

# *Preparação, caracterização e modificação estrutural de materiais de carbono mesoporosos para aplicações em adsorção*

**Juliana Patrícia da Silva Sousa**

Dissertação apresentada no Departamento de Engenharia Química  
da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto no âmbito da disciplina  
de  
Projecto de Desenvolvimento do Mestrado Integrado em Engenharia Química

Orientador: Prof. José Joaquim de Melo Órfão  
Co-orientador: Prof. Manuel Fernando Pereira

LCM - Laboratório de Catálise e Materiais  
Laboratório Associado LSRE/LCM  
Departamento de Engenharia Química  
Faculdade de Engenharia  
Universidade do Porto  
Portugal



## **Agradecimentos**

Este espaço é dedicado àqueles que deram a sua contribuição para que esta dissertação fosse realizada. A todos eles deixo aqui o meu agradecimento sincero.

Em primeiro lugar agradeço ao Prof. José Melo Órfão pela orientação do projecto e por tudo que me ensinou ao longo destes meses.

Ao Prof. Manuel Fernando Pereira pela disponibilidade na ajuda e informações fornecidas para a elaboração deste projecto.

Agradeço à Doutora Filomena Gonçalves toda a ajuda e paciência durante a realização deste trabalho.

Às colegas Carla Orge, Alexandra Gonçalves e Elodie Rodrigues pelo companheirismo durante estes meses de trabalho.

Ao Laboratório de Catálise e Materiais (LCM), na pessoa do seu Coordenador Científico, Professor Doutor José Luís Figueiredo, agradeço todas as facilidades concedidas para a realização deste trabalho.

Este trabalho foi em parte financiado pela Universidade do Porto e pela Caixa Geral de Depósitos ao abrigo do Programa Investigação Científica na Pré-Graduação 2007 (Projecto IPG58).

## Resumo

Este trabalho teve como principal objectivo o estudo da remoção de corantes, utilizados na indústria têxtil, por adsorção em materiais de carbono mesoporosos. Numa primeira fase, preparou-se um xerogel de carbono com uma elevada área superficial e com uma natureza química moderadamente básica. Este material foi posteriormente modificado, por meio de tratamentos apropriados, de modo a não alterar significativamente as propriedades texturais e assim obter uma série de amostras com diferentes químicas superficiais, para estudar isoladamente a sua influência no processo de adsorção. Os adsorventes de carbono estudados foram extensivamente caracterizados por diferentes técnicas (adsorção de  $N_2$  a 77 K, dessorção a temperatura programada, determinação da acidez e da basicidade e do pH no ponto de carga nula), de forma a correlacionar o seu desempenho com as respectivas propriedades químicas e texturais. O desempenho dos diferentes adsorventes foi avaliado com base nas correspondentes isotérmicas de equilíbrio de adsorção de dois tipos de corantes aniónicos - Rifafix Red 3BN (C.I. Reactive Red 241) e Erionyl Navy R (C.I. Acid Blue 113), a diferentes valores de pH. Para além dos xerogéis de carbono preparados, foram também testadas réplicas de carbono via SBA-15. Os pontos experimentais dos ensaios de adsorção dos dois corantes nos diferentes materiais foram bem representados pelo modelo de Langmuir. Os resultados obtidos foram interpretados tendo em conta a química superficial dos materiais de carbono e o tipo de interações desenvolvidas entre as moléculas de corante e a superfície dos adsorventes (interações dispersivas e electrostáticas). O estudo efectuado evidencia o papel fundamental da química superficial dos materiais na adsorção de corantes. Em termos químicos, os melhores adsorventes de carbono são os que têm carácter mais básico, devido às interações dispersivas entre os corantes e os electrões  $\pi$  deslocalizados nos planos grafíticos. Para promover as interações electrostáticas e maximizar as quantidades adsorvidas de corantes aniónicos, é necessário que o  $pH_{pzc}$  dos adsorventes seja superior ao pH da solução. Desta forma, para todas as amostras, os melhores resultados foram obtidos ao valor de pH mais baixo. As réplicas de carbono permitiram obter melhores resultados que um carvão activado comercial na adsorção do corante ácido, mas não na adsorção do corante reactivo excepto ao valor de pH mais baixo. Pelo contrário, os xerogéis de carbono têm um desempenho inferior ao carvão activado.

*Palavras-chave:* Carvões mesoporosos; química superficial; adsorção; corantes; pH

---

## Abstract

The main goal of the present work was the study of the removal of textile dyes by adsorption on mesoporous carbon materials. In a first stage, a high surface area carbon xerogel with a slightly basic character was prepared. This material was subsequently modified by appropriate treatments in order to keep the textural properties unchanged, while modifying the surface chemistry to analyze its influence on the adsorption process. The carbon adsorbents studied were extensively characterized by different techniques ( $N_2$  sorption at 77 K, temperature programmed desorption, acidity and basicity and pH at the point of zero charge) in order to correlate their performances with the corresponding textural and surface chemistry. The performance of the different adsorbents was evaluated through equilibrium adsorption isotherms of two types of anionic dyes - Rifafix Red 3BN (C.I. Reactive Red 241) and Erionyl Navy R (C.I. Acid Blue 113), at different pH values. In addition to the carbon xerogels, an ordered mesoporous carbon material synthesized by templating SBA-15 silica was also tested. The Langmuir equation fitted well the adsorption experimental data. The results obtained were discussed in terms of the carbon surface chemistry and the interaction between the dye molecules and the adsorbent surface (dispersive and electrostatic interactions). The study carried out has evidenced the key role of the surface chemistry in the adsorption of dyes. The best performance was shown by the more basic carbon adsorbents due to the dispersive interactions between the delocalized  $\pi$  electrons on the basal planes and the dye molecules. In the case of anionic dyes, to promote the electrostatic interactions and maximize the adsorption capacity for anionic dyes the adsorbent  $pH_{PZC}$  has to be higher than the solution pH. Therefore, for all the samples tested the best results were obtained at the lower pH value. The use of the templated mesoporous carbon materials in the adsorption experiments with the acid dye led to better results than those obtained over a commercial activated carbon. The same was not observed in the case of the reactive dye, except at the lower pH value studied. On the other hand, the carbon xerogels showed a lower performance than the activated carbon.

*Keywords:* Mesoporous carbons; surface chemistry; adsorption; dyes; pH;

## Índice

|   |    |
|---|----|
| Resumo .....  | ii |
| Índice .....  | iv |
| Índice de Figuras .....   | vi |
| Índice de Tabelas.....  | ix |
| Notação e Glossário.....  | x  |
| 1 Introdução .....  | 1  |
| 1.1 Indústria têxtil .....  | 1  |
| 1.2 Propriedades dos materiais de carbono .....                               | 2  |
| 1.3 Materiais de carbono mesoporosos.....                                     | 2  |
| 1.3.1 Xerogéis de carbono .....   | 3  |
| 1.3.1.1 Efeito do pH no processo sol-gel.....                                 | 4  |
| 1.3.1.2 Importância da técnica de secagem do gel moído .....                  | 5  |
| 1.3.1.3 Efeito do pH nas propriedades texturais dos xerogéis de carbono ..... | 6  |
| 1.3.2 Réplicas de carbono via SBA-15 (CMK-3).....                             | 7  |
| 1.4 Remoção de corantes em soluções aquosas por adsorção em carvão activado.. | 9  |
| 1.5 Objectivos do trabalho.....   | 11 |
| 2 Materiais e Métodos .....   | 12 |
| 2.1 Preparação de materiais de carbono mesoporosos .....                      | 12 |
| 2.1.1 Xerogel de carbono .....  | 12 |
| 2.1.2 Réplica de carbono via SBA-15 .....                                     | 13 |
| 2.1.3 Modificação química dos materiais .....                                 | 13 |
| 2.2 Caracterização textural e estrutural .....                                | 14 |
| 2.2.1 Adsorção de azoto a 77 K .....  | 14 |
| 2.2.2 SEM .....   | 15 |
| 2.3 Caracterização química.....   | 15 |
| 2.3.1 Dessorção a Temperatura Programada (TPD) .....                          | 15 |
| 2.3.2 Acidez e Basicidade totais .....  | 15 |

|   |    |
|---|----|
| 2.3.3 Determinação do $pH_{pzc}$ .....  | 16 |
| 2.4 Ensaios de adsorção .....   | 16 |
| 2.4.1 Corantes seleccionados.....   | 16 |
| 2.4.2 Ensaios cinéticos .....   | 19 |
| 2.4.3 Determinação das isotérmicas de equilíbrio de adsorção .....  | 19 |
| 3 Resultados e Discussão .....  | 21 |
| 3.1 Caracterização dos xerogéis de carbono .....  | 21 |
| 3.2 Caracterização das réplicas de carbono obtidas via SBA-15.....  | 26 |
| 3.3 Ensaios Cinéticos.....  | 27 |
| 3.4 Isotérmicas de equilíbrio de adsorção do corante reactivo nos xerogéis de carbono .....   | 29 |
| 3.5 Isotérmicas de equilíbrio de adsorção do corante ácido nos xerogéis de carbono .....  | 34 |
| 3.6 Isotérmicas de equilíbrio de adsorção do corante reactivo nas réplicas de carbono .....   | 36 |
| 3.7 Isotérmicas de equilíbrio de adsorção do corante ácido nas réplicas de carbono .....  | 40 |
| 3.8 Comparação entre as capacidades de adsorção dos xerogéis de carbono, das réplicas de carbono via SBA-15 e dos carvões activados. .... | 42 |
| 4 Conclusão e trabalho futuro.....  | 47 |
| Referências Bibliográficas.....   | 49 |
| Anexo A .....   | 51 |
| Anexo B .....   | 52 |
| Anexo C .....   | 53 |

## Índice de Figuras

|   |    |
|---|----|
| Figura 1 - Xerogel de carbono na forma de monólito [19].  | 3  |
| Figura 2 - Mecanismo reaccional da polimerização sol-gel do resorcinol com formaldeído [10].  | 5  |
| Figura 3 - Efeito do pH da solução inicial RF na área superficial e no volume de poros nos xerogéis de carbono [10].                              | 6  |
| Figura 4 - Esquema de síntese de material mesoporoso CMK-1 a partir do MCM-48 [24].   | 8  |
| Figura 5 - Representação esquemática da síntese do carbono mesoporoso CMK-3 a partir da SBA-15 [26].  | 8  |
| Figura 6 - Representação esquemática das características da química superficial do carvão activado em fase aquosa [29].                           | 10 |
| Figura 7 - Xerogel.   | 12 |
| Figura 8 - Xerogel de carbono.  | 13 |
| Figura 9 - Exemplo de uma estrutura química característica de um azocorante [32].   | 17 |
| Figura 10 - Espectro de absorção de UV/Vis do corante ácido Erionyl Navy R (C=40 mg/L).   | 18 |
| Figura 11 - Espectro de absorção de UV/Vis do corante reactivo Rifafix Red 3BN (C=40 mg/L).   | 19 |
| Figura 12 - Isotérmicas de adsorção - dessorção de N <sub>2</sub> para as várias amostras de xerogel de carbono.                                  | 21 |
| Figura 13 - Imagem de SEM do xerogel de carbono original.   | 22 |
| Figura 14 - Espectros de dessorção a temperatura programada dos xerogéis de carbono.  | 24 |
| Figura 15 - Cinética de adsorção do corante reactivo na amostra CX-HNO <sub>3</sub> a pH 12 (C <sub>0</sub> =400 mg/L).                           | 28 |
| Figura 16 - Isotérmicas de equilíbrio de adsorção do corante reactivo a 25 °C nos xerogéis de carbono.  | 31 |
| Figura 17 - Capacidade máxima de adsorção para o corante reactivo vs. V <sub>micro</sub> ou S <sub>meso</sub> das amostras de xerogel de carbono. | 32 |
| Figura 18 - Correlação entre a basicidade dos xerogéis de carbono e a capacidade máxima de adsorção do corante reactivo.                          | 32 |
| Figura 19 - Capacidade máxima de adsorção do corante reactivo em função do pH nos vários xerogéis de carbono.                                     | 33 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 20 - Isotérmicas de equilíbrio de adsorção do corante ácido a 25 °C e a pH 7 nos diferentes xerogéis de carbono. ....                               | 34 |
| Figura 21 - Capacidade máxima de adsorção a pH 7 para o corante ácido vs. $V_{\text{micro}}$ ou $S_{\text{meso}}$ das amostras de xerogel de carbono. .... | 35 |
| Figura 22 - Correlação entre a basicidade das amostras do xerogel de carbono e a capacidade máxima de adsorção do corante ácido. ....                      | 36 |
| Figura 23 - Isotérmicas de equilíbrio de adsorção do corante reactivo a 25 °C e a pH 2, 7 e 12 nas réplicas de carbono via SBA-15. ....                    | 37 |
| Figura 24 - Capacidade máxima de adsorção do corante reactivo em função do pH para as réplicas de carbono via SBA-15. ....                                 | 38 |
| Figura 25 - Capacidade máxima de adsorção para o corante reactivo vs. $V_{\text{micro}}$ ou $S_{\text{meso}}$ das réplicas de carbono via SBA-15. ....     | 38 |
| Figura 26 - Correlação entre a basicidade das amostras JC e a capacidade máxima de adsorção do corante reactivo. ....                                      | 39 |
| Figura 27 - Isotérmicas de equilíbrio de adsorção do corante ácido a 25 °C e a pH 7 nas diferentes réplicas de carbono via SBA-15. ....                    | 40 |
| Figura 28 - Correlação entre a basicidade das amostras JC e a capacidade máxima de adsorção do corante ácido a pH 7. ....                                  | 41 |
| Figura 29 - Capacidade máxima de adsorção a pH 7 para o corante ácido vs. $V_{\text{micro}}$ ou $S_{\text{meso}}$ das réplicas de carbono via SBA-15. .... | 41 |
| Figura 30 - Capacidade máxima de adsorção do corante reactivo em função do pH nas várias amostras oxidadas com ácido nítrico. ....                         | 43 |
| Figura 31 - Capacidade máxima de adsorção em função do pH para o corante reactivo nas várias amostras originais. ....                                      | 44 |
| Figura 32 - Capacidade máxima de adsorção em função do pH para o corante reactivo nas várias amostras tratadas termicamente. ....                          | 45 |
| Figura 33 - Capacidade máxima de adsorção dos diferentes materiais em função do pH para o corante ácido a pH 7. ....                                       | 46 |

|  |    |
|--|----|
| Figura A.1 - Imagem de SEM do xerogel de carbono original (ampliação 20000x).....              | 50 |
| Figura A.2 - Imagem de SEM do xerogel de carbono original (ampliação 80000x).....              | 50 |
| Figura B. 1 - Curvas para a determinação do $pH_{pzc}$ das amostras de xerogel de carbono..... | 51 |
| Figura C. 1 - Cinéticas de adsorção a pH 12 para o corante reactivo. ....                      | 52 |

## Índice de Tabelas

|  |    |
|--|----|
| Tabela 1 - Tratamentos efectuados nos materiais de carbono mesoporosos. ....   | 14 |
| Tabela 2 - Corantes seleccionados e respectivas características [3]. ....  | 17 |
| Tabela 3 - Propriedades texturais dos xerogéis de carbono. ....  | 22 |
| Tabela 4 - Quantidades de CO e CO <sub>2</sub> libertadas pelos vários xerogéis de carbono. ...                                    | 25 |
| Tabela 5 - Acidez e basicidade totais e pH <sub>pzc</sub> dos xerogéis de carbono. ....  | 25 |
| Tabela 6 - Propriedades texturais das réplicas de carbono obtidas via SBA-15 [30]. .   | 26 |
| Tabela 7 - Quantidades de CO e CO <sub>2</sub> libertadas pelas réplicas de carbono via SBA-15 [30]. ....                          | 26 |
| Tabela 8 - Acidez e basicidade totais e pH <sub>pzc</sub> das réplicas de carbono via SBA-15 [30]. ....                            | 27 |
| Tabela 9 - Parâmetros do modelo cinético de 2 <sup>a</sup> ordem para a adsorção do corante reactivo nos xerogéis de carbono. .... | 29 |
| Tabela 10 - Parâmetros do modelo de Langmuir para a adsorção do corante reactivo nos xerogéis de carbono.....                      | 30 |
| Tabela 11 - Parâmetros do modelo de Langmuir para a adsorção do corante ácido nos xerogéis de carbono a pH 7. ....                 | 35 |
| Tabela 12 - Parâmetros do modelo de Langmuir para a adsorção do corante reactivo nas réplicas de carbono via SBA-15. ....          | 36 |
| Tabela 13 - Parâmetros do modelo de Langmuir para a adsorção do corante ácido nas réplicas de carbono a pH 7. ....                 | 40 |
| Tabela 14 - Características químicas das amostras de carvão activado [1,4]. ....   | 42 |
| Tabela 15 - Características texturais das amostras de carvão activado [1,4]. ....  | 42 |

## Notação e Glossário

|                 |  |
|-----------------|--|
| CX              | Xerogel de carbono   |
| JC              | Réplica de carbono via SBA-15  |
| C.I.            | Colour Index   |
| $C$             | Concentração de corante em solução, mg/L                                 |
| $C_e$           | Concentração de corante em solução no equilíbrio, mg/L                   |
| $C_0$           | Concentração inicial de corante em solução, mg/L                         |
| $d_{meso}$      | Diâmetro dos mesoporos   |
| $K_L$           | Parâmetro da equação de Langmuir, L/mg                                   |
| $m$             | Massa de adsorvente  |
| $pH_{pzc}$      | Ponto de carga nula  |
| $q$             | Concentração de corante na fase sólida, mg/g                             |
| $q_e$           | Concentração de corante na fase sólida no equilíbrio, mg/g               |
| $q_m$           | Capacidade máxima de adsorção determinada pela equação de Langmuir, mg/g |
| $S_{BET}$       | Área específica calculada pelo método B.E.T., $m^2/g$                    |
| $S_{meso}$      | Área específica de mesoporos determinada pelo método t, $m^2/g$          |
| $V_{\mu poros}$ | Volume específico de microporos, $cm^3/g$                                |
| SEM             | Microscópio Electrónico de Varrimento                                    |

### *Símbolos Gregos*

|                 |   |
|-----------------|---|
| $\lambda$       | Comprimento de onda, nm   |
| $\lambda_{max}$ | Comprimento de onda correspondente ao máximo de absorção na região do visível, nm |

## 1 Introdução

### 1.1 Indústria têxtil

A indústria têxtil é caracterizada por um consumo elevado de água e é das indústrias que mais efluentes líquidos produz.

