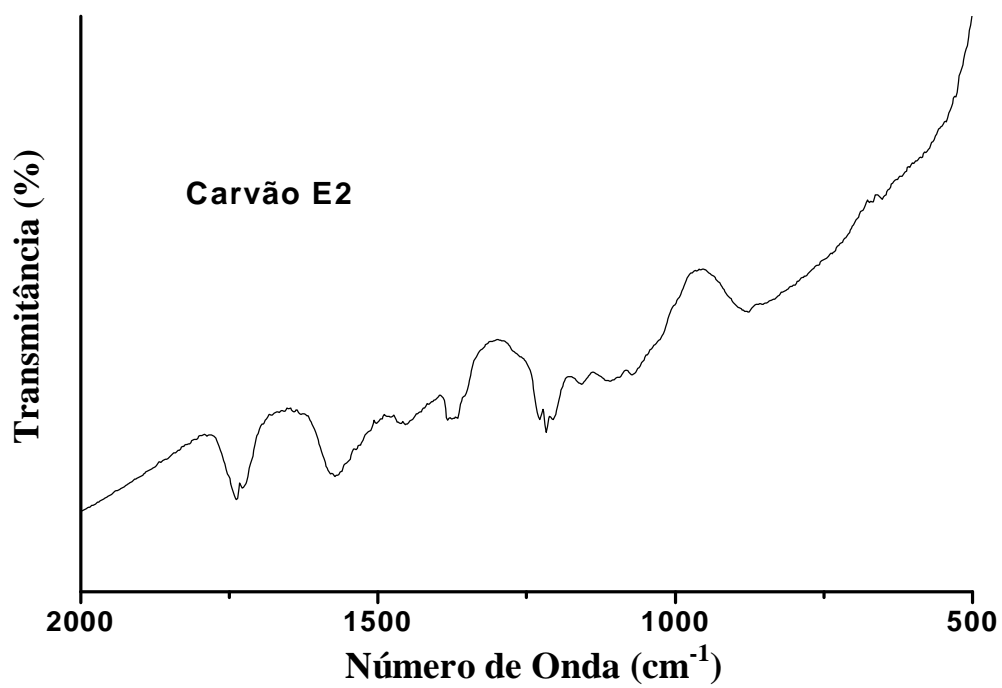


Figura 4.9. Espectro FTIR do carvão E2

Observa-se que o espectro FTIR do carvão E é constituído por bandas com intensidades muito baixas, indicando a presença de pouquíssimos grupos com oxigênio em sua superfície [1]. Esta conclusão é concordante com os resultados do método de Boehm, que detectou a presença de pouquíssimos grupos fenólicos neste carvão. Os grupos fenólicos no carvão E são identificados através das bandas fracas em 1474 cm^{-1} (deformação O-H), e em 1277 cm^{-1} (estiramento C-O) [18, 52].

Nos espectros FTIR dos carvões E1 e E2 além das bandas que aparecem no espectro do carvão E, existe uma banda forte a 1750 cm^{-1} que é característica do estiramento C=O de grupos carboxílicos [9, 19, 22, 42]. Esta conclusão é concordante com o resultado do método de Boehm para o carvão E2 que detectou grupos ácidos carboxílicos e fenólicos. Já para o carvão E1 ocorre discordância entre os dois métodos. O método de Boehm não acusa a presença de grupos carboxílicos neste carvão. Este é um fato já citado na literatura que o método de Boehm não consegue detectar todos os grupos ácidos presentes na superfície do carvão [9].

As Figuras 4.10 a 4.12 apresentam as curvas TG/DTG dos carvões E, E1 e E2, respectivamente.