O tingimento é uma operação fundamental no processamento dos substratos têxteis, tendo como consequência a produção de efluentes fortemente corados. Um dos principais factores que determina a descarga de um corante nas águas residuais é o seu grau de fixação no substrato, o qual varia em função das fibras processadas, do tipo de corante utilizado, da intensidade da cor desejada, do método de aplicação e da razão de banho [1]. Os corantes são classificados de acordo com o seu comportamento macroscópico em ácidos, básicos, reactivos, directos, dispersos, sulfurosos e metálicos [2]. Cada um destes tipos de corantes é utilizado em função da sua afinidade com o substrato têxtil processado.

A remoção da cor dos efluentes provenientes do processo de tingimento é um dos principais problemas da indústria têxtil, não só porque os critérios para a remoção da cor nos efluentes a descarregar no meio hídrico são cada vez mais exigentes, mas também porque a sua remoção é imperativa para se poder reutilizar a água no processo industrial.

Devido à sua natureza complexa e apesar da existência de uma larga gama de técnicas de tratamento de efluentes, não há nenhum processo capaz de isoladamente remover a cor dos efluentes a custos aceitáveis [3]. Assim, a melhor solução para o tratamento de efluentes têxteis é a combinação de técnicas diferentes. A associação convencional de processos biológicos e físicos ou químicos resulta na remoção da maioria da matéria orgânica nos efluentes têxteis. No entanto, o efluente resultante é ainda razoavelmente corado, sendo necessário um tratamento final de refinamento para remover a cor. Este tratamento terciário é indispensável para uma potencial reutilização da água, pois a descoloração total e a eliminação da matéria orgânica são condições necessárias para a recirculação da água no processo têxtil [2].

Neste contexto, as técnicas de adsorção aparecem como uma alternativa eficiente para a remoção de corantes nos efluentes, sendo os carvões activados frequentemente usados para o efeito [4].

## **1.2 Propriedades dos materiais de carbono**

Os materiais de carbono porosos, em particular os carvões activados, são importantes em muitas áreas da ciência moderna e na tecnologia, incluindo a purificação da água e do ar, separação de gases, catálise e armazenamento de energia [5,6]. Este uso alargado dos materiais de carbono porosos resulta das suas propriedades notáveis, tais como a sua elevada área superficial, o volume de poros elevado, a boa estabilidade mecânica e serem quimicamente inertes [7-9].

A maioria dos carvões activados são microporosos os poros são classificados dependendo da sua largura em microporos (< 2nm), mesoporos (2-50 nm) e macroporos (>50 nm).

Os carvões activados são usualmente obtidos pela carbonização de precursores de origem natural ou sintética seguida de uma fase de activação. A natureza microporosa da maioria dos carvões activados é muito utilizada em diversas aplicações, incluindo como peneiros moleculares, em adsorção e em catálise.

Os materiais de carbono são substâncias importantes, distinguindo-se entre eles os carvões activados que são amplamente utilizados como adsorventes, na separação e purificação de misturas gasosas e na indústria química e petroquímica [10]. São também usados como suportes de catalisadores, especialmente para reacções em fase líquida. Comparando com os suportes inorgânicos convencionais, oferecem entre outras a vantagem de serem estáveis em meios ácidos e básicos. No entanto, a utilização de carvões activados em aplicações avançadas é limitada, visto que elas envolvem normalmente o uso de materiais estruturados (por exemplo, monólitos ou membranas), os quais não se conseguem obter directamente.

## **1.3 Materiais de carbono mesoporosos**

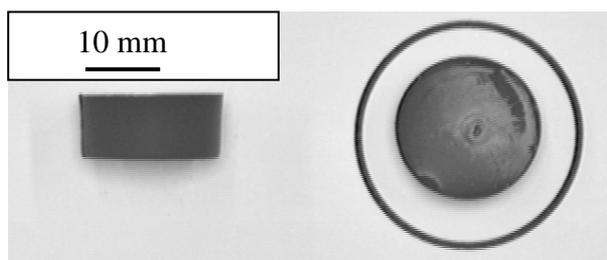
Nos últimos anos tem-se assistido a um crescente interesse pelos materiais de carbono mesoporosos [11,12]. Comparativamente com os carvões activados tradicionais, microporosos, os materiais mesoporosos apresentam uma série de vantagens decorrentes fundamentalmente da sua rede de poros de maior dimensão, que reduz as resistências difusionais. Isto é particularmente importante no caso da adsorção de moléculas grandes como as dos corantes têxteis. Os carvões mesoporosos podem ser preparados por diferentes métodos, nomeadamente, activação catalítica de precursores de carbono, carbonização de polímeros, crio-, xero- e aerogéis [13-

15], ou utilizando sólidos inorgânicos como orientadores da estrutura porosa (réplicas de carbono) [9,16].

### 1.3.1 Xerogéis de carbono

Os xerogéis de carbono são preparados por policondensação sol-gel de hidroxilados de benzeno (fenol, catecol, resorcinol, hidroquinona, ...) e aldeídos (formaldeído, furfural) num solvente, seguida de secagem e carbonização. Os precursores mais comuns são o resorcinol e o formaldeído, utilizando água como solvente e hidróxido de sódio como catalisador [17,18].

Os xerogéis de carbono possuem características excelentes, nomeadamente uma elevada área superficial ( $400-1200 \text{ m}^2/\text{g}$ ), uma elevada porosidade, um tamanho médio de poro controlável, uma massa volúmica elevada ( $0,6-0,8 \text{ g/cm}^3$ ), uma condutividade elevada e podem ser preparados na forma desejada (monólitos (Figura 1), película fina ou pó) [11].



**Figura 1** - Xerogel de carbono na forma de monólito [19].

A textura porosa e a estrutura química dos xerogéis de carbono podem ser adaptadas às necessidades específicas do processo onde vão ser utilizados. A textura porosa dos xerogéis de carbono depende fortemente das variáveis de síntese [10,17,20]:

- pH do processo sol-gel;
- Técnica de secagem do gel moído;
- Procedimento de carbonização;
- Procedimento de activação.

A seguir, dão-se alguns detalhes relativos à influência do pH do processo sol-gel e da técnica de secagem na textura porosa dos xerogéis de carbono.

### 1.3.1.1 Efeito do pH no processo sol-gel

O mecanismo de polimerização inclui dois passos:

- I. Formação de aniões de resorcinol pela remoção de um hidrogénio e a adição do formaldeído para obter derivados hidroximetil;
- II. Reacção de condensação dos derivados hidroximetil.

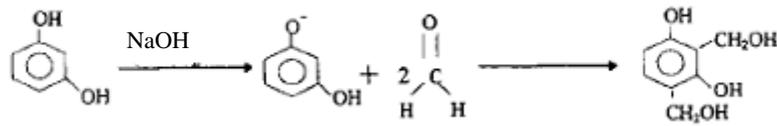
O catalisador (hidróxido de sódio) tem um papel importante na reacção de adição, promovendo a formação do anião resorcinol pela remoção de um hidrogénio. No começo da reacção existem apenas as moléculas sem carga do resorcinol e uma pequena percentagem ( $\leq 2\%$ ) de aniões de resorcinol com carga.

Comparando as moléculas sem carga do resorcinol com os aniões do resorcinol, estes últimos são mais reactivos para a adição do formaldeído e para formar os derivados hidroximetil que são monómeros críticos para a polimerização que se segue. Durante a formação dos derivados hidroximetil a condensação prossegue, catalisada pelo  $H^+$ , o derivado hidroximetil do resorcinol perde o seu grupo  $OH^-$  formando um catião benzilo ( $-ph - CH_2^+$ ). O catião submete-se então a uma reacção electrofílica com um anel benzeno de uma outra molécula, resultando dois anéis de benzeno ligados por uma ponte de metileno [10]. A Figura 2 ilustra o mecanismo da polimerização sol-gel do resorcinol com o formaldeído.

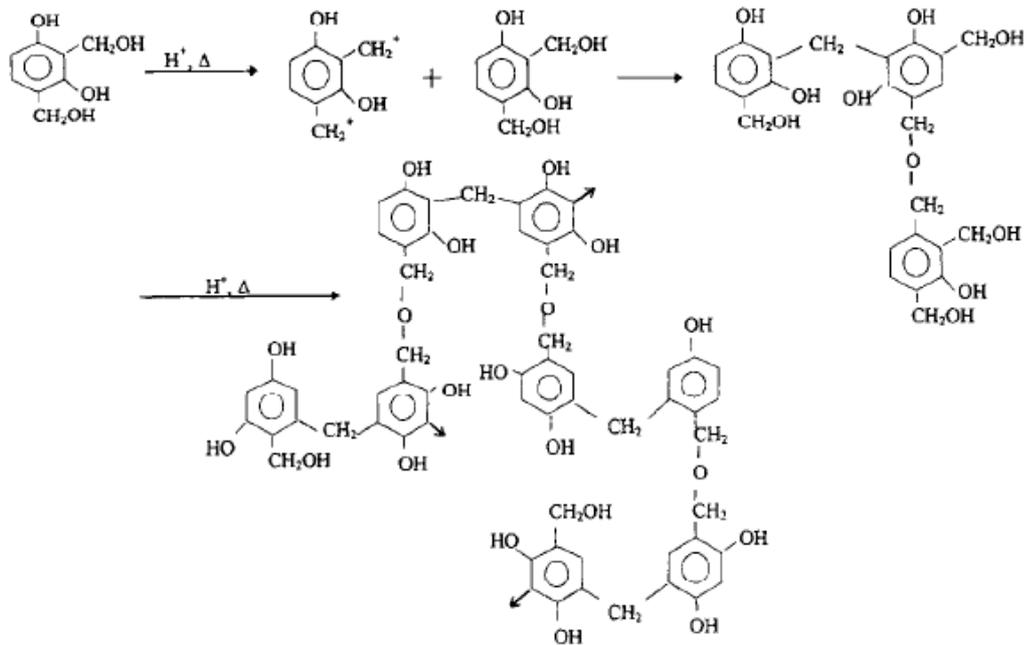
Como veremos, o hidróxido de sódio como catalisador básico e o protão  $H^+$  como catalisador ácido têm um papel importante nas reacções de adição e condensação, respectivamente.

Se o pH for baixo o número de aniões de resorcinol formados é pequeno, diminuindo a formação de derivados hidroximetil, o que favorece a condensação. O tamanho do gel aumenta mas o número de unidades diminui. Por outro lado, se o pH for muito elevado a condensação é retardada [10].

## 1 - Reacção de adição



## 2 - Reacção de condensação



**Figura 2** - Mecanismo reaccional da polimerização sol-gel do resorcinol com formaldeído [10].

### 1.3.1.2 Importância da técnica de secagem do gel moído

No fim da reacção de polimerização o solvente pode ser removido por três métodos:

- Secagem supercrítica;
- Secagem por congelação;
- Secagem por evaporação.

Na secagem supercrítica, a água é substituída por um solvente cuja tensão superficial,  $\gamma$ , é menor do que a da água, por exemplo a acetona ou o ciclohexano ( $\gamma_{\text{água}} (20^{\circ}\text{C}) = 72,8 \times 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$ ;  $\gamma_{\text{acetona}} (20^{\circ}\text{C}) = 23,7 \times 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$ ;  $\gamma_{\text{ciclohexano}} (25^{\circ}\text{C}) = 25,5 \times 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$ ). A utilização de um solvente com menor tensão superficial evita o

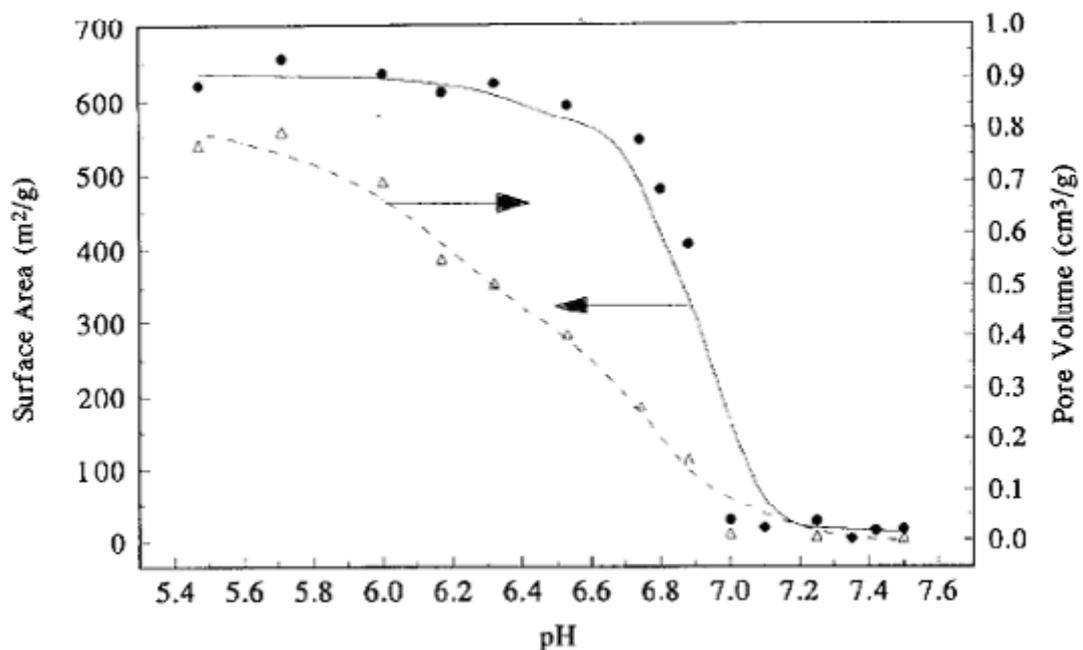
encolhimento do material durante a secagem. Desta forma, os materiais secos são designados de aerogéis e mantêm uma grande parte da textura do gel original [17].

Outra alternativa é a utilização da secagem por congelamento. Após o congelamento, o solvente é removido por sublimação sob baixa pressão, obtendo-se os criogéis [17]. Na secagem por congelamento é muito difícil obter monólitos. Além disso, durante a secagem por este processo pode ser difícil evitar o encolhimento da estrutura.

Quando o gel é seco por evaporação simples, obtêm-se os xerogéis. Durante a secagem por este processo o material tem tendência a encolher devido às forças que se estabelecem nos poros (comportamento capilar) e o carvão obtido após a carbonização é, por vezes, não poroso. No entanto, controlando criteriosamente as variáveis de síntese (por exemplo, o pH e o programa de temperaturas usado na carbonização) é possível produzir materiais com porosidade bem desenvolvida [17].

### 1.3.1.3 Efeito do pH nas propriedades texturais dos xerogéis de carbono

O efeito do pH na área superficial e no volume total de poros dos xerogéis de carbono sintetizados a partir de uma mistura resorcinol/formaldeído (RF) é mostrado na Figura 3.



**Figura 3** - Efeito do pH da solução inicial RF na área superficial e no volume de poros nos xerogéis de carbono [10].

Observando a Figura 3, verifica-se que o volume de poros e a área superficial são praticamente zero nos xerogéis de carbono sintetizados com um pH inicial entre 7,0 e 7,5. Com a diminuição do pH de 7,0 para 6,5 a área superficial aumenta para  $600 \text{ m}^2/\text{g}$  e permanece constante na gama de pH entre 6,0 e 5,5. O volume de poros aumenta aproximadamente de modo linear com a diminuição de pH de 7,0 para 5,7 e permanece constante à volta dos  $0,8 \text{ cm}^3/\text{g}$  na gama de pH entre 5,7 e 5,5. Com a diminuição do pH de 6,5 para 5,5 ocorre um aumento significativo no volume de poros, mas a área superficial permanece constante, uma vez que esse aumento do volume de poros corresponde a criação de poros maiores, não contribuindo significativamente para a área superficial.

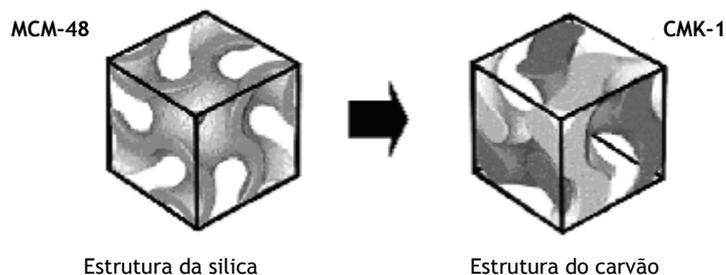
Um pH elevado na solução inicial RF, origina poros com uma estrutura pouco resistente, que não suporta as condições de secagem e de carbonização, o que faz com que a nanoestrutura colapse conduzindo a xerogéis de carbono não porosos. Por outro lado, um pH baixo na solução inicial RF, origina materiais com uma estrutura forte, de tal modo que, mesmo após o tratamento a altas temperaturas, a textura permanece intacta [10].