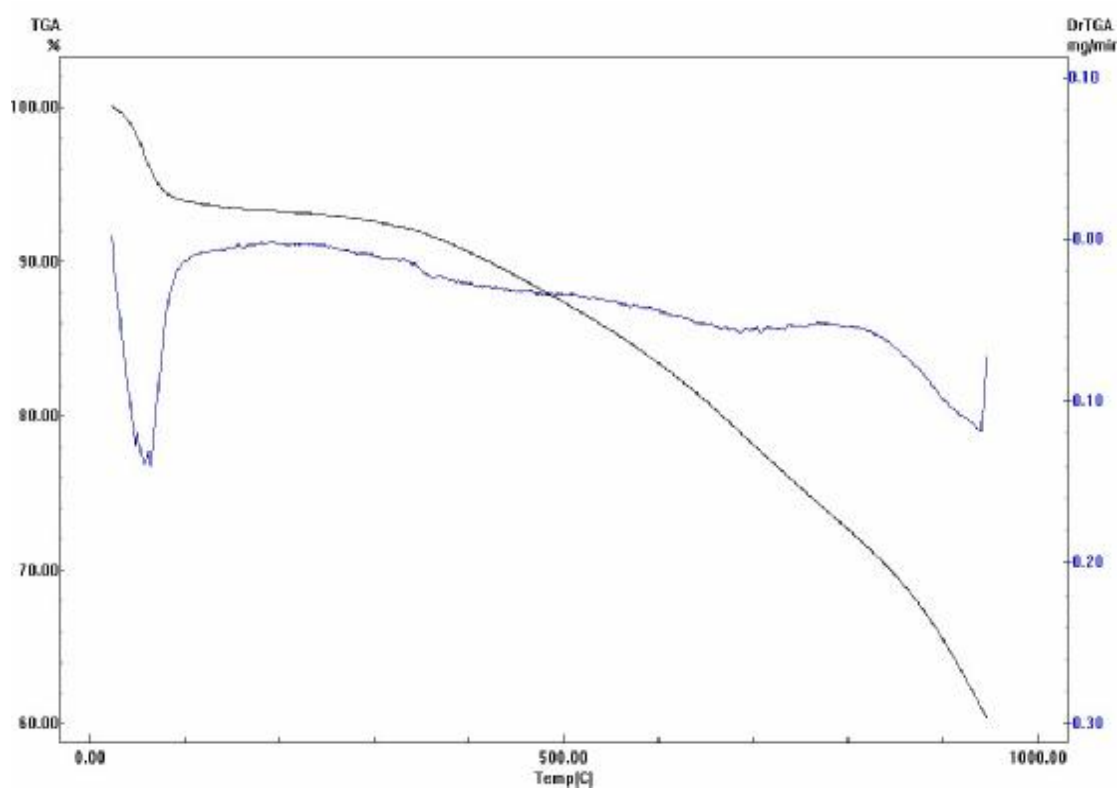


Figura 4.10. Curvas TG/DTG do carvão E

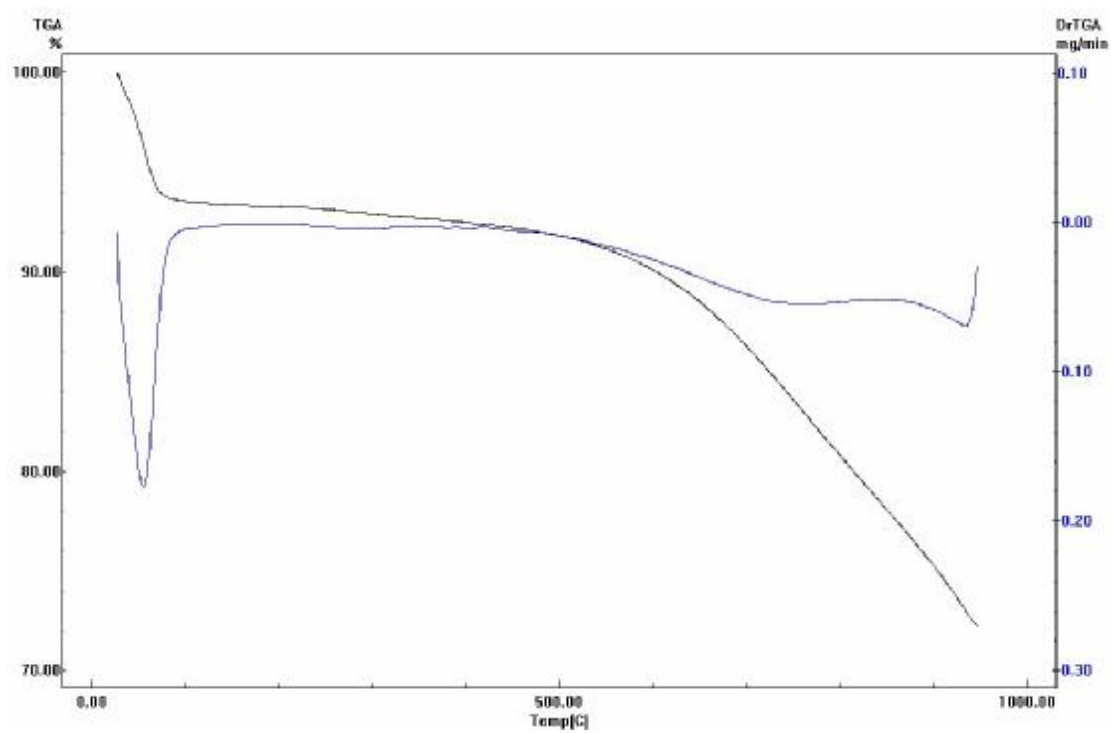


Figura 4.11. Curvas TG/DTG do carvão E1

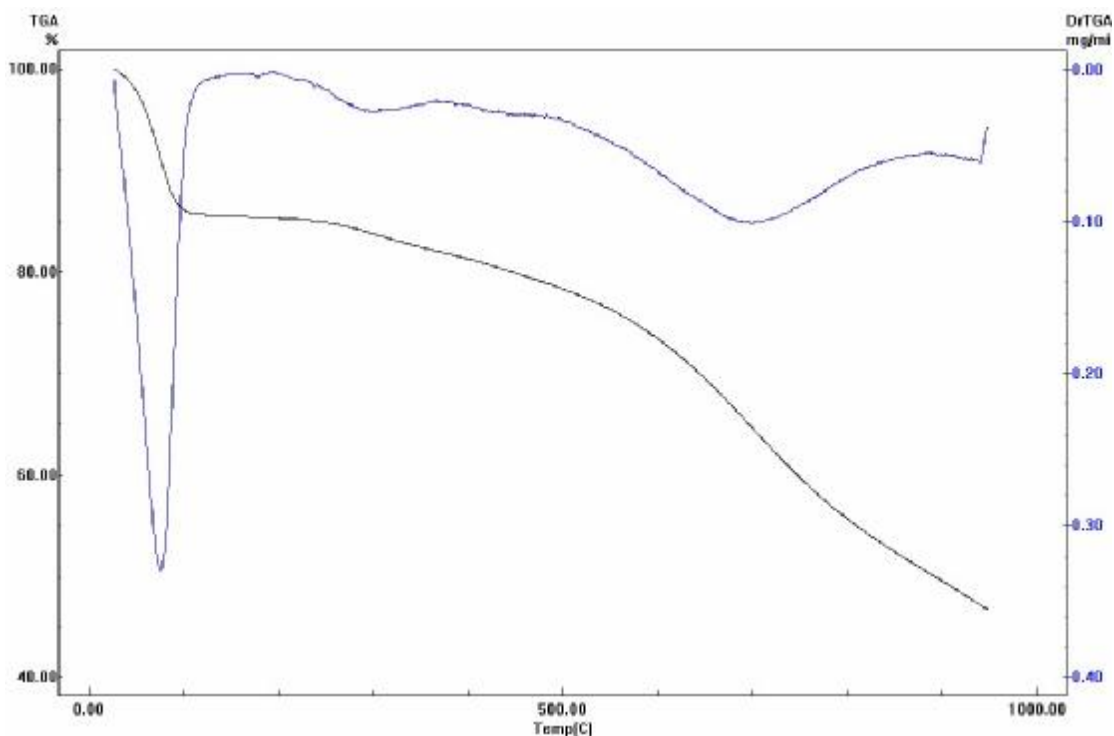


Figura 4.12. Curvas TG/DTG do carvão E2

Percebe-se que os três carvões perdem sua água higroscópica ao redor de 100 °C (perda de massa da primeira etapa: carvão E = 6,6; carvão E1 = 6,5; carvão E2 = 14,5%). O conteúdo dessa água no carvão E2 é duas vezes maior do que nos carvões E e E1, pois ele possui mais grupos com oxigênio na superfície e é, portanto mais hidrofílico do que os demais [8].

Na curva DTG do carvão E2 (Figura 4.12), aparece o pico referente ao desprendimento de CO₂ de grupos carboxílicos a aproximadamente 300 °C [27]. Os grupos carboxílicos do carvão E2 foram detectados pelas três técnicas analíticas utilizadas (titulação de Boehm, espectroscopia FTIR e termogravimetria). Na mesma curva DTG, aparece o pico referente ao desprendimento de CO de grupos fenólicos, ao redor de 700 °C [8]. Estes grupos também foram detectados pelos três métodos analíticos utilizados.