### 1.3.2 Réplicas de carbono via SBA-15 (CMK-3)

Os carvões mesoporosos com dimensões de poros bem definidos têm um grande interesse no campo dos materiais nanoestruturados. O procedimento de síntese envolve a utilização de um sólido que funciona como *template* e consiste basicamente em três passos [21,22]:

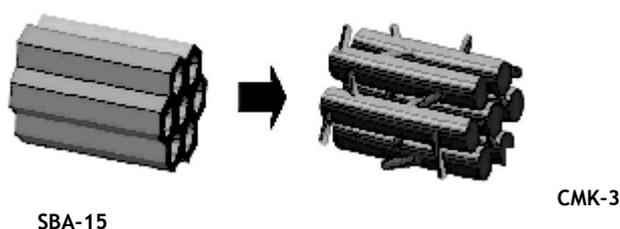
- Introdução de uma fonte de carbono (precursor) dentro dos poros do *template* (normalmente de sílica);
- Carbonização (usualmente a temperaturas elevadas);
- Remoção do *template* de sílica.

O primeiro material de carbono mesoporoso ordenado foi sintetizado por Ryoo et al. em 1999, quando sintetizou CMK-1 utilizando como *template* o MCM-48 [23].



**Figura 4** - Esquema de síntese de material mesoporoso CMK-1 a partir do MCM-48 [24].

Mais tarde, foi sintetizado o carvão mesoporoso ordenado CMK-3 que é uma réplica fiel do seu *template*, a sílica SBA-15 [25].



**Figura 5** - Representação esquemática da síntese do carbono mesoporoso CMK-3 a partir da SBA-15 [26].

A síntese de materiais de carbono mesoporosos usando materiais de sílica mesoestruturados como *templates* permite obter materiais de carbono com:

- Elevada área superficial;
- Elevada porosidade;
- Poros de tamanho controlado.

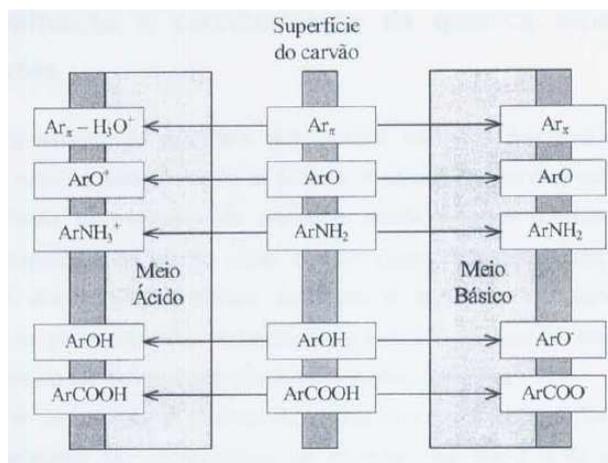
A estrutura da sílica SBA-15 consiste num arranjo hexagonal de tubos mesoporosos cilíndricos [26]. O CMK-3 é composto por cilindros de carbono arranjados num padrão hexagonal, com pontes de ligação entre eles [25]. O CMK-3 tem recentemente atraído muita atenção, pela perspectiva da aplicação deste material como adsorvente, suporte catalítico e *template* para a síntese de materiais inorgânicos nanoestruturados.

#### 1.4 Remoção de corantes em soluções aquosas por adsorção em carvão activado.

A adsorção em carvão activado é um processo de remoção de cor bem conhecido e que, do ponto de vista científico, está apoiado num grande número de publicações, mas estas tratam fundamentalmente, com algumas excepções, das relações entre as propriedades texturais e a capacidade de adsorção, não considerando a influência da química superficial destes materiais, a qual poderá ser o factor chave para a optimização do seu desempenho [1]. É de esperar que as várias classes de corantes adsorvam com eficiências variadas em carvões activados com diferentes características de química superficial. Só ultimamente é que começaram a surgir alguns trabalhos em que a química superficial é tida em consideração [1,2,4,27]. Por exemplo, Graham et al. [27] centraram o seu trabalho nas propriedades texturais dos materiais, mas complementaram-no com alguns resultados da química superficial. No entanto, só em trabalhos mais recentes se observa uma abordagem sistemática da influência da química superficial na adsorção de diferentes classes de corantes [2,4]. Pode-se concluir que a eficiência dos carvões activados em processos de adsorção depende da sua química superficial bem como da distribuição de tamanhos de poros e da área superficial.

Os tratamentos de modificação da química superficial incluem tratamentos de oxidação em fase líquida com ácido nítrico e tratamentos térmicos. A oxidação em fase líquida é utilizada para aumentar a concentração de grupos superficiais contendo oxigénio tais como ácidos carboxílicos, lactonas, fenóis, quinonas, a maior parte dos quais tornam a superfície do carvão mais ácida [28]. Os tratamentos térmicos permitem remover selectivamente alguns desses grupos.

Os carvões activados são materiais com carácter anfotérico, podendo a carga da superfície ser positiva ou negativa em função do pH do meio, como se pode observar na Figura 6. Estas cargas são responsáveis pelas forças electrostáticas de atracção ou repulsão entre os solutos iónicos e o adsorvente [4].



**Figura 6** - Representação esquemática das características da química superficial do carvão activado em fase aquosa [29].

A aptidão da superfície do carvão para adquirir carga positiva ou negativa consoante o pH do meio, é dada pelo valor do  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ . Quando o pH do meio é superior ao  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  do carvão activado, a superfície do carvão fica carregada negativamente favorecendo a adsorção de espécies catiónicas por um mecanismo de natureza electrostática, enquanto para valores do pH do meio inferiores ao  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  do carvão activado a superfície está carregada positivamente favorecendo a adsorção de espécies aniónicas [4].

Na adsorção de compostos orgânicos em carvões activados podem existir dois mecanismos paralelos, um envolvendo forças electrostáticas, caso os compostos estejam parcial ou totalmente ionizados, e outro envolvendo forças dispersivas. Este último mecanismo resulta da interacção entre os electrões  $\pi$  deslocalizados nos planos basais do carvão activado e os electrões livres nos anéis aromáticos e ligações múltiplas das moléculas orgânicas, como sejam as dos corantes, onde habitualmente eles existem em abundância. As interacções dispersivas são favorecidas nos carvões básicos, onde existe uma maior concentração de electrões livres relativamente aos carvões ácidos, que têm um grande número de grupos oxigenados na superfície que têm tendência a atrair e a fixar os electrões dos planos basais [1].

A adsorção de corantes aniónicos é geralmente favorecida em carvões básicos (com  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  elevados), para o que contribuem as forças electrostáticas, as quais envolvem as cargas negativas presentes nos corantes e os centros carregados positivamente na superfície do adsorvente, que resultam maioritariamente da protonização dos planos basais, e as forças dispersivas. A adsorção de corantes

catiónicos é favorecida em carvões ácidos (com  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  baixos), devido às forças electrostáticas, mas os carvões básicos também apresentam bons desempenhos devido às interacções por forças dispersivas, que são muitas vezes mais significativas [2].

## 1.5 Objectivos do trabalho

Os efluentes têxteis são fortemente corados, criando um problema ambiental.

A descoloração dos efluentes é indispensável para uma possível reutilização da água na indústria têxtil. Neste contexto, a adsorção apresenta-se como uma alternativa viável para a remoção da cor, existindo inúmeros trabalhos dedicados ao estudo da adsorção com carvão activado, alguns deles já referidos neste texto.

No presente trabalho pretende-se analisar a possibilidade de se utilizar como adsorvente xerogéis de carbono (preparados no âmbito do trabalho) e réplicas de carbono via SBA-15 (preparadas durante outra investigação paralela [30]) que, comparativamente com os carvões activados tradicionais, microporosos, têm poros de maior dimensão, o que pode ser fundamental para a adsorção de moléculas grandes como as dos corantes têxteis. Para o efeito começou-se por preparar um xerogel de carbono com uma elevada área superficial.

Para se estudar o efeito da química superficial no processo de adsorção o xerogel de carbono foi submetido a uma oxidação em fase líquida com ácido nítrico (amostra com carácter ácido) e a um tratamento térmico para remoção dos grupos inicialmente presentes (amostra com carácter básico). As réplicas de carbono sujeitas a tratamentos equivalentes foram também objecto de estudo.

Determinaram-se as isotérmicas de equilíbrio de adsorção a diferentes pH para um corante reactivo (Rifafix Red 3BN, C.I. Reactive Red 241) e para um corante ácido (Erionyl Navy R, C.I. Acid Blue 113) nas diferentes amostras preparadas. Os resultados foram discutidos com base nas respectivas propriedades, tendo presentes as interacções corante - adsorvente.

## 2 Materiais e Métodos

Neste capítulo faz-se uma breve descrição dos materiais utilizados neste trabalho, bem como, dos procedimentos experimentais.

### 2.1 Preparação de materiais de carbono mesoporosos

#### 2.1.1 Xerogel de carbono

Adicionaram-se 40 mL de água destilada a 25 g de resorcinol num gobelé com agitação magnética. Depois da dissolução do resorcinol mediu-se o pH e juntaram-se umas gotas de NaOH 2 M até que o pH fosse próximo de 6.

Adicionaram-se 34 ml de formaldeído (Aldrich, 37 %) à mistura anterior sob agitação magnética, mediu-se o pH e juntaram-se umas gotas de solução de HCl 0,1 M para que o pH fosse 6,0.

A gelação foi realizada num banho de água a 85 °C durante 3 dias. O gel foi moído (Figura 7) e colocado na estufa por 4 dias (1º dia a 60 °C, 2º dia a 80 °C, 3º dia a 100°C e 4º dia a 120°C) [18].



**Figura 7** - Xerogel.

O gel seco foi carbonizado sob um fluxo de azoto ( $100 \text{ Ncm}^3 \text{ min}^{-1}$ ) a 800 °C num forno tubular. O programa de aquecimento inclui os seguintes passos sequenciais todos em fluxo de azoto: (1) rampa de  $2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  até uma temperatura de 150 °C a qual foi mantida durante 2 h; (2) rampa de  $2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  até uma temperatura de 400 °C a qual foi mantida durante 1 h; (3) rampa de  $2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  até uma temperatura de 600 °C a qual foi mantida durante 1 h; (4) rampa de  $2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  até uma temperatura de 800 °C a qual foi mantida durante 6 h; (5) arrefecimento até a temperatura ambiente. Na Figura 8 apresenta-se o xerogel de carbono obtido (amostra CX-O).



**Figura 8** - Xerogel de carbono.

### 2.1.2 Réplica de carbono via SBA-15

Este material de carbono mesoporoso foi sintetizado no âmbito de uma outra tese de mestrado, cujos trabalhos decorreram em simultâneo com os aqui apresentados [30].

A sílica SBA-15, usada como orientadora da estrutura do material, foi sintetizada adicionando a uma fonte de silício (TEOS) uma solução aquosa de HCl, contendo o surfactante Pluronic P123.

O carvão mesoporoso foi preparado promovendo a polimerização do álcool furfurílico no interior dos poros da sílica SBA-15, previamente sintetizada. O composto SBA-15/polímero foi carbonizado e a sílica removida com uma solução de HF [31]. O adsorvente assim preparado recebeu a designação JC-O.

### 2.1.3 Modificação química dos materiais

O estudo da influência da química superficial dos referidos materiais de carbono na adsorção de corantes têxteis foi um dos objectivos propostos neste trabalho. Para tal, partindo-se do xerogel de carbono original, preparam-se mais duas amostras com diferentes propriedades químicas superficiais. Pretendia-se obter xerogéis de carbono com diferentes níveis de acidez - basicidade, mas com propriedades texturais semelhantes. Tanto as condições do tratamento de oxidação em fase líquida, como as do tratamento térmico aplicado foram seleccionadas por se saber que não alteravam significativamente as propriedades texturais do carvão activado [28].

O tratamento de oxidação foi realizado num soxhlet de extracção de 250 mL no qual foram colocadas 18 g de xerogel de carbono. Ligou-se o soxhlet ao condensador

e ao balão contendo 400 mL de  $\text{HNO}_3$  5 M. O ácido foi aquecido até 140 °C e o sistema foi mantido em refluxo durante 6 h. No final do tratamento, o xerogel de carbono foi lavado com água destilada até pH neutro, obtendo-se a amostra CX- $\text{HNO}_3$ .

O tratamento térmico foi realizado no xerogel de carbono tratado com ácido nítrico. Colocaram-se cerca de 14 g de CX- $\text{HNO}_3$  num reactor tubular de sílica e promoveu-se o aquecimento da amostra até 900°C a uma velocidade de aquecimento de 10 °C/min sob um caudal de  $\text{N}_2$  de 50  $\text{Ncm}^3/\text{min}$  e mantida àquela temperatura durante 1 h (amostra CX-t).

A química superficial da réplica de carbono via SBA-15 também foi modificada recorrendo aos tratamentos acima mencionados [30].

Na Tabela 1 estão resumidos os tratamentos efectuados nos materiais mesoporosos utilizados neste trabalho e a respectiva nomenclatura.

**Tabela 1** - Tratamentos efectuados nos materiais de carbono mesoporosos.

| Amostra            | Material inicial   | Tratamento   |
|--------------------|--------------------|--|
| CX-O               |                    | Nenhum   |
| CX- $\text{HNO}_3$ | CX-O               | Oxidação com $\text{HNO}_3$ 5 M                          |
| CX-t               | CX- $\text{HNO}_3$ | Tratamento térmico sob um fluxo de $\text{N}_2$ a 900 °C |
| JC-O               |                    | Nenhum   |
| JC- $\text{HNO}_3$ | JC-O               | Oxidação com $\text{HNO}_3$ 5 M                          |
| JC-t               | JC- $\text{HNO}_3$ | Tratamento térmico sob um fluxo de $\text{N}_2$ a 900 °C |

## 2.2 Caracterização textural e estrutural

### 2.2.1 Adsorção de azoto a 77 K

A caracterização textural das amostras foi feita a partir das isotérmicas de equilíbrio de adsorção de  $\text{N}_2$  a 77 K. Estas foram determinadas num aparelho Quantachromn Instruments Nova 4200. Colocaram-se aproximadamente 100 mg de amostra num porta-amostras de vidro. A desgasificação da amostra foi feita a 350 °C durante 3 horas. Posteriormente, a célula que a contém é colocada num banho de azoto líquido e inicia-se a determinação da isotérmica.

Calculou-se o volume específico de microporos ( $V_{\text{micro}}$ ) e a área específica de mesoporos ( $S_{\text{meso}}$ ) pelo método t, usando uma isotérmica padrão pré-definida no

software do equipamento, a área específica pelo método de B.E.T. ( $S_{\text{BET}}$ ) e o diâmetro médio dos mesoporos pelo método BJH.

### 2.2.2 SEM

O xerogel de carbono original foi observado no Microscópio Electrónico de Varrimento com microanálise por raios X, JEOL JSM 35C / Noran Voyager do Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP).

## 2.3 Caracterização química

### 2.3.1 Dessorção a Temperatura Programada (TPD)

As análises de TPD foram realizadas numa instalação constituída por um micro-reactor de quartzo em forma de U, colocado dentro de um forno eléctrico. O controlo de temperatura é feito através de um termopar colocado no reactor.

O gás de arraste, hélio, é introduzido no sistema a um caudal de 25 cm<sup>3</sup>/min (medido à pressão e temperatura ambientes) usando um controlador mássico. O programa de temperaturas usado consistiu num aquecimento desde a temperatura ambiente até 1100 °C a uma velocidade de aquecimento de 5 °C/min.

As quantidades de CO e CO<sub>2</sub> resultantes da decomposição dos grupos superficiais das amostras foram monitorizadas através de um espectrómetro de massa Dymaxion Dycor Ametek. As massas monitorizadas para todas as amostras foram: 2 (H<sub>2</sub>), 18 (H<sub>2</sub>O), 28 (CO) e 44 (CO<sub>2</sub>). Para a amostra tratada com ácido nítrico também foi monitorizado o sinal 30, para se verificar se houve a decomposição de grupos azotados sob a forma de NO<sub>x</sub>.

### 2.3.2 Acidez e Basicidade totais

A basicidade dos materiais de carbono mesoporosos foi determinada juntando 0,2 g de cada amostra a 25 mL de HCl 0,025 M em matrizes fechados, posteriormente colocados em agitação durante 48 h à temperatura ambiente. No final a suspensão foi decantada e o HCl restante foi titulado com uma solução de NaOH 0,025 M.

A acidez total de cada amostra foi determinada seguindo um procedimento em tudo semelhante ao anterior, em que as amostras foram colocadas em contacto com uma solução de NaOH 0,025 M e uma solução de HCl 0,025 M foi usada como titulante [4].

### 2.3.3 Determinação do $\text{pH}_{\text{pzc}}$

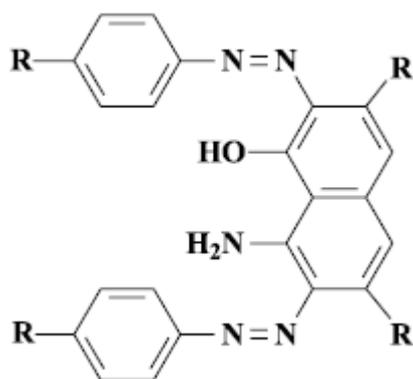
Para determinar o  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  das amostras colocaram-se 50 cm<sup>3</sup> de solução de NaCl 0,01 M em matrizes fechados e ajustou-se o pH para valores entre 2 e 12, por adição de solução de NaOH ou HCl 0,1 M. Seguidamente, adicionou-se a cada matraz 0,15 g da amostra a caracterizar. As suspensões foram mantidas em agitação, à temperatura ambiente, durante 48 h, ao fim das quais foi registado o pH final. O  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  é o ponto onde a curva  $\text{pH}_{\text{final}}$  vs  $\text{pH}_{\text{inicial}}$  intercepta a recta  $\text{pH}_{\text{final}} = \text{pH}_{\text{inicial}}$ . Em todas as determinações foram realizados ensaios em branco que serviram como controlo, sendo o  $\text{pH}_{\text{inicial}}$  a considerar para traçar a curva o correspondente ao  $\text{pH}_{\text{final}}$  do ensaio em branco [4].