Na curva DTG do carvão E1 (Figura 4.11), só aparece o pico referente aos grupos fenólicos. Este resultado é concordante com o resultado do método de

Boehm, mas discorda do resultado da análise FTIR que acusou a presença de grupos carboxílicos no carvão E1.

Na curva DTG do carvão E (Figura 4.10), aparece um leve indício da presença de grupos fenólicos, e esta conclusão é facilitada pela comparação das Figuras 4.10 a 4.12. Assim como no método de Boehm, o número pequeno de grupos fenólicos dificulta a interpretação da curva termogravimétrica. Para o carvão E, as conclusões obtidas a partir dos três métodos analíticos utilizados são iguais, indicando apenas a presença de grupos fenólicos neste carvão, em pequena quantidade, de modo a introduzir grande incerteza nos resultados do método de Boehm e na análise termogravimétrica.

Para todos os carvões, as conclusões do estudo termogravimétrico são concordantes com os resultados do método de Boehm.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

5. CONCLUSÕES

O carvão de endocarpo de coco da baía ativado fisicamente com vapor d'água é alcalino e apresenta pouquíssimos grupos fenólicos que foram detectados pelo método de Boehm, espectroscopia FTIR e análise termogravimétrica. Estes grupos não são detectados pelo método de Boehm quando a amostra é muito pequena (0,25 g).

A incerteza dos resultados do método de Boehm na determinação de pequenas quantidades de grupos ($< 0,05 \text{ mEq g}^{-1}$) é extremamente alta. Com o aumento na quantidade de grupos determinados, a precisão do método de Boehm aumenta consideravelmente.

Os efeitos do tratamento oxidante com HNO_3 sobre carvão de endocarpo de coco da baía ativado fisicamente com vapor d'água são:

- ü Redução na S_{BET} , V_M , S_M , cinzas, pH e número de iodo.
- ü Aumento na densidade total.

Estes efeitos estão diretamente relacionados com a concentração da solução de HNO_3 utilizada.

A solução de HNO_3 $0,1 \text{ molL}^{-1}$ promove oxidação suave da superfície do CA, apenas aumentando a quantidade de grupos fenólicos e reduzindo a quantidade de grupos básicos, de acordo com resultados do método de Boehm, confirmados por análise termogravimétrica. Os efeitos são maiores com a menor massa de amostra. Grupos carboxílicos foram detectados no carvão E1 por espectroscopia FTIR, mas não encontrados com o método de Boehm ou análise termogravimétrica.

O tratamento com HNO_3 6 molL^{-1} causa aparecimento de grupos carboxílicos na superfície do carvão, pelo menos dobra a quantidade de grupos fenólicos e reduz ainda mais a presença de grupos básicos. Os valores obtidos com o método de Boehm dependem da massa do carvão e são maiores para a menor quantidade da amostra. A precisão na determinação dos grupos

carboxílicos e grupos básicos é maior para amostras de 1,0000 g, por isso, recomenda-se a utilização desta quantidade de amostra na aplicação do método de Boehm. Os grupos ácidos presentes na superfície deste carvão foram detectados pelo método de Boehm, espectroscopia FTIR e análise termogravimétrica.

Com todos os carvões houve concordância de resultados entre o método de Boehm e a análise termogravimétrica.

5.1. ESTUDOS FUTUROS

ü Concluir estudo dos efeitos da oxidação do carvão de bagaço de cana-de-açúcar com ácido nítrico, investigando variações nas propriedades físicas e realizar o estudo dos grupos com oxigênio da superfície do carvão através de espectroscopia FTIR e análise térmica.

ü Relacionar as características superficiais, físico-químicas e grupos funcionais da superfície do carvão de endocarpo de coco da baía com o carvão de bagaço de cana-de-açúcar com ou sem tratamento oxidante com HNO_3 .

CAPÍTULO 6

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. GARCIA, M. D.; GARZÓN, F. J. L.; MENDOZA, M. J. P., On the characterization of chemical surface groups of carbon materials, *J. Colloid Interface Sci.*, **248: 116, 2002.**
2. PARK, S. J.; KIM, K. D., Adsorption behaviors of CO₂ and NH₃ on chemically surface-treated activated carbons, *J. Colloid Interface Sci.*, **212:186, 1999.**
3. HSIEH, C. T.; TENG, H., Influence of mesopore volume and adsorbate size on adsorption capacities of activated carbons in aqueous solutions, *Carbon*, **38: 863, 2000.**
4. HIRATA, M.; KAWASAKI, N.; NAKAMURA, T.; MATSUMOTO, K.; KABAYAMA, M.; TAMURA, T.; TANADA, S., Adsorption of dyes onto carbonaceous materials produced from coffee grounds by microwave treatment, *J. Colloid Interface Sci.*, **254: 17, 2002.**
5. SEKAR, M.; SAKTHI, V.; RENGARAJ, S., Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell, *J. Colloid Interface Sci.*, **279: 307, 2004.**
6. LI, C. Y.; WAN, Y. Z.; WANG, J.; WANG, Y. L.; JIANG, X. Q.; HAN, L. M., Antibacterial pitch-based activated carbon fiber supporting silver, *Carbon*, **36: 61, 1998.**
7. ALVIM-FERRAZ, M. C. M.; GASPAR, C. M. T. B., Impregnated active carbons to control atmospheric emissions 2. Influence of the raw material on the porous texture, *J. Colloid Interface Sci.*, **266: 160, 2003.**
8. JULIEN, F.; BAUDU, M.; MAZET, M., Relationship between chemical and physical surface properties of activated carbon, *Wat. Res.*, **32: 3414, 1998.**
9. FIGUEIREDO, J. L.; PEREIRA, M. F. R.; FREITAS, M. M. A.; ÓRFÃO, J. J. M., Modification of the surface chemistry of activated carbons, *Carbon*, **37: 1379, 1999.**
10. MacDONALD, J. A. F.; EVANS M. J. B.; LIANG S.; MEECH S. E.; NORMAN P. R.; PEARS L., Chlorine and oxygen on the carbon surface, *Carbon*, **38: 1825, 2000.**