## 2.4 Ensaios de adsorção

### 2.4.1 Corantes seleccionados

Os efluentes têxteis caracterizam-se por serem altamente corados, devido à presença de corantes que não se fixam na fibra durante o processo de tingimento.

A molécula de corante utilizada no tingimento da fibra têxtil pode ser dividida em duas partes principais, o grupo cromóforo e a estrutura responsável pela fixação à fibra. Existem vários grupos cromóforos utilizados actualmente na síntese de corantes. No entanto, o grupo mais representativo e largamente utilizado pertence à família dos azocorantes (Figura 9), que se caracterizam por apresentarem um ou mais grupos -N=N- ligados a sistemas aromáticos. Os azocorantes representam cerca de 60% dos corantes actualmente utilizados no mundo, sendo extensivamente utilizados no tingimento de fibras têxteis [32].



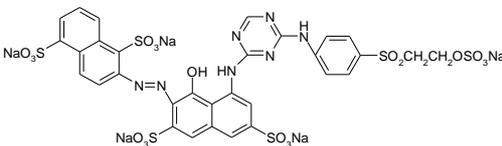
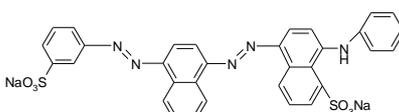
**Figura 9** - Exemplo de uma estrutura química característica de um azocorante [32].

A outra parte da molécula do corante, ligada ao grupo cromóforo, é responsável pela fixação do corante à fibra. Existem actualmente várias classes de corantes classificados segundo a sua fixação, como por exemplo ácidos, directos, básicos, sulforosos e reactivos, sendo estes últimos os mais utilizados a nível mundial.

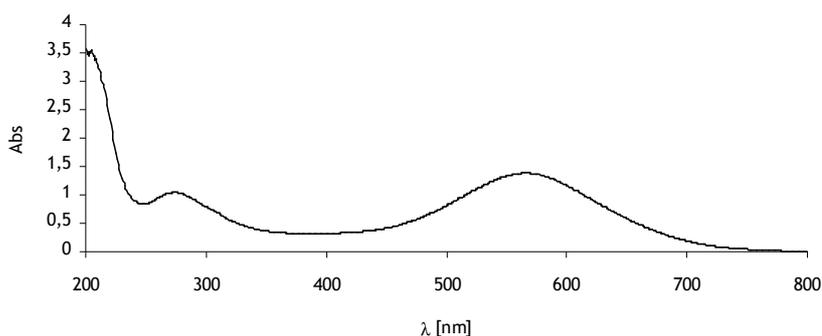
Os corantes reactivos são assim chamados devido a sua capacidade de formarem ligações covalentes com a fibra.

Na Tabela 2 apresentam-se os corantes seleccionados para este estudo e algumas das suas características.

**Tabela 2** - Corantes seleccionados e respectivas características [3].

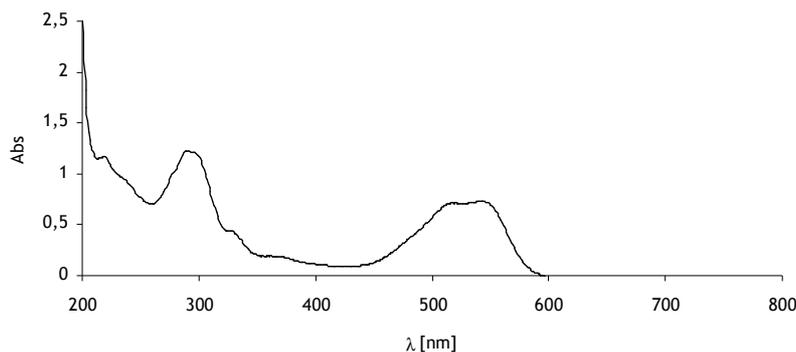
| Classe   | Nome comercial  | Nome genérico         | Classe química | $\lambda_{\max}$ [nm] |
|----------|---|-----------------------|----------------|-----------------------|
|          | <b>Rifafix Red 3BN</b>  |                       |                |                       |
| Reactivo |  | C.I. Reactive Red 241 | Monoazo        | 542                   |
|          | <b>Erionyl Navy R</b>   |                       |                |                       |
| Ácido    |  | C.I. Acid Blue 113    | Diazo          | 565                   |

O corante *Erionyl Navy R* apresenta uma cor arroxeada em solução aquosa. Quimicamente, este corante é classificado como corante diazo por apresentar na sua fórmula de estrutura dois grupos N=N. Quanto à sua classificação no Colour Index, ele está catalogado como corante ácido e é utilizado essencialmente no tingimento de lã e fibras de nylon. Em solução, apresenta carácter aniónico que lhe é conferido pelos grupos sulfónicos  $\text{SO}_3^-$ . A ligação deste corante à fibra é do tipo iónico [33]. No seu espectro de UV/Vis (Figura 10) são visíveis duas bandas de absorção máxima. A absorção máxima na região do visível ocorre aos 565 nm, comprimento de onda ao qual se fizeram as medições para quantificar o grau de descoloração.



**Figura 10** - Espectro de absorção de UV/Vis do corante ácido *Erionyl Navy R* (C=40 mg/L).

O corante *Rifafix Red 3BN* apresenta uma coloração vermelha quando em solução. Este corante pertence à classe dos corantes reactivos e é largamente utilizado no tingimento de fibras celulósicas (algodão). Este corante pertence à família dos corantes monoazo porque apresenta na sua estrutura uma ligação do tipo N=N. Em solução, este corante tem carácter aniónico que lhe é conferido pelos grupos sulfónicos  $\text{SO}_3^-$ . Os corantes reactivos reagem quimicamente com a fibra formando ligações covalentes [33]. O espectro de UV/Vis deste corante (Figura 11) apresenta duas bandas de forte absorção, observando-se que o máximo de absorção na região do visível ocorre aos 542 nm. As concentrações nas soluções foram medidas a este comprimento de onda.



**Figura 11** - Espectro de absorção de UV/Vis do corante reactivo Rifafix Red 3BN (C=40 mg/L).

#### 2.4.2 Ensaio cinéticos

De modo a avaliar o tempo necessário para se atingir o equilíbrio determinaram-se as cinéticas de adsorção do corante reactivo nos diferentes materiais, tendo-se realizado ensaios a pH 12 para uma concentração inicial de 400 mg/L.

Para se obter cada curva cinética, colocaram-se em contacto diversas porções de 50 mg de amostra ( $d_p < 50 \mu\text{m}$ ) com 50 mL de solução de corante em matrizes fechados. Os matrizes foram colocados em agitação a 25 °C. Ao fim de tempos pré-determinados, os matrizes foram sucessivamente removidos, o líquido foi separado por centrifugação e a concentração de corante restante na solução foi determinada no espectrofotómetro de absorção de UV/Vis Jasco V-560.

Em termos qualitativos, o comportamento observado para os diferentes materiais foi semelhante.

Os ensaios cinéticos realizados permitiram definir um tempo igual a 7 dias como suficiente para se atingir o equilíbrio.

#### 2.4.3 Determinação das isotérmicas de equilíbrio de adsorção

As isotérmicas de equilíbrio de adsorção dos corantes nos diferentes materiais de carbono mesoporosos foram obtidas da seguinte forma: 50 mL de solução de corante, de concentração entre 50 e 600 mg/L, foram postos em contacto com 50 mg de material adsorvente finamente moído ( $d_p < 50 \mu\text{m}$ ) em matrizes fechados de 100 mL. Os matrizes foram envolvidos em papel de alumínio, para evitar a degradação

do corante por acção da luz, e colocados num shaker, á temperatura ambiente, até ser atingido o equilíbrio (7 dias).

Ao final do tempo de equilíbrio, as suspensões foram centrifugadas e os líquidos eventualmente, diluídos. A concentração de corante em solução foi determinada por espectrofotometria de absorção de UV/Vis.

As concentrações de corante na fase sólida correspondentes ao equilíbrio  $q_e$  (mg/g) foram calculadas por diferença através de,

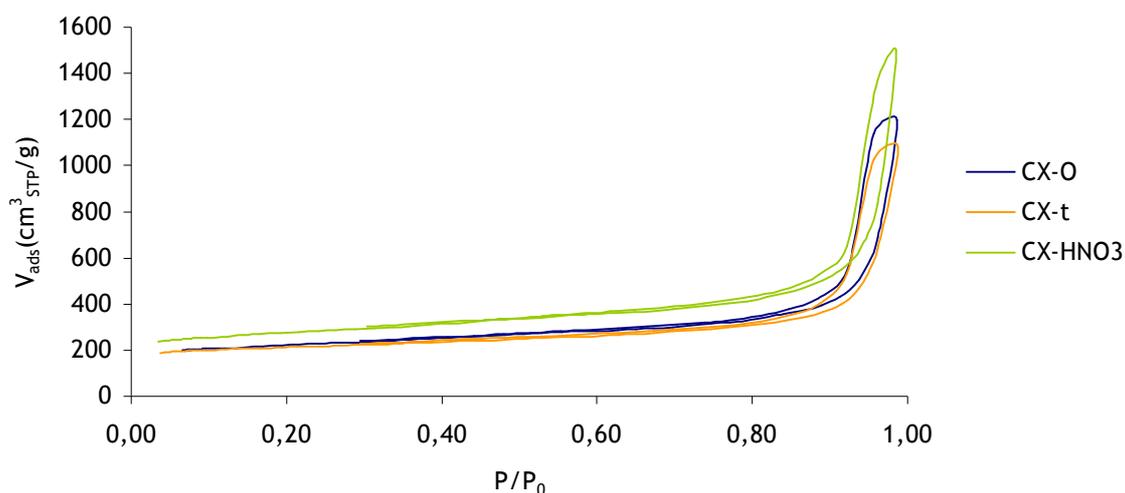
$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}$$

onde  $C_0$  e  $C_e$  são as concentrações de corante na solução (em mg/L), respectivamente no início e no equilíbrio,  $V$  é o volume da solução aquosa e  $m$  é a massa de adsorvente.

## 3 Resultados e Discussão

### 3.1 Caracterização dos xerogéis de carbono

As isotérmicas de adsorção - dessorção de  $N_2$  a 77 K nos três xerogéis de carbono são apresentadas na Figura 12.



**Figura 12** - Isotérmicas de adsorção - dessorção de  $N_2$  para as várias amostras de xerogel de carbono.

As isotérmicas são similares e são tipo IV com um ciclo de histerese tipo H1. Este tipo de isotérmicas apresentam um patamar a pressões relativas altas e indicam a ocorrência de condensação capilar. O patamar corresponde ao enchimento de todos os poros com adsorvido no estado líquido. O modelo geométrico conveniente para os mesoporos é o de cilindros abertos nas duas extremidades. O ciclo de histerese definido a pressões relativas elevadas ( $P/P_0 > 0,9$ ) indica que os mesoporos têm grandes dimensões [34].

Da análise das isotérmicas de adsorção - dessorção de  $N_2$  a 77 K, foi calculado o volume específico de microporos ( $V_{\text{micro}}$ ) e a área específica de mesoporos ( $S_{\text{meso}}$ ) pelo método t, a área específica pelo método de B.E.T. ( $S_{\text{BET}}$ ) e o diâmetro médio dos mesoporos pelo método BJH. Os resultados obtidos estão na Tabela 3.

Tabela 3 - Propriedades texturais dos xerogéis de carbono.

| Amostra             | $S_{\text{BET}}$ [ $\text{m}^2/\text{g}$ ] | $S_{\text{meso}}$ [ $\text{m}^2/\text{g}$ ] | $v_{\text{poros}}$ [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ] | $d_{\text{meso}}$ [nm] |
|---------------------|--|---|---|------------------------|
| CX-O                | 809  | 329   | 0,20  | 37                     |
| CX-HNO <sub>3</sub> | 1007                                       | 439   | 0,24  | 37                     |
| CX-t                | 790  | 252   | 0,22  | 36                     |

Ao contrário do que se esperava, os tratamentos realizados modificaram as propriedades texturais dos xerogéis de carbono. Verifica-se uma diminuição da área de mesoporos na amostra CX-t comparativamente com o xerogel de carbono original. Por outro lado, há um aumento da área de mesoporos na amostra oxidada com ácido nítrico relativamente à amostra que lhe deu origem. Quanto ao volume de microporos verifica-se que não há alterações significativas.

A Figura 13 é uma imagem de SEM do xerogel de carbono original. Outras imagens são apresentadas no Anexo A.

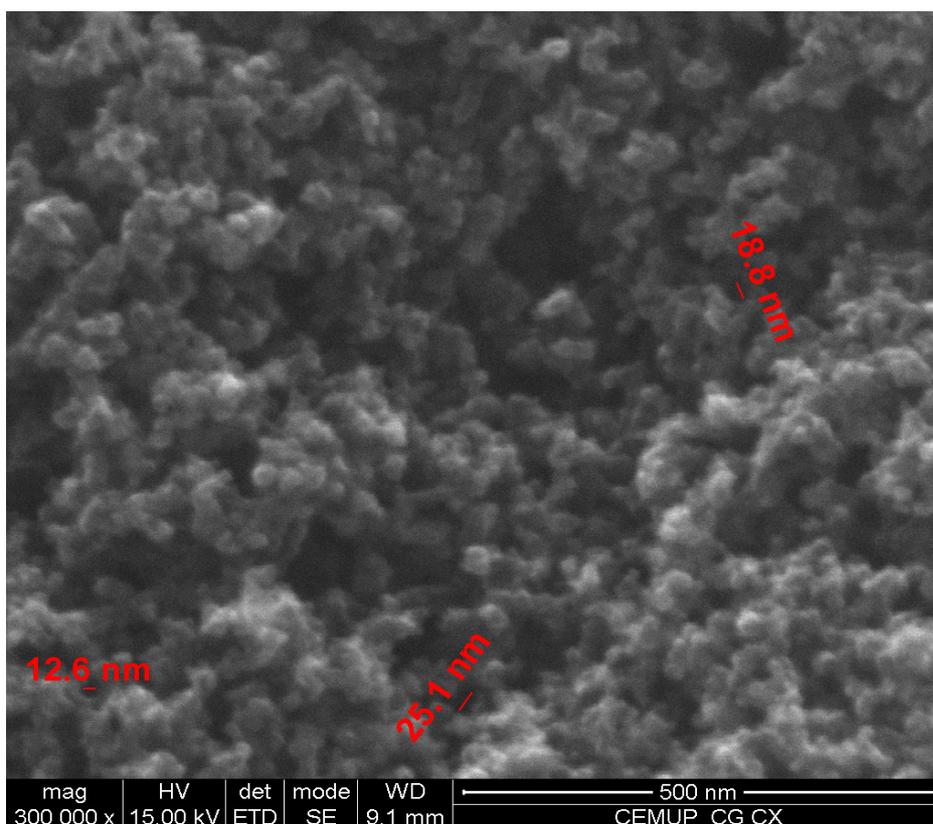
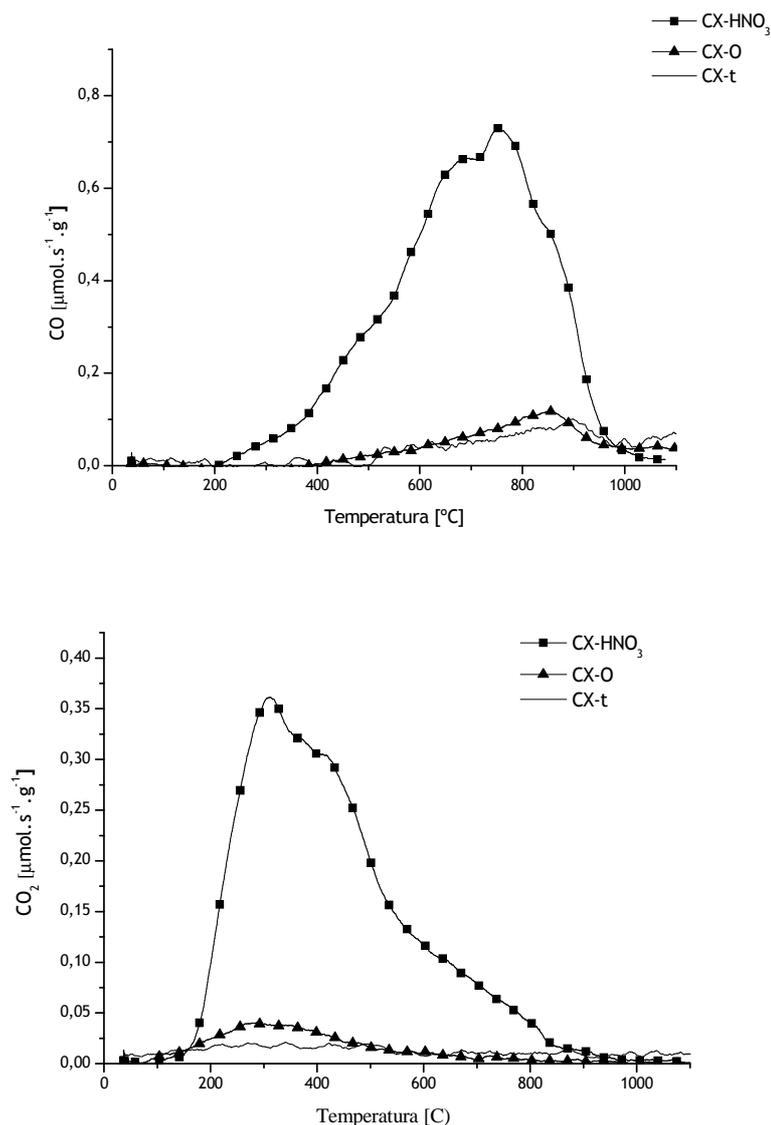


Figura 13 - Imagem de SEM do xerogel de carbono original.

Os poros do xerogel de carbono são no geral demasiado pequenos para serem claramente visíveis por esta técnica. No entanto, são visíveis na microfotografia poros com dimensões próximas do valor médio estimado.

A natureza e a quantidade de grupos funcionais introduzidos pelo tratamento de oxidação ou removidos pelo tratamento térmico podem ser determinadas por ensaios de dessorção a temperatura programada (TPD). Os materiais de carbono mesoporosos são aquecidos gradualmente em atmosfera inerte e os grupos oxigenados presentes na sua superfície, decompõem-se, libertando CO e/ou CO<sub>2</sub> a diferentes temperaturas [28].

Na Figura 14 estão representados os espectros de CO e CO<sub>2</sub> obtidos por TPD para os diferentes xerogéis de carbono.



**Figura 14** - Espectros de dessorção a temperatura programada dos xerogéis de carbono.

A análise dos resultados do TPD fornece informação relativamente às alterações no que diz respeito aos grupos contendo oxigénio na superfície dos materiais. O tratamento com HNO<sub>3</sub> produz sobretudo ácidos carboxílicos (CO<sub>2</sub> libertado à T <400 $^{\circ}\text{C}$ ), mas também anidridos carboxílicos (CO e CO<sub>2</sub> libertados à volta dos 550  $^{\circ}\text{C}$ ), lactonas (CO<sub>2</sub> libertado à volta dos 650  $^{\circ}\text{C}$ ), fenóis (CO libertado à volta dos 700  $^{\circ}\text{C}$ ) e carbonilos/quinonas (CO libertado à volta dos 850  $^{\circ}\text{C}$ ). Estes resultados indicam que a amostra CX-HNO<sub>3</sub> é ácida, pois a maioria dos grupos anteriores tem carácter ácido. O tratamento térmico remove quase completamente os grupos que libertam CO<sub>2</sub> (ácidos carboxílicos, anidridos carboxílicos e lactonas) ficando apenas na superfície dos

carvões uma pequena quantidade de grupos que libertam CO a altas temperaturas, os quais têm um carácter básico [28].

Na Tabela 4 encontram-se as quantidades de CO e CO<sub>2</sub> libertadas, obtidas pela integração dos espectros de TPD.

**Tabela 4** - Quantidades de CO e CO<sub>2</sub> libertadas pelos vários xerogéis de carbono.

| Amostra             | CO [ $\mu\text{mol/g}$ ] | CO <sub>2</sub> [ $\mu\text{mol/g}$ ] | CO/CO <sub>2</sub> |
|---------------------|--------------------------|---------------------------------------|--------------------|
| CX-O                | 330                      | 149                                   | 2,2                |
| CX-HNO <sub>3</sub> | 3189                     | 1340                                  | 2,4                |
| CX-t                | 289                      | 166                                   | 1,7                |

A razão CO/CO<sub>2</sub> aumenta depois da oxidação em fase líquida e diminui depois do tratamento térmico.

O carácter ácido - básico dos xerogéis de carbono foi também avaliado pela determinação da acidez e da basicidade totais das amostras e do ponto de carga nula (pH<sub>pzc</sub>). Os resultados obtidos estão na Tabela 5. No Anexo B mostram-se as curvas experimentais que conduziram aos valores de pH<sub>pzc</sub> apresentados.

**Tabela 5** - Acidez e basicidade totais e pH<sub>pzc</sub> dos xerogéis de carbono.

| Amostra             | Acidez [ $\mu\text{eq/g}$ ] | Basicidade [ $\mu\text{eq/g}$ ] | pH <sub>pzc</sub> |
|---------------------|-----------------------------|---------------------------------|-------------------|
| CX-O                | 584                         | 408                             | 7,8               |
| CX-HNO <sub>3</sub> | 1584                        | 136                             | 3,1               |
| CX-t                | 396                         | 476                             | 8,7               |

É notório um aumento da acidez e uma diminuição da basicidade na amostra CX-HNO<sub>3</sub> relativamente à original. Esse aumento é devido à introdução de grupos ácidos, nomeadamente ácidos carboxílicos, durante a oxidação em fase líquida com ácido nítrico. Esse aumento de acidez é corroborado pela diminuição significativa do pH<sub>pzc</sub>.

Por outro lado, como já foi discutido anteriormente, a amostra CX-t tem um carácter básico (baixa acidez, alta basicidade e pH<sub>pzc</sub> elevado).

Considerando os resultados obtidos pelas diferentes técnicas, é claro que a amostra CX-HNO<sub>3</sub> tem um carácter bastante ácido, enquanto a amostra CX-t tem

propriedades fortemente básicas e a amostra CX-O tem um carácter moderadamente básico.

### 3.2 Caracterização das réplicas de carbono obtidas via SBA-15

Os parâmetros texturais obtidos para as réplicas de carbono via SBA-15 estão na Tabela 6 [30].

**Tabela 6** - Propriedades texturais das réplicas de carbono obtidas via SBA-15 [30].

| Amostra             | $S_{\text{BET}}$ [ $\text{m}^2/\text{g}$ ] | $S_{\text{meso}}$ [ $\text{m}^2/\text{g}$ ] | $v_{\mu\text{poros}}$ [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ] | $d_{\text{meso}}$ [nm] |
|---------------------|--|---|--|------------------------|
| JC-O                | 1120                                       | 819   | 0,13   | 3,5                    |
| JC-HNO <sub>3</sub> | 1022                                       | 747   | 0,12   | 3,2                    |
| JC-t                | 740  | 446   | 0,13   | 3,7                    |

Ocorreram mudanças significativas nas propriedades texturais das réplicas de carbono via SBA-15. Em particular, a área de mesoporos da amostra tratada termicamente diminuiu muito em relação à amostra original; esta diminuição poderá dever-se a um colapso da estrutura porosa.

Na Tabela 7 encontram-se as quantidades de CO e CO<sub>2</sub> obtidas pela integração dos espectros de TPD das réplicas de carbono via SBA-15 [30].

**Tabela 7** - Quantidades de CO e CO<sub>2</sub> libertadas pelas réplicas de carbono via SBA-15 [30].

| Amostra             | CO [ $\mu\text{mol/g}$ ] | CO <sub>2</sub> [ $\mu\text{mol/g}$ ] | CO/CO <sub>2</sub> |
|---------------------|--------------------------|---------------------------------------|--------------------|
| JC-O                | 951                      | 502                                   | 1,9                |
| JC-HNO <sub>3</sub> | 5361                     | 928                                   | 5,8                |
| JC-t                | 46                       | 50                                    | 0,9                |

A amostra oxidada com ácido nítrico apresenta a razão CO/CO<sub>2</sub> mais elevada.

Na Tabela 8 apresentam-se os valores da acidez e da basicidade totais das réplicas de carbono via SBA-15 e do ponto de carga nula ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) [30].

**Tabela 8** - Acidez e basicidade totais e  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  das réplicas de carbono via SBA-15 [30].

| Amostra             | Acidez [ $\mu\text{eq/g}$ ] | Basicidade [ $\mu\text{eq/g}$ ] | $\text{pH}_{\text{pzc}}$ |
|---------------------|-----------------------------|---------------------------------|--------------------------|
| JC-O                | 459                         | 1563                            | 3,5                      |
| JC-HNO <sub>3</sub> | 709                         | 816                             | 3,0                      |
| JC-t                | 334                         | 1699                            | 6,5                      |

Muito provavelmente, a amostra original é ácida, porque a remoção do *template* (SBA-15) é feita com uma solução de HF. A amostra tratada termicamente é a menos ácida ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$  de 6,5).

### 3.3 Ensaios Cinéticos

As cinéticas de adsorção do corante reactivo nos diferentes materiais, foram realizadas a pH 12 e para uma concentração inicial de 400 mg/L, com o principal objectivo de estimar o tempo necessário a atingir-se o equilíbrio. A título de exemplo, apresentam-se na Figura 15 os resultados obtidos para a amostra CX-HNO<sub>3</sub>. As cinéticas de adsorção para o CX-O e para o CX-t encontram-se no Anexo C.

Diversos modelos mencionados na literatura procuram descrever as curvas cinéticas de adsorção. O melhor modelo encontrado foi um modelo de segunda ordem, que corresponde à equação diferencial [1]:

$$\frac{dq}{dt} = k(q_e - q)^2 \quad (1)$$

onde  $q$  (mg/g) representa a concentração de corante na fase sólida,  $q_e$  é o valor correspondente em equilíbrio,  $t$  é o tempo de contacto e  $k$  é a constante cinética. Depois da integração e considerando que  $q = 0$  para  $t = 0$  (condição inicial) a equação obtida é a seguinte:

$$q = \frac{kq_e^2 t}{1 + kq_e t} \quad (2)$$

A equação (2) pode ser escrita na forma linear:

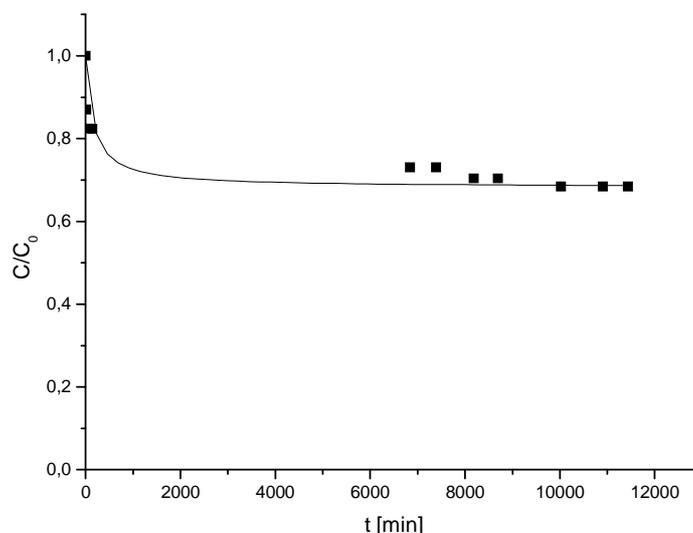
$$\frac{t}{q} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3)$$

Tem-se em consideração que:

$$q = \frac{(C_0 - C)V}{m} \quad (4)$$

onde  $C$  (mg/L) é a concentração de corante na solução,  $C_0$  é a concentração na solução inicial,  $V$  representa o volume da solução aquosa, e  $m$  é a massa de adsorvente.

As curvas apresentadas na Figura 15 e no Anexo C referem-se a este modelo cinético.



**Figura 15** - Cinética de adsorção do corante reactivo na amostra CX-HNO<sub>3</sub> a pH 12 (C<sub>0</sub>=400 mg/L).

Observando a Figura 15, verifica-se que existe um decréscimo significativo da concentração do corante nas primeiras horas, seguindo-se de um período longo em que a remoção do corante progride gradualmente até se estabelecer o equilíbrio. Observa-se que ao fim de 7 dias o sistema está em equilíbrio, pelo que este período de tempo foi definido para a determinação de todas as isotérmicas de equilíbrio de adsorção.

Os parâmetros do modelo mencionado estão apresentados na Tabela 9.

**Tabela 9** - Parâmetros do modelo cinético de 2ª ordem para a adsorção do corante reactivo nos xerogéis de carbono.

| Amostra             | pH | C <sub>0</sub> [mg/L] | q <sub>e</sub> [mg.g <sup>-1</sup> ] | 10 <sup>4</sup> × k [g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ] |
|---------------------|----|-----------------------|--------------------------------------|--|
| CX-HNO <sub>3</sub> | 12 | 400                   | 127                                  | 0,5  |
| CX-O                | 12 | 400                   | 185                                  | 0,8  |
| CX-t                | 12 | 400                   | 204                                  | 0,3  |

### 3.4 Isotérmicas de equilíbrio de adsorção do corante reactivo nos xerogéis de carbono

Foram determinadas as isotérmicas de equilíbrio de adsorção do corante reactivo nos diferentes xerogéis de carbono a pH 2, 7 e 12 e a 25 °C. Essas isotérmicas são apresentadas na Figura 16.

As isotérmicas de equilíbrio de adsorção foram analisadas, usando os modelos de Langmuir e de Freundlich. O primeiro modelo conduz a melhores ajustes em termos globais, pelo que apenas se apresentam aqui os resultados obtidos correspondentes. O modelo de Langmuir é descrito por:

$$q_e = q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

onde as variáveis  $C_e$  e  $q_e$  são as concentrações de adsorvido no equilíbrio respectivamente na fase líquida e na fase sólida,  $q_m$  é a capacidade máxima de adsorção e  $K_L$  é uma constante. A equação (5) pode ser linearizada, conduzindo a:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (6)$$

O modelo foi ajustado aos dados experimentais usando a equação na forma não-linear, porque a regressão linear conduz a uma estimativa mais grosseira do parâmetro  $K_L$  (erros mais elevados) para algumas das curvas, provavelmente devido à maioria dos pontos estarem no patamar. As curvas representadas na Figura 16 correspondem aos parâmetros calculados desta forma, que se apresentam na Tabela 10.

Analisando a Figura 16 e a Tabela 10, observam-se diferenças significativas nas capacidades máximas de adsorção dos xerogéis de carbono considerados. A variação de pH origina também desempenhos diferentes para a mesma amostra.

**Tabela 10** - Parâmetros do modelo de Langmuir para a adsorção do corante reactivo nos xerogéis de carbono.

| Amostra             | pH 2  |                                | pH 7  |                                | pH 12   |                                |
|---------------------|---|--------------------------------|---|--------------------------------|---|--------------------------------|
|                     | $10^{-2} \times q_m$<br>[mg.g <sup>-1</sup> ] | $K_L$<br>[L.mg <sup>-1</sup> ] | $10^{-2} \times q_m$<br>[mg.g <sup>-1</sup> ] | $K_L$<br>[L.mg <sup>-1</sup> ] | $10^{-2} \times q_m$<br>[mg.g <sup>-1</sup> ] | $K_L$<br>[L.mg <sup>-1</sup> ] |
| CX-O                | 1,79±0,15                                     | 0,05±0,02                      | 1,47±0,09                                     | 0,04±0,01                      | 1,14±0,12                                     | 0,14±0,08                      |
| CX-HNO <sub>3</sub> | 1,02±0,06                                     | 0,15±0,05                      | 0,92±0,05                                     | 0,03±0,01                      | 0,71±0,06                                     | 0,03±0,01                      |
| CX-t                | 2,24±0,04                                     | 0,23±0,02                      | 2,14±0,14                                     | 0,02±0,01                      | 1,58±0,02                                     | 0,13±0,01                      |

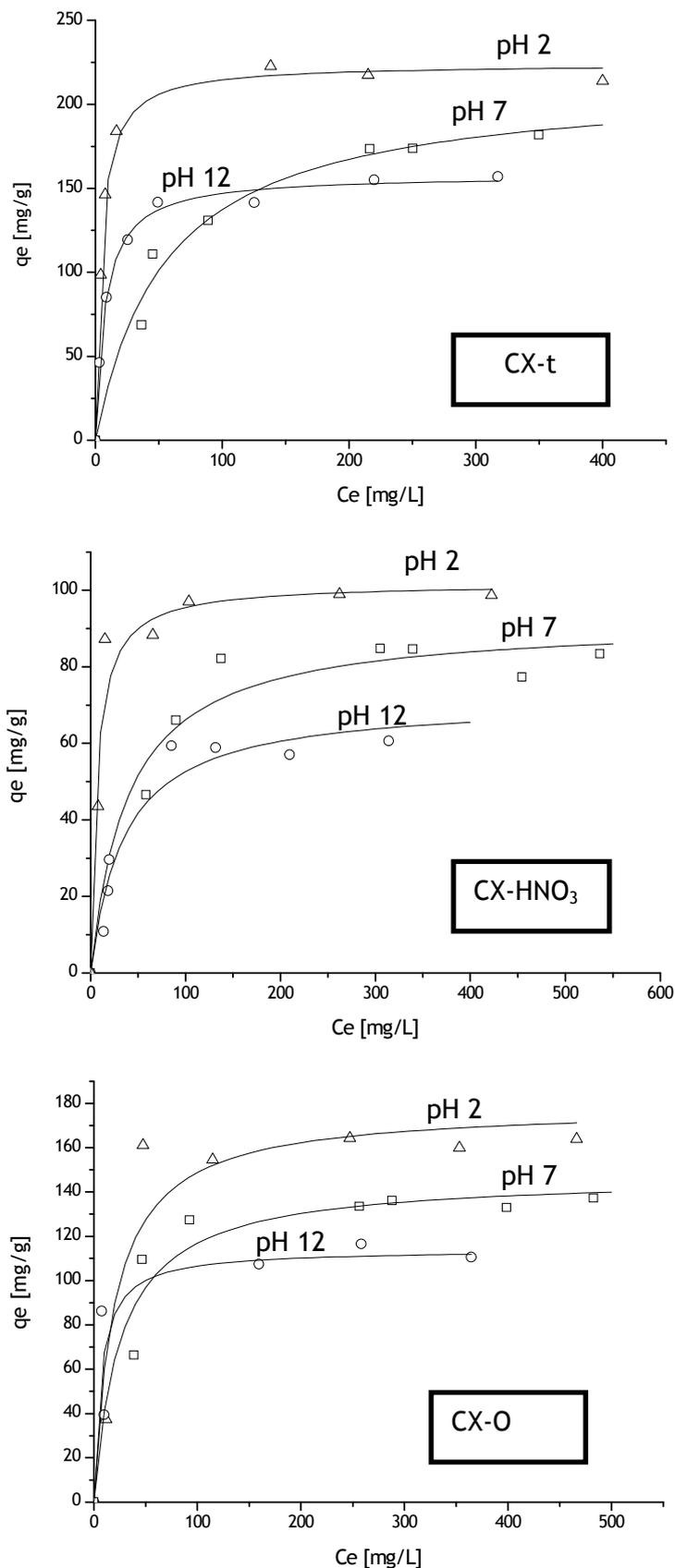
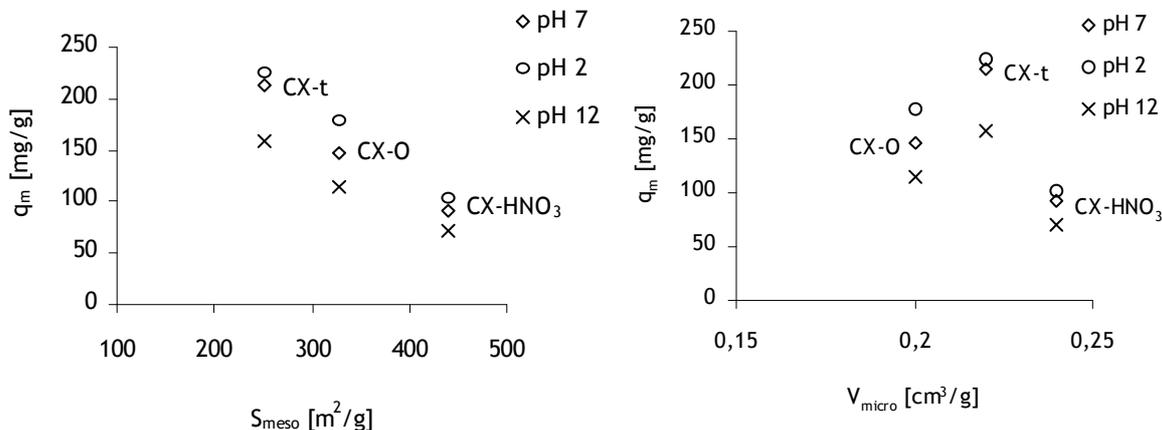