11. DAVINI, P., Influence of surface properties and iron addition on the SO₂ adsorption capacity of activated carbons, *Carbon*, **40: 729, 2002.**
12. SALAME, I. I.; BANDOZ, T. J., Study of water adsorption on activated carbons with different degrees of surface oxidation, *J. Colloid Interface Sci.*, **210: 367, 1999.**
13. BOEHM, H. P., Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment, *Carbon*, **40: 145, 2002.**
14. LOPEZ-RAMON, M. V.; STOECKLI, F.; MORENO-CASTILLA, C.; CARRASCO-MARIN, F., On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques, *Carbon*, **37: 1215, 1999.**
15. BARTON, S. S.; EVANS, M. J. B.; HALLIOP, E.; MacDONALD, J. A. F., Acidic and basic sites on the surface of porous carbon, *Carbon*, **35: 1361, 1997.**
16. STRELKO, Jr. V.; MALIK, DANISH, J., Characterization and metal sorptive properties of oxidized active carbon, *J. Colloid Interface Sci.*, **250: 213, 2002.**
17. AYGÜN, A.; YENISOY-KARAKAS, S.; DUMAN, I., Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **66: 189, 2003.**
18. KIM, D. J.; LEE, H. I.; YEI, J. E.; KIM, S. J.; KIM, J. M., Ordered mesoporous carbons: implication of surface chemistry, pore structure and adsorption of methyl mercaptan, *Carbon*, **43: 1868, 2005.**
19. AHMEDNA, M.; MARSHALL, W. E.; RAO, R. M., Surface properties of granular activated carbons from agricultural by-products and their effects on raw sugar decolorization, *Bioresource Technology*, **71: 103, 2000.**
20. EL-SHEIKH, A. H.; NEWMAN, A. P.; AL-DAFFAEE, H. K.; PHULL, S.; CRESSWELL, N., Characterization of activated carbon prepared from a single cultivar of Jordanian olive stones by chemical and physicochemical techniques, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **71: 151, 2004.**
21. BANDOZ, T. J., Effect of pore structure and surface chemistry of virgin activated carbons on removal of hydrogen sulfide, *Carbon*, **37: 483, 1999.**

22. SALAME, I. I.; BANDOZ, T. J., Study of water adsorption on activated carbons with different degrees of surface oxidation, *J. Colloid Interface Sci.*, **210: 367, 1999.**
23. TUROV, V. V.; GUN'KO, V. M.; LEBODA, R.; BANDOZ, T. J.; ZIEBA, J. S.; PALIJCZUK, D.; TOMASZEWSKI, W.; ZIETEK, S., Influence of organics on the structure of water adsorbed on activated carbons, *J. Colloid Interface Sci.*, **253: 23, 2002.**
24. EL-SAYED, Y.; BANDOSZ, T. J., Adsorption of valeric acid from aqueous solution onto activated carbons: role of surface basic sites, *J. Colloid Interface Sci.*, **273: 64, 2004.**
25. CHIANG, H. L.; HUANG, C. P.; CHIANG, P. C., The surface characteristics of activated carbon as affected by ozone and alkaline treatment, *Chemosphere*, **47: 257, 2002.**
26. TAMON, H.; OKAZAKI, M., Influence of acidic surface oxides of activated carbon on gas adsorption characteristics, *Carbon*, **34: 741, 1996.**
27. POLOVINA, M.; BABIĆ, B.; KALUDEROVIĆ, B.; DEKANSKI, A., Surface characterization of oxidized activated carbon cloth, *Carbon*, **35: 1047, 1997.**
28. LÁSZLÓ, K., Adsorption from aqueous phenol and aniline solutions on activated carbons with different surface chemistry, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **265: 32, 2005.**
29. FERNANDES, F. L., *Modificações químicas em superfícies de carvões de endocarpo de coco da baía e de bagaço de cana-de-açúcar visando adsorção de íon cloreto.* João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2004. Dissertação de mestrado, 62p.
30. SHIM, J. W.; PARK S. J.; RYU S. K., Effect of modification with HNO₃ and NaOH on metal adsorption by pitch-based activated carbon fibers, *Carbon*, **39: 1635, 2001.**
31. BERNARDO, E. C.; EGASHIRA, R.; KAWASAKI, J., Decolorization of molasses' wastewater using activated carbon prepared from cane bagasse, *Carbon*, **32: 1217, 1997.**
32. JANKOWSKA, H.; ŚWIATKOWSKI, A.; CHOMA, J. *Active Carbon.* Chichester: Ellis Horwood, 1991.