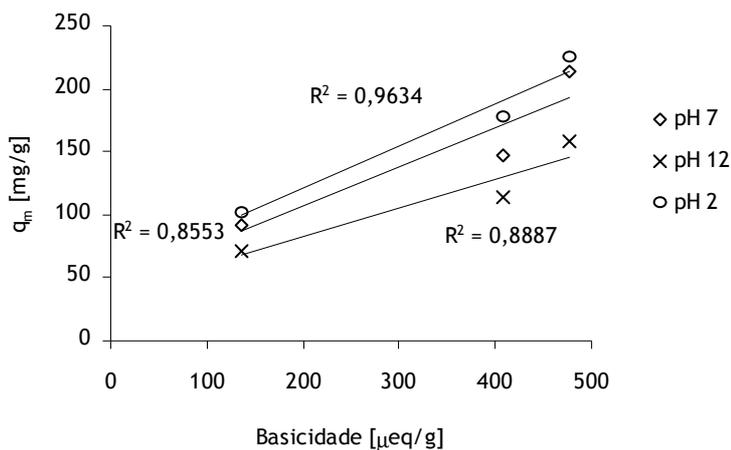
Figura 16 - Isotérmicas de equilíbrio de adsorção do corante reactivo a 25 °C nos xerogéis de carbono.

Observando a Figura 17, verifica-se que não existe nenhuma correlação entre a área de mesoporos e a capacidade máxima de adsorção, porque a capacidade máxima de adsorção aumenta com a diminuição da área de mesoporos; situação similar acontece com o volume de microporos. Então, as diferenças observadas nas capacidades de adsorção dos xerogéis de carbono para o corante reactivo deverão ser explicadas pelas suas diferentes características químicas.



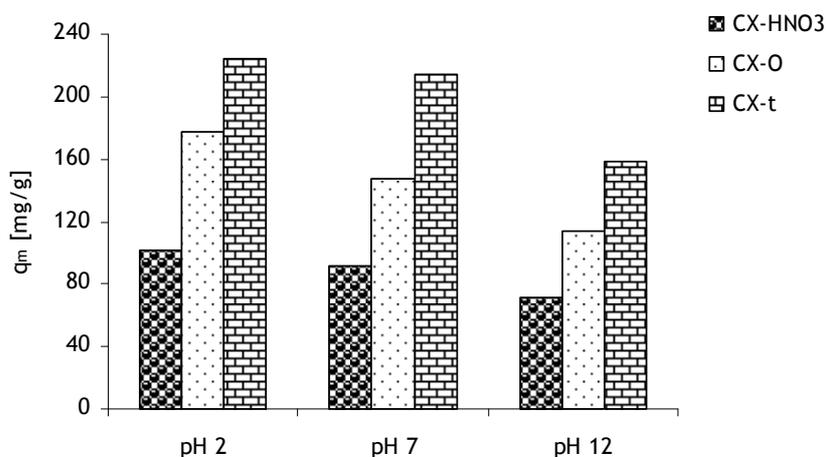
**Figura 17** - Capacidade máxima de adsorção para o corante reactivo vs.  $V_{micro}$  ou  $S_{meso}$  das amostras de xerogel de carbono.

Por outro lado, existem correlações fortes entre a basicidade dos xerogéis de carbono e a capacidade máxima de adsorção para todos os pH estudados, como se pode observar na Figura 18.



**Figura 18** - Correlação entre a basicidade dos xerogéis de carbono e a capacidade máxima de adsorção do corante reactivo.

Analisando a Figura 19 verifica-se que a capacidade máxima de adsorção varia da seguinte forma,  $CX-t > CX-O > CX-HNO_3$  independentemente do valor do pH.



**Figura 19** - Capacidade máxima de adsorção do corante reactivo em função do pH nos vários xerogéis de carbono.

O xerogel de carbono tratado termicamente apresenta o melhor desempenho na adsorção do corante reactivo, para o que é importante, como se discutirá a seguir, o facto desta amostra não ter praticamente grupos oxigenados à superfície (Figura 14), sendo a mais básica das três consideradas neste estudo. Por outro lado, a amostra com menor capacidade de adsorção é a que tem muitos grupos oxigenados na superfície. Isto indica que um mecanismo importante no processo de adsorção envolve forças dispersivas resultantes das interacções entre os electrões  $\pi$  deslocalizados nos planos basais à superfície do material de carbono e os electrões livres presentes nos anéis aromáticos e nas ligações múltiplas das moléculas do corante. Alguns dos grupos oxigenados existentes à superfície da amostra  $CX-HNO_3$  são atractores de electrões, impedindo-os de interagir com as moléculas do corante. Por isso, a amostra ácida apresenta uma menor capacidade de adsorção [1]. Simultaneamente, é possível que esses grupos oxigenados, como são volumosos, impeçam a entrada da molécula do corante em alguns dos poros, diminuindo também deste modo as quantidades adsorvidas [2].

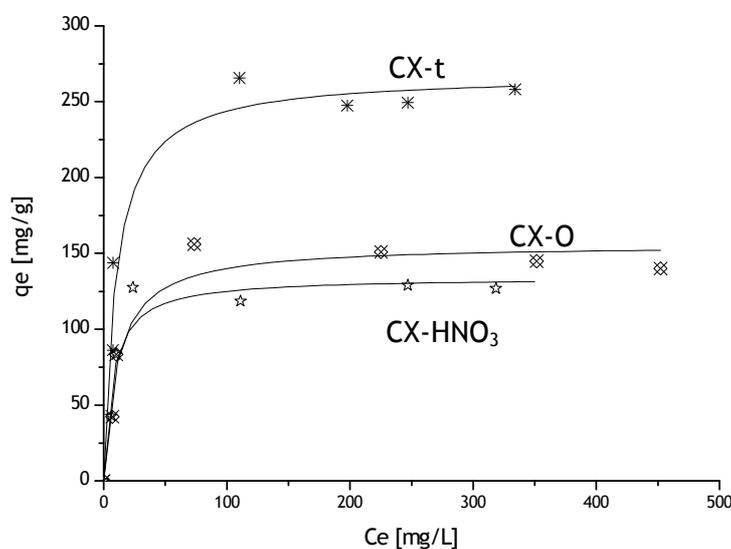
Independentemente da amostra considerada, a capacidade máxima de adsorção aumenta na sequência  $pH\ 12 < pH\ 7 < pH\ 2$ . Este resultado mostra que um mecanismo que envolve interacções electrostáticas tem também que ser considerado [1,4].

Como foi explicado na secção 1.4, para valores de pH da solução superiores ao  $pH_{pzc}$ , a superfície dos materiais de carbono está carregada negativamente favorecendo a adsorção de espécies catiónicas por um mecanismo de natureza

electrostática, enquanto para valores de pH da solução inferiores ao  $pH_{pzc}$  dos materiais de carbono a superfície está carregada positivamente, favorecendo a adsorção de espécies aniônicas, que é o caso do corante reactivo em discussão. As amostras CX-O ( $pH_{pzc} = 7,8$ ) e CX-t ( $pH_{pzc} = 8,7$ ) a pH 2 e a pH 7 têm as suas superfícies carregadas positivamente, enquanto a pH 12 se encontram carregadas negativamente. Os resultados apresentados na Figura 16 estão assim de acordo com o esperado, ou seja, a pH 2 e a pH 7 as capacidades máxima de adsorção são bastante superiores à obtida a pH 12, pois neste último caso existem forças de repulsão electrostática entre o corante aniónico e a superfície do carvão. A superfície do xerogel de carbono oxidado com ácido nítrico ( $pH_{pzc} = 3,1$ ) só está carregada positivamente a pH 2. Logo, é também nestas condições que ela apresenta o melhor desempenho.

### 3.5 Isotérmicas de equilíbrio de adsorção do corante ácido nos xerogéis de carbono

As isotérmicas de equilíbrio de adsorção do corante ácido nos diferentes xerogéis de carbono a pH 7 e a 25 °C são apresentadas na Figura 20.



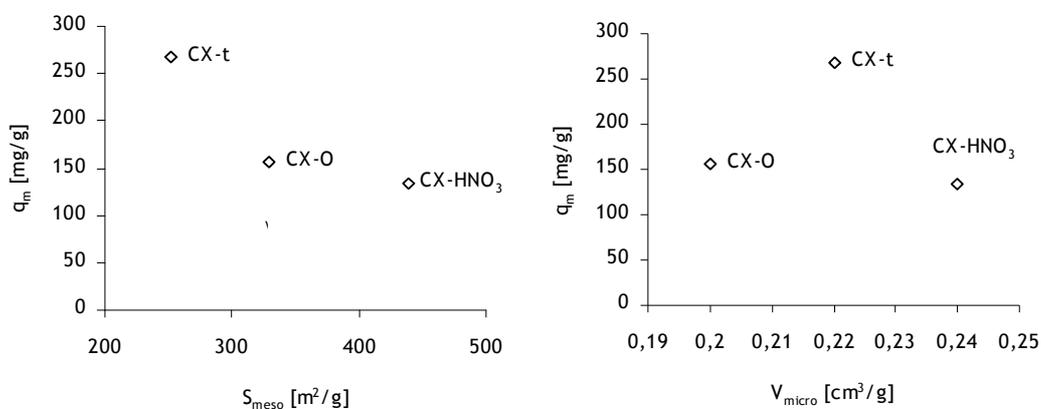
**Figura 20** - Isotérmicas de equilíbrio de adsorção do corante ácido a 25 °C e a pH 7 nos diferentes xerogéis de carbono.

Os parâmetros do modelo de Langmuir são mostrados na Tabela 11.

**Tabela 11** - Parâmetros do modelo de Langmuir para a adsorção do corante ácido nos xerogéis de carbono a pH 7.

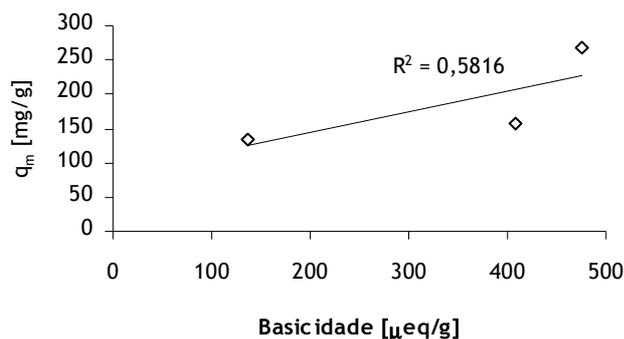
| Amostra             | pH 7                                       |                             |
|---------------------|--|-----------------------------|
|                     | $10^{-2} \times q_m$ [mg.g <sup>-1</sup> ] | $K_L$ [L.mg <sup>-1</sup> ] |
| CX-O                | 1,56±0,09                                  | 0,10±0,03                   |
| CX-HNO <sub>3</sub> | 1,34±0,08                                  | 0,14±0,05                   |
| CX-t                | 2,68±0,12                                  | 0,09±0,03                   |

Analisando a Figura 21, pode-se concluir que as propriedades texturais não têm uma influência determinante na capacidade máxima de adsorção. Pelo contrário,  $q_m$  diminui quando aumenta a área de mesoporos.



**Figura 21** - Capacidade máxima de adsorção a pH 7 para o corante ácido vs.  $V_{micro}$  ou  $S_{meso}$  das amostras de xerogel de carbono.

Como já acontecia no caso do corante reactivo, também para o corante ácido existe uma correlação significativa entre a basicidade e a capacidade máxima de adsorção, como se pode observar na Figura 22.



**Figura 22** - Correlação entre a basicidade das amostras do xerogel de carbono e a capacidade máxima de adsorção do corante ácido.

A remoção do corante ácido varia segundo a mesma ordem do corante reactivo: CX-t > CX-O > CX-HNO<sub>3</sub>. Tal como aconteceu em menor grau com o corante reactivo a pH 7, também com o corante ácido (que é igualmente aniónico) o maior aumento de capacidade máxima de adsorção ocorre quando se comparam as amostras CX-O e CX-t. Como o  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  deste último é bastante superior ao pH da solução, tanto as atracções do tipo dispersivas como as atracções electrostáticas são conjuntamente importantes neste caso.

### 3.6 Isotérmicas de equilíbrio de adsorção do corante reactivo nas réplicas de carbono

As isotérmicas de equilíbrio de adsorção do corante reactivo nas réplicas de carbono via SBA-15 a pH 2, 7 e 12 estão apresentadas na Figura 23.

Os parâmetros associados ao modelo de Langmuir determinados por ajuste não-linear, estão listados na Tabela 12.

**Tabela 12** - Parâmetros do modelo de Langmuir para a adsorção do corante reactivo nas réplicas de carbono via SBA-15.

| Amostra             | pH 2  |                             | pH 7  |                             | PH 12   |                             |
|---------------------|---|-----------------------------|---|-----------------------------|---|-----------------------------|
|                     | $10^{-2} \times q_m$<br>[mg.g <sup>-1</sup> ] | $K_L$ [L.mg <sup>-1</sup> ] | $10^{-2} \times q_m$<br>[mg.g <sup>-1</sup> ] | $K_L$ [L.mg <sup>-1</sup> ] | $10^{-2} \times q_m$<br>[mg.g <sup>-1</sup> ] | $K_L$ [L.mg <sup>-1</sup> ] |
| JC-O                | 3,16±0,19                                     | 0,06±0,01                   | 1,10±0,04                                     | 0,04±0,01                   |   |                             |
| JC-HNO <sub>3</sub> | 1,22±0,11                                     | 0,02±0,01                   | 0,70±0,02                                     | 0,04±0,01                   | 0,76±0,01                                     | 0,10±0,01                   |
| JC-t                | 3,49±0,25                                     | 0,01±0,01                   | 2,58±0,20                                     | 0,04±0,01                   | 1,52±0,11                                     | 0,07±0,02                   |