33. SMÍSEK, M.; CERNÝ, S. *Active carbon: manufacture, properties and applications*. New York: Elsevier, 1970.
34. HAYASHI, J.; KAZEHAHA, A.; MUROYAMA, K.; WATKINSON, A. P., Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation, *Carbon*, **38: 1873, 2000**.
35. ATKINS, P. W., *Physical Chemistry* 6^a Edition, Oxford University Press, 1998.
36. ADAMSON, A.W. *Physical Chemistry of Surfaces* 5^a Edition, John Wiley. New York, 1990.
37. WEBB, P. A.; ORR, C. *Analytical methods in fine particle technology*. Norcross: Micromeritics Instrument Corp., 1997.
38. YOUSSEF, A. M.; RADWAN, N. R. E.; GAWAD, I. A.; SINGER, G. A. A., Textural properties of activated carbons from apricot stones, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **252: 143, 2005**.
39. DASTGHEIB, S. A.; KARANFIL, T., Adsorption of oxygen by heat-treated granular and fibrous activated carbons, *J. Colloid Interface Sci.*, **274: 1, 2004**.
40. DO, D. D.; DO H. D., GCMC – Surface area of carbonaceous materials with N₂ and Ar adsorption as an alternative to the classical BET method, *Carbon*, **43: 2112, 2005**.
41. GUO, J.; LUA, A. C., Textural and chemical characterizations of adsorbent prepared from palm shell by potassium hydroxide impregnation at different stages, *J. Colloid Interface Sci.*, **254: 227, 2002**.
42. TOMASZEWSKI, W.; GUN'KO, V. M.; ZIEBA, S.; LEBODA, R., Structural characteristics of modified activated carbons and adsorption of explosives, *J. Colloid Interface Sci.*, **266: 388, 2003**.
43. GONZÁLEZ-GARCIA, C. M.; GONZÁLEZ-MARTÍN, M. L.; DENOYEL, R.; GALLARDO-MORENO, A. M.; LABAJOS-BRONCANO, L.; BRUQUE, J. M., Ionic surfactant adsorption onto activated carbons, *J. Colloid Interface Sci.*, **278: 257, 2004**.

44. NEVSKAIA, D.M.; SANTIANES, A.; MUNÓZ, V.; RUIZ, A. G., Interaction of aqueous solutions of phenol with commercial activated carbons: an adsorption and kinetic study, *Carbon*, **37: 1065, 1999.**
45. BOEHM, H. P., Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and others carbons, *Carbon*, **32: 759, 1994.**
46. SIDDQUI, M.; ZHAF, W.; AMY, G.; MYSORE, C., Bromate ion removal by activated carbon, *Wat. Res.*, **30: 1651, 1996.**
47. EVANS, M. J. B.; HALLIOP, E.; LIANG, S.; MacDONALD, J. A. F., The effect of chlorination on surface properties of activated carbon, *Carbon*, **36: 1677, 1998.**
48. LÓPEZ, F.; MEDINA, F.; PRODANOV, M.; GÜELL, C., Oxidation of activated carbon: application to vinegar decolorization, *J. Colloid Interface Sci.*, **257: 173, 2003.**
49. MAZET, M.; FARKHANI, B.; BAUDU, M., Influence d'un traitement thermique ou chimique des charbons actifs sur l'adsorption de composés organiques, *Wat. Res.*, **28: 1609, 1994.**
50. MORENO-CASTILLA, C.; CARRASCO-MARIN, F.; MALDONADO-HÓDAR, F. J.; RIVERA-UTRILLA, J., Effects of non-oxidant and oxidant acid treatment on the surface properties of an activated carbon with very low ash content, *Carbon*, **1-2: 145, 1998.**
51. ANIA, C. O., PARRA, J. B., PIS, J. J., Influence of oxygen-containing functional groups on active carbon adsorption of selected organic compounds, *Fuel Processing Technology*, **79:265, 2002.**
52. PUZIY, A. M.; PODDUBNAYA, O. I.; ALONSO, A. M., Surface chemistry of phosphorus-containing carbons of lignocellulosic origin, *Carbon*, **43: 2857, 2005.**
53. YANG, T.; LUA, A. C., Characteristics of activated carbons prepared from pistachio-nut shells by physical activation, *J. Colloid Interface Sci.*, **267: 408, 2003.**
54. LEBODA, R.; ZIEBA, J. S.; TOMASZEWSKI, W.; GUN'KO, V. M., Structural and adsorptive properties of activated carbons prepared by carbonization and activation of resins, *J. Colloid Interface Sci.*, **263: 533, 2003.**

55. TANCREDI, N.; MEDERO, N.; MÖLLER, F.; PÍRIZ, J.; PLADA, C., Phenol adsorption onto powdered and granular activated carbon, prepared from Eucalyptus wood, *J. Colloid Interface Sci.*, **279**: 357, 2004.
56. SINGH, B.; MADHUSUDHANAN, S.; DUBEY, V.; NATH, R.; RAO, N. B. S. N., Active carbon for removal of toxic chemicals from contaminated water, *Carbon*, **34**: 327, 1996.
57. HU, Z.; SRINIVASAN, M. P., Mesoporous high-surface-area activated carbon, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **43**: 267, 2001.
58. OKADA, K.; YAMAMOTO, N.; KAMESHIMA, Y.; YASUMORI, A., Adsorption properties of activated carbon from waste newspaper prepared by chemical and physical activation, *J. Colloid Interface Sci.*, **262**: 194, 2003.
59. JAPANESE INDUSTRIAL STANDARD. JIS K 1474 – Test methods for activated carbon. Japanese Standards Association, Tokyo, 1992.
60. MENDHAM, J.; DENNEY, R. C.; BARNES, J. D.; THOMAS, M. J. K, *VOGEL - Análise Química Quantitativa*, 6^a ed., Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2002.
61. MEDEIROS, L. L. *Avaliação do desempenho de carvões ativados de bagaço de cana de açúcar, endocarpo de coco da baía e de coco-babaçu na remoção de cloro residual*. João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2001. Dissertação de mestrado, 51p.
62. MEDEIROS, L. L., *Obtenção de carvão ativado via oxidação química, a partir de resíduos ligno-celulósicos para estocagem de gás natural*. Relatório de Atividades para o CNPq. Fevereiro de 2005.
63. MILLER, J. C.; MILLER, J. V., “*Statistics for analytical chemistry*”. Ellis Horwood, Chichester, 1993.
64. STREAT, M.; PATRICK, J. W.; PEREZ, M. J. C., Sorption of phenol and para-chlorophenol from water using conventional and novel activated carbons, *Wat. Res.*, **29**: 467, 1995.
65. INOMATA, K.; KANAZAWA, K.; URABE, Y.; HOSONO, H.; ARAKI, T., Natural gas storage in activated carbon pellets without a binder, *Carbon*, **40**: 87, 2002.

66. WARHURST, A. M.; McCONNACHIE, G. L.; POLLARD, S. J. T., Characterization and applications of activated carbon produced from *Moringa Oleifera* seed husks by single-step steam pyrolysis, *Wat. Res.*, **31**: 759, 1997.