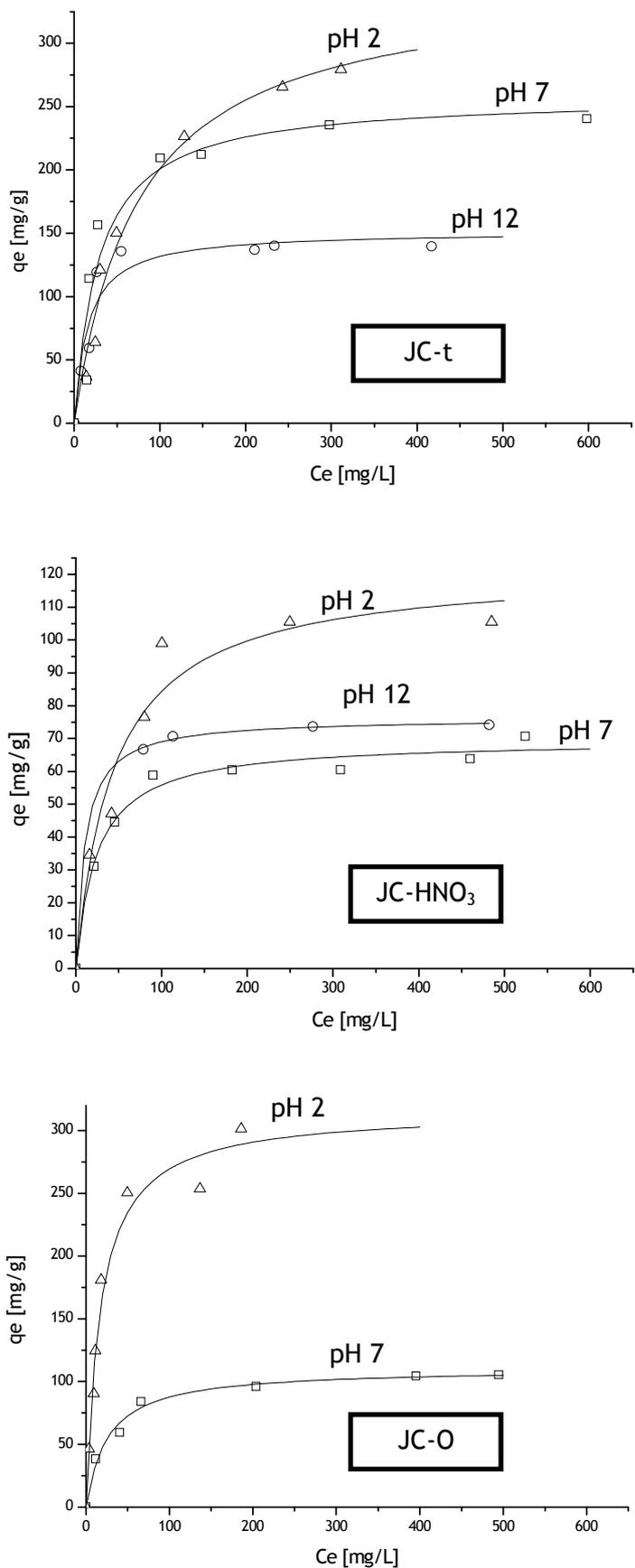
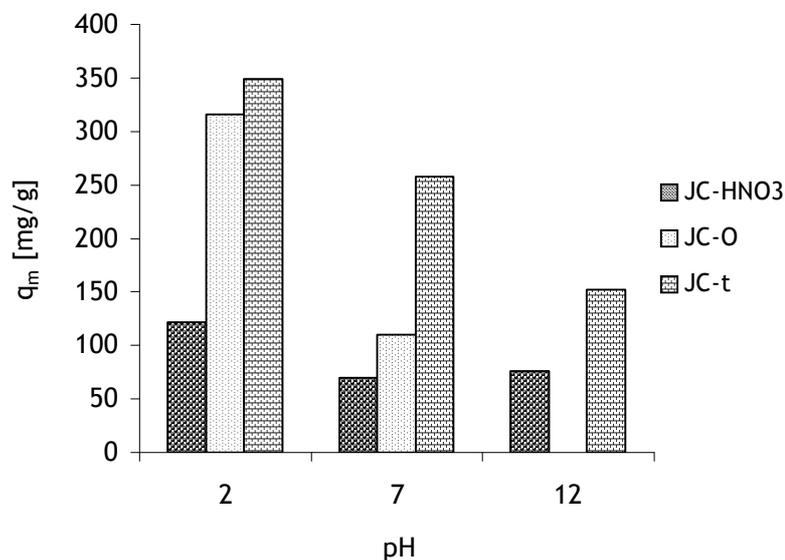


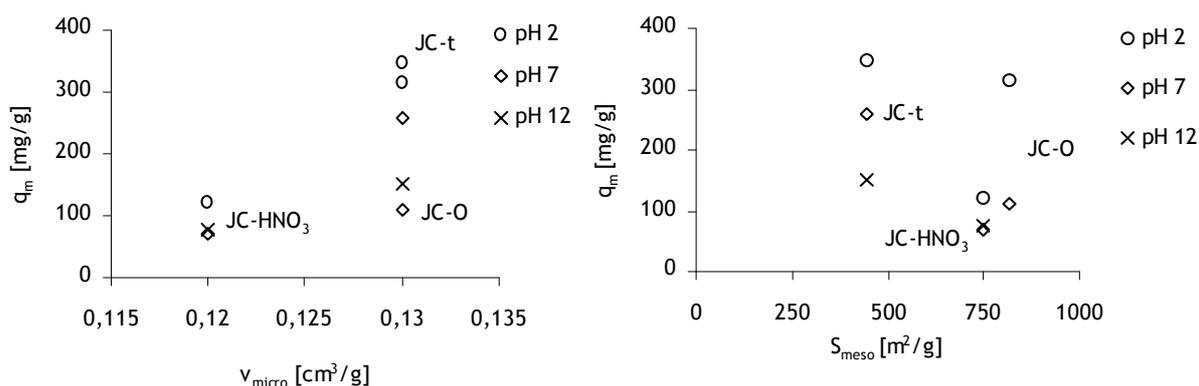
Figura 23 - Isotérmicas de equilíbrio de adsorção do corante reativo a 25 °C e a pH 2, 7 e 12 nas réplicas de carbono via SBA-15.

A Figura 24 resume os resultados obtidos no que respeita à capacidade máxima de adsorção. Tal como nos xerogéis de carbono, também nas réplicas se verifica que  $JC-t > JC-O > JC-HNO_3$ .



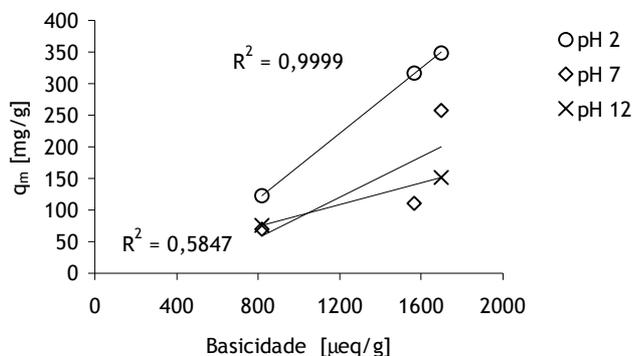
**Figura 24** - Capacidade máxima de adsorção do corante reactivo em função do pH para as réplicas de carbono via SBA-15.

Tendo em consideração os resultados apresentados na Figura 25, parece não haver nenhuma correlação significativa entre as propriedades texturais dos materiais e as capacidades de adsorção do corante. Assim sendo, os resultados devem ser interpretados essencialmente em termos da química superficial.



**Figura 25** - Capacidade máxima de adsorção para o corante reactivo vs.  $V_{micro}$  ou  $S_{meso}$  das réplicas de carbono via SBA-15.

De facto, observando a Figura 26, verifica-se que existem correlações significativas entre a basicidade e as capacidades máximas de adsorção das réplicas de carbono via SBA-15.



**Figura 26** - Correlação entre a basicidade das amostras JC e a capacidade máxima de adsorção do corante reactivo.

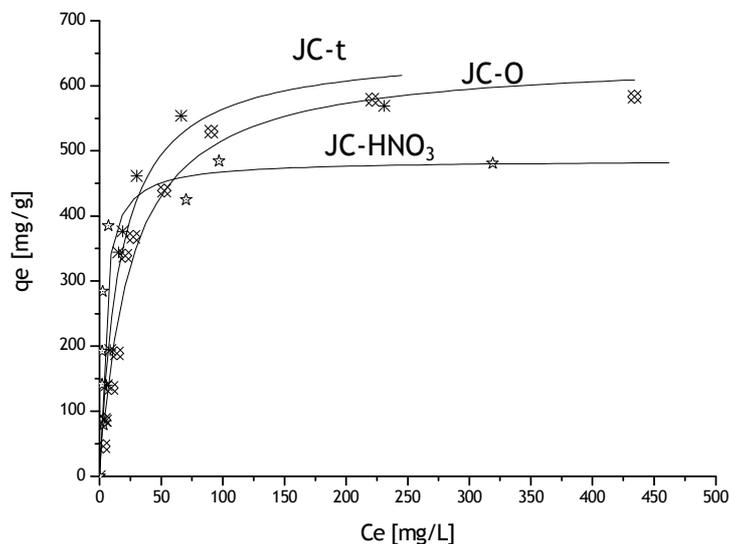
Para as diferentes réplicas de carbono via SBA-15, as superfícies das amostras encontram-se carregadas positivamente a pH 2 e para pH 7 e 12 encontram-se carregadas negativamente.

Os resultados apresentados nas Figuras 24 e 26 estão de acordo com o esperado, ou seja, a pH 2 a capacidade de adsorção das diferentes réplicas de carbono via SBA-15 é superior à obtida a pH 7 e a pH 12, porque a estes últimos pH existem forças de repulsão electrostáticas entre o corante aniónico e a superfície dos materiais.

Como se referiu anteriormente, a adsorção do corante reactivo é favorecida na amostra tratada termicamente, devido a esta não ter uma concentração elevada de grupos superficiais oxigenados, como acontece nas outras duas, existindo assim uma maior concentração de electrões livres capazes de interagir com as moléculas do corante por forças dispersivas. Por outro lado, a amostra oxidada com ácido nítrico (JC-HNO<sub>3</sub>) tem o pior desempenho na adsorção do corante reactivo a todos os pH considerados no estudo.

### 3.7 Isotérmicas de equilíbrio de adsorção do corante ácido nas réplicas de carbono

As isotérmicas de equilíbrio de adsorção do corante ácido nas réplicas de carbono via SBA-15 a pH 7 são apresentadas na Figura 27.



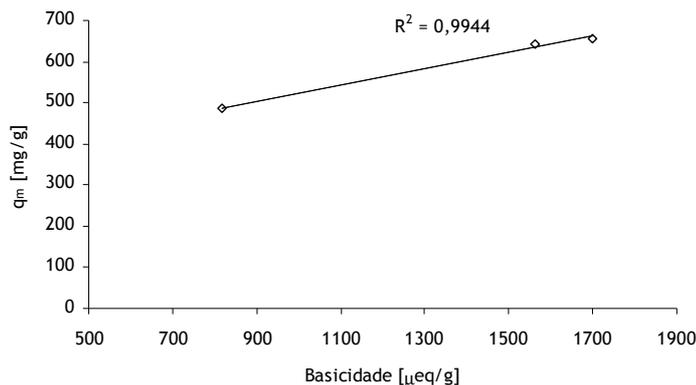
**Figura 27** - Isotérmicas de equilíbrio de adsorção do corante ácido a 25 °C e a pH 7 nas diferentes réplicas de carbono via SBA-15.

Os parâmetros do modelo de Langmuir correspondentes estão na Tabela 13.

**Tabela 13** – Parâmetros do modelo de Langmuir para a adsorção do corante ácido nas réplicas de carbono a pH 7.

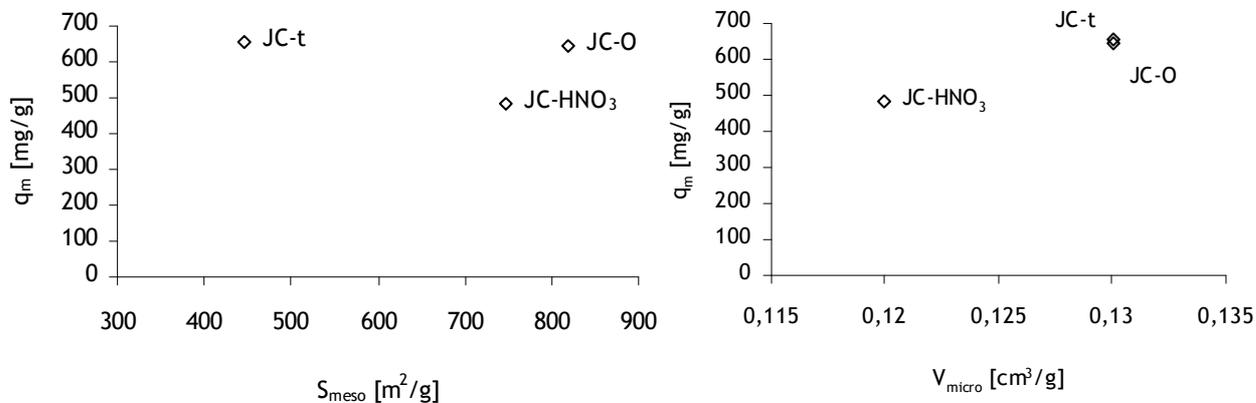
| Amostra             | pH 7                        |                             |
|---------------------|-----------------------------|-----------------------------|
|                     | $10^{-2} \times q_m$ [mg/g] | $K_L$ [L.mg <sup>-1</sup> ] |
| JC-O                | 6,44±0,28                   | 0,04±0,01                   |
| JC-HNO <sub>3</sub> | 4,86±0,45                   | 0,26±0,09                   |
| JC-t                | 6,57±0,42                   | 0,06±0,01                   |

Analisando a Figura 28, verifica-se que a capacidade de adsorção do corante ácido aumenta com a basicidade dos carvões (JC-t > JC-O > JC-HNO<sub>3</sub>).



**Figura 28** - Correlação entre a basicidade das amostras JC e a capacidade máxima de adsorção do corante ácido a pH 7.

As diferenças observadas nas capacidades de adsorção dos carvões mesoporosos aqui em análise para o corante ácido têm uma explicação quase exclusivamente baseada nas respectivas propriedades químicas. Como se pode ver na Figura 29 não existe nenhuma correlação com significado entre a capacidade máxima de adsorção e as propriedades texturais dos materiais, pelo menos a área de mesoporos exactamente como se verificou nas outras situações analisadas.



**Figura 29** - Capacidade máxima de adsorção a pH 7 para o corante ácido vs.  $V_{\text{micro}}$  ou  $S_{\text{meso}}$  das réplicas de carbono via SBA-15.

Conclui-se, portanto, que a amostra tratada termicamente tem o melhor desempenho na adsorção do corante ácido, e a amostra tratada com ácido nítrico tem o pior desempenho. O facto da amostra JC-t apresentar maior capacidade de adsorção do que as outras duas mostra mais uma vez a importância da química superficial no processo de adsorção, uma vez que ela é justamente a que apresenta uma menor área superficial (ver Tabela 6).

### 3.8 Comparação entre as capacidades de adsorção dos xerogéis de carbono, das réplicas de carbono via SBA-15 e dos carvões activados.

Nesta secção comparam-se os resultados obtidos neste trabalho para os materiais de carbono mesoporosos com os conseguidos para os mesmos corantes em carvão activado, um adsorvente de referência.

Para isso consideraram-se os resultados obtidos por Órfão et al. [1] para a adsorção do corante reactivo em amostras funcionalizadas do carvão activado Norit ROX 0.8 (amostra AC1) e os dados apresentados por Faria et al. [4] para a adsorção do corante ácido em amostras modificadas do carvão activado Norit GAC 1240 PLUS (amostra AC2). Nas Tabelas 14 e 15 resumem-se, respectivamente, as principais características químicas e físicas dessas amostras. Usa-se a mesma notação do resto do texto, isto é, -O, -HNO<sub>3</sub> e -t, significam, respectivamente, as amostras originais, as tratadas com ácido nítrico e as sujeitas a tratamento térmico.

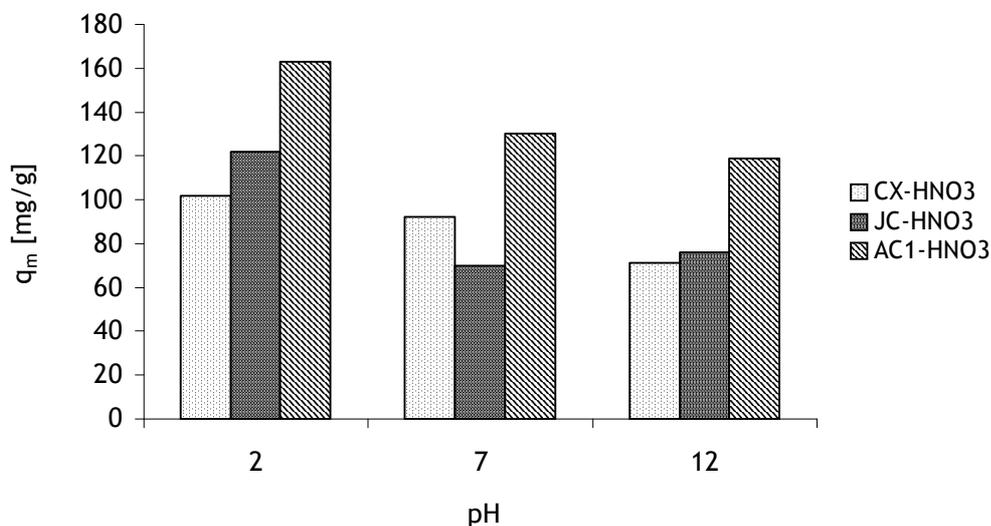
Tabela 14 - Características químicas das amostras de carvão activado [1,4].

| Amostra              | CO<br>[μmol/g] | CO <sub>2</sub><br>[μmol/g] | Acidez<br>[μeq/g] | Basicidade<br>[μeq/g] | pH <sub>pzc</sub> |
|----------------------|----------------|-----------------------------|-------------------|-----------------------|-------------------|
| AC1-O                | 888            | 209                         | 370               | 457                   | 8,4               |
| AC1-HNO <sub>3</sub> | 2867           | 1113                        | 1720              | -65                   | 2,0               |
| AC1-t                | 644            | 61                          | 86                | 640                   | 10,0              |
| AC2-O                | _____          | _____                       | 149               | 302                   | 9,7               |
| AC2-HNO <sub>3</sub> | _____          | _____                       | 716               | 34                    | 2,7               |
| AC2-t                | _____          | _____                       | 89                | 437                   | 10,8              |

Tabela 15 - Características texturais das amostras de carvão activado [1,4].

| Amostra              | S <sub>BET</sub> [m <sup>2</sup> /g] | S <sub>meso</sub> [m <sup>2</sup> /g] | V <sub>μporos</sub> [cm <sup>3</sup> /g] |
|----------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|--|
| AC1-O                | 1032                                 | 138                                   | 0,382                                    |
| AC1-HNO <sub>3</sub> | 893                                  | 102                                   | 0,346                                    |
| AC1-t                | 987                                  | 129                                   | 0,377                                    |
| AC2-O                | 972                                  | 125                                   | 0,367                                    |
| AC2-HNO <sub>3</sub> | 909                                  | 91                                    | 0,353                                    |
| AC2-t                | 972                                  | 103                                   | 0,375                                    |

Na Figura 30 representa-se a capacidade máxima de adsorção do xerogel de carbono, da réplica de carbono via SBA-15 e do carvão activado oxidados com  $\text{HNO}_3$  para o corante reactivo, em função do pH.

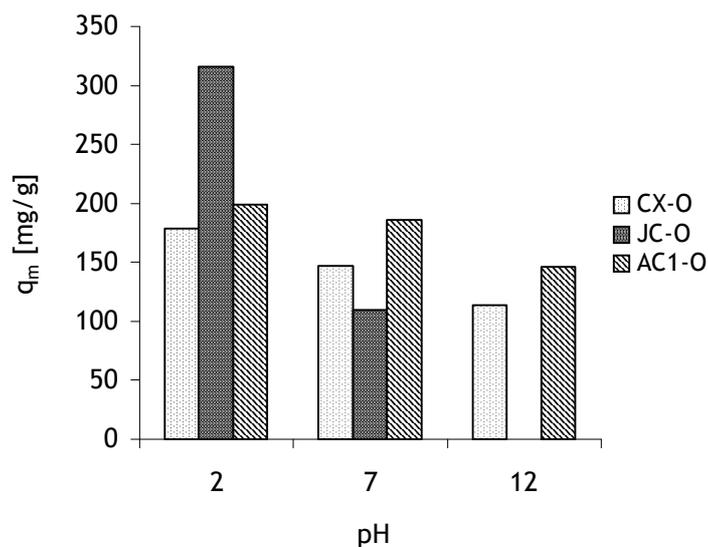


**Figura 30** - Capacidade máxima de adsorção do corante reactivo em função do pH nas várias amostras oxidadas com ácido nítrico.

A amostra AC1-HNO<sub>3</sub> apresenta o melhor desempenho na adsorção do corante reactivo, independentemente do pH. As forças dispersivas mencionadas anteriormente, resultantes das interações  $\pi$ - $\pi$  entre os electrões deslocalizados á superfície destes adsorventes e os electrões dos anéis aromáticos e das ligações duplas do corante, são essenciais para um dos mecanismos de adsorção. Pensa-se que a concentração electrónica á superfície do carvão activado é superior à dos outros materiais, pelo que a capacidade de adsorção é também maior.

A pH 2 ambos os carvões mesoporosos têm as suas superfícies carregadas positivamente, existindo portanto forças atractivas de natureza electrostática que potenciam a adsorção do corante reactivo (aniónico). A amostra JC-HNO<sub>3</sub> tem uma capacidade de adsorção superior à CX-HNO<sub>3</sub>, possivelmente devido à maior área superficial. Contudo, este efeito é suprimido ou mesmo invertido a pH superiores.

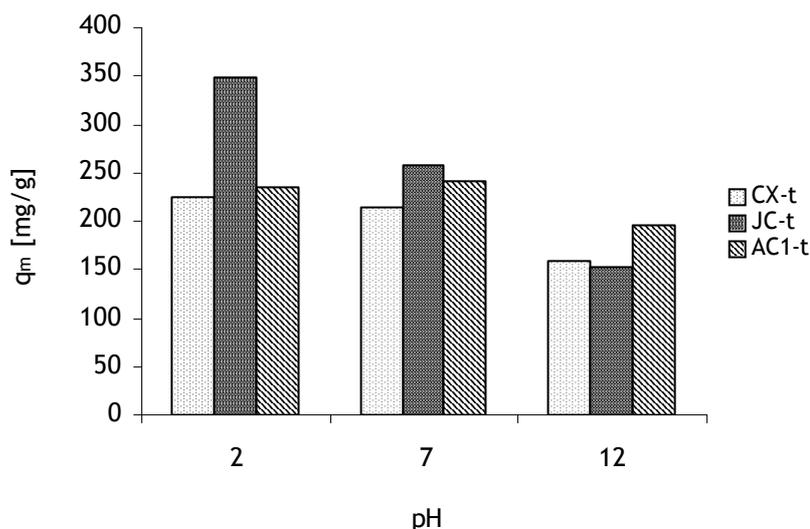
Na Figura 31 comparam-se os resultados obtidos com as amostras originais.



**Figura 31** - Capacidade máxima de adsorção em função do pH para o corante reactivo nas várias amostras originais.

A pH 7 a amostra AC1-O tem uma capacidade de adsorção superior à da amostra JC-O, independentemente das respectivas áreas, porque a sua superfície está carregada positivamente, enquanto a superfície da amostra JC-O, que tem um  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  de 3,5, está carregada negativamente, existindo forças de repulsão electrostática entre o corante e a sua superfície. O mesmo se passa quando se comparam os dois carvões mesoporosos, pois o  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  do xerogel de carbono é também superior a 7. A pH 2 a adsorção do corante reactivo é favorecida em todas as amostras pelas interações electrostáticas. Assim, a que tem um melhor desempenho é a de maior área superficial, a réplica de carbono via SBA-15.

A Figura 32 mostra a capacidade máxima de adsorção do xerogel de carbono, da réplica de carbono via SBA-15 e do carvão activado tratados termicamente, em função do pH.



**Figura 32** - Capacidade máxima de adsorção em função do pH para o corante reactivo nas várias amostras tratadas termicamente.

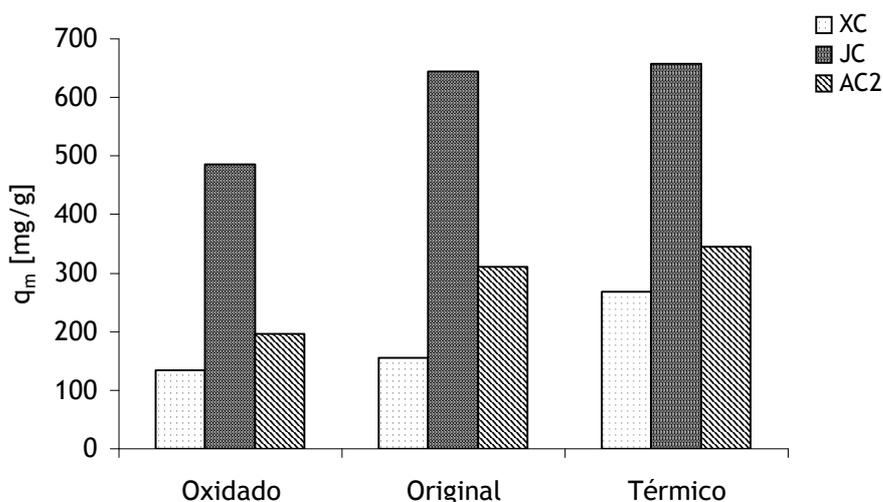
A pH 2 a superfície de todas as amostras está carregada positivamente, favorecendo a adsorção do corante reactivo. A maior área da réplica de carbono explica, mais uma vez, a sua capacidade de adsorção superior.

A amostra JC-t a pH 7 tem a sua superfície praticamente neutra, enquanto que as amostras CX-t e AC1-t têm as suas superfícies carregadas positivamente. Mesmo assim, a amostra JC-t tem o melhor desempenho na adsorção do corante reactivo, provavelmente porque as influências texturais se sobrepõem à importância das forças de natureza electrostática. No entanto, a pH 12 a amostra JC-t e a amostra CX-t têm praticamente o mesmo desempenho, sugerindo que a importância relativa da área seja cada vez menor à medida que o pH aumenta.

Consultando as Figuras 30 a 32, conclui-se que, contrariamente ao que se esperava inicialmente, os xerogéis de carbono têm sempre um desempenho inferior ou semelhante aos carvões activados. Isto mostra a importância das interações de natureza química na adsorção, em particular das forças dispersivas de atracção, em relação às características texturais dos adsorventes. Pensa-se que o excelente comportamento relativo dos carvões activados possa resultar da elevada concentração de electrões deslocalizados nos seus planos basais, capazes de interagir com as moléculas do corante.

Conclui-se ainda que as réplicas de carbono parecem ter uma maior capacidade de adsorção do que os xerogéis de carbono a pH 2, em resultado da sua maior área mesoporosa, mas esse efeito deixa de se fazer sentir a pH superiores.

Analisando a Figura 33, verifica-se que a remoção do corante ácido é superior nas réplicas de carbono via SBA-15, provavelmente devido a estas terem uma área de mesoporos superior. Também para este corante, os carvões activados têm um melhor desempenho do que os xerogéis de carbono



**Figura 33** - Capacidade máxima de adsorção dos diferentes materiais em função do pH para o corante ácido a pH 7.

Segundo os resultados deste estudo, os xerogéis de carbono não parecem ser alternativa aos carvões activados para a descoloração de soluções.

As réplicas de carbono via SBA-15, conseguem em alguns casos ter um melhor desempenho na adsorção dos corantes do que os carvões activados, podendo vir a ser uma alternativa vantajosa para o tratamento dos efluentes têxteis.

## 4 Conclusão e trabalho futuro

A partir dos resultados obtidos no trabalho pode-se concluir:

- Os xerogéis de carbono foram preparados com sucesso.
- É possível alterar as propriedades químicas dos materiais de carbono, por tratamentos químicos e térmicos apropriados para maximizar a capacidade de adsorção.
- O modelo de Langmuir é o que melhor descreve as isotérmicas de equilíbrio de adsorção.
- A química superficial dos adsorventes tem um papel fundamental no processo de adsorção.
- O pH das soluções tem também um papel importante na adsorção, porque define a carga da superfície dos carvões e conseqüentemente a intensidade das interações electrostáticas (atractivas ou repulsivas) entre as moléculas dos corantes e a superfície dos adsorventes.
- O valor de pH da solução deve ser mais baixo do que o  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  dos materiais de carbono para maximizar a adsorção dos dois corantes aniónicos testados.
- As amostras mais eficientes para a remoção dos corantes por adsorção são as tratadas termicamente (isto é, poucos ou nenhuns grupos oxigenados superficiais), devido à importância no processo das interações dispersivas entre os electrões  $\pi$  deslocalizados nos planos basais dos carvões e os electrões livres das moléculas dos corantes (anéis aromáticos e ligações N=N).
- As amostras oxidadas com ácido nítrico são os piores adsorventes, porque têm uma grande quantidade de grupos contendo oxigénio que fixam os electrões dos planos basais, dificultando a interacção com os solutos a adsorver.
- Tanto para o corante ácido como para o corante reactivo, estabeleceram-se correlações fortes ou muito fortes entre a basicidade dos adsorventes testados e a capacidade máxima de adsorção.
- O xerogel de carbono não parece ser uma alternativa ao carvão activado para a descoloração de soluções. Por outro lado, em certas situações, as réplicas de carbono via SBA-15 apresentam desempenhos superiores aos do carvão activado, em consequência da sua elevada área de mesoporos. É o que acontece no caso do corante ácido, pelo menos a pH 7, o único testado. Com o corante reactivo só a pH 2 se observou o mesmo desempenho excelente dessas amostras.

O presente trabalho constituiu uma primeira abordagem á possibilidade de tratamento de efluentes têxteis por adsorção em materiais de carbono mesoporosos. No futuro devem realizar-se ensaios de adsorção com estes materiais num efluente têxtil real.

## Referências Bibliográficas

- [1] - J.J.M. Órfão, A.I.M. Silva, J. C. V. Pereira, S. A. Barata, I. M. Fonseca, P. C. C. Faria, M. F. R. Pereira, *Journal of Colloid and Interface Science* 296 (2008) 480.
- [2] - M. F. R. Pereira, S. F. Soares, J. J. M. Órfão, J. L. Figueiredo *Carbon* 41 (2003) 811.
- [3] - P. C. C. Faria, J. J. M. Órfão, M. F. Pereira, *Water Research* 39 (2005) 1461.
- [4] - P. C. C. Faria, J. J. M. Órfão, M. F. R. Pereira, *Water Research* 38 (2004) 2043.
- [5] - J. W. Patrick, *in Porosity in carbons: characterization and Applications*, E. Arnold, London (1995).
- [6] - K. Kinoshita, *Carbon: Electrochemical and Physicochemical Properties*, J. Wiley & Sons, New York (1987).
- [7] - W. H. Zhang, J. Xiu, Z. Shen, Y. Li, P. Xing, C. Li, *Micropor. Mesopor. Mater* 89 (2006) 179.
- [8] - A. B. Fuertes, D. M. Nevskaja, *Micropor. Mesopor. Mater* 62 (2003) 77.
- [9] - R. Ryoo, S. H. Joo, M. Kurk, M. Jaroniec, *Adv. Mater* 13 (2001) 677.
- [10] - C. Lin, J. A. Ritter, *Carbon* 35 (1997) 1271.
- [11] - N. Mahata, A. R. Silva, M. F. R. Pereira, C. Freire, B. de Castro, J. L. Figueiredo, *J. Colloid Interface Sci* 311 (2007) 152.
- [12] - Z. Yang, R. Makaya, *Micropor. and Mesopor. Mater* 113 (2008) 378.
- [13] - S. A. Al-Muhtased, J. A. Ritter, *Adv. Mater* 15 (2003) 2001.
- [14] - R. W. Pekala, *J. Non-Cryst. Solids* 90 (1992) 145.
- [15] - H. Tomom, H. Ishizata, T. Araki, M. Okozoti, *Carbon* 9 (1998) 2001.
- [16] - G. Che, B. B. Lakshmi, E. R. Fisher, C. R. Martin, *Nature* 346 (1998) 393.
- [17] - N. Job, A. Théry, R. Pirard, J. Marien, L. Kacon, J. R. F. Béguin, J. Pirard, *Carbon* 43 (2005) 2481.
- [18] - N. Job, R. Pirard, J. Marien, J. Pirard, *Carbon* 42 (2004) 619.
- [19] - C. Lin, J. A. Ritter, *Carbon* 38 (2000) 849.
- [20] - P. V. Samantha, F. Gonçalves, M. M. A. Freitas, M. F. R. Pereira, J. L. Figueiredo, *Carbon* 42 (2004) 1315.
- [21] - Y. Xia, R. Mokaya, *Adv. Mater* 11 (2004) 16.
- [22] - J. S. Beck, J. C. Vartulli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834.

- [23] - R. Ryoo, S. H. Joo, S. Jun, J. Phys Chem. B 103 (1999) 7143.
- [24] - M. Kurk, M. Jaroniec, S. H. Joo, R. Ryoo, J. Phys.Chem B 107 (2003) 2205.
- [25] - S. Jun, S. H. Joo, R. Ryoo, M. Krurk, M. Jaroniec, Z. Lin, T. Ohsuma, O. Terasaki, J. Am. Chem. Soc. 122 (2000) 10712.
- [26] - A. Vinua, T. Maria, K. Arigad, Science and Tecnology of Advance Materials 7 (2006) 753.
- [27] - N. Graham, X. G. Chem, S. Joyaseelan, Water Sci Technol 43 (2001) 245.
- [28] - J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira, M. M. A. Freitas, J. J. M. Órfão, Carbon 37 (1999) 1379.
- [29] - L. R. Radovic, C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla, *Carbon Materials as Adsorbents in Aqueous Solutions*. In: Chemistry and Physics of Carbon, L. R. Radovic (editor), Marcel Dekker, New York (2000) 227.
- [30] - C. A. Orge, *Desenvolvimento de novos materiais de carbono mesoporosos para ozonização de poluentes orgânicos*, Tese de Mestrado, Departamento de Engenharia Química, FEUP (2008).
- [31] - A. B. Fuertes, Micropor. Mesopor. Mat 67 (2004) 273.
- [32] - A. Kunz, P. Peralta-Zamora, S. G. de Moraes, N. Durón, Quim. Nova 25 (2002) 78.
- [33] - P. C. C. Faria, *Descoloração de Efluentes por ozonização na presença de carvão activado*, Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente, FEUP (2003).
- [34] - F. Ramôa Ribeiro, J. L. Figueiredo, J. J. M. Órfão, em *Catálise Heterogénea*, J. L. Figueiredo, F. Ramôa Ribeiro, 2ª edição revista e actualizada, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa (2007) 173.

## Anexo A - Imagens de SEM do xerogel de carbono original

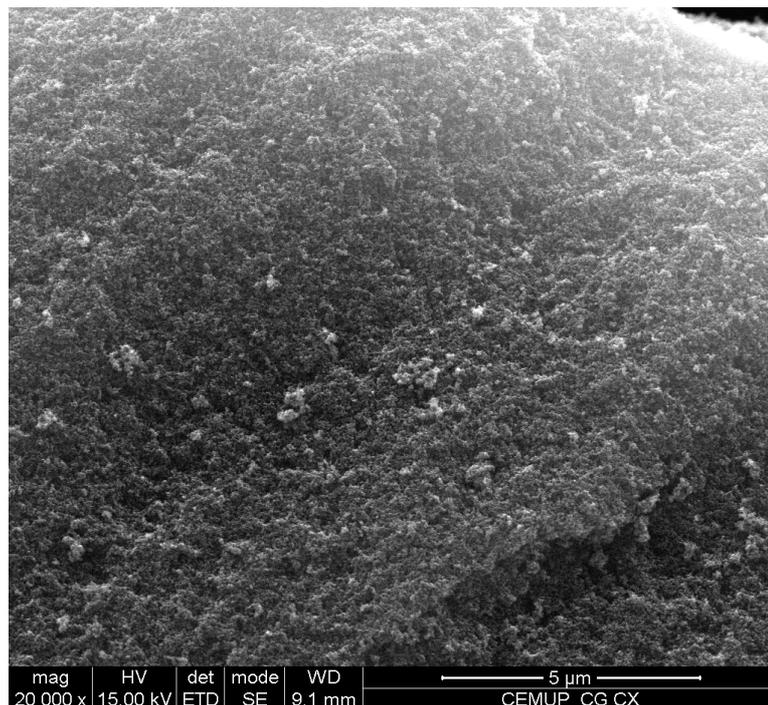


Figura A.1 - Imagem de SEM do xerogel de carbono original (ampliação 20000x).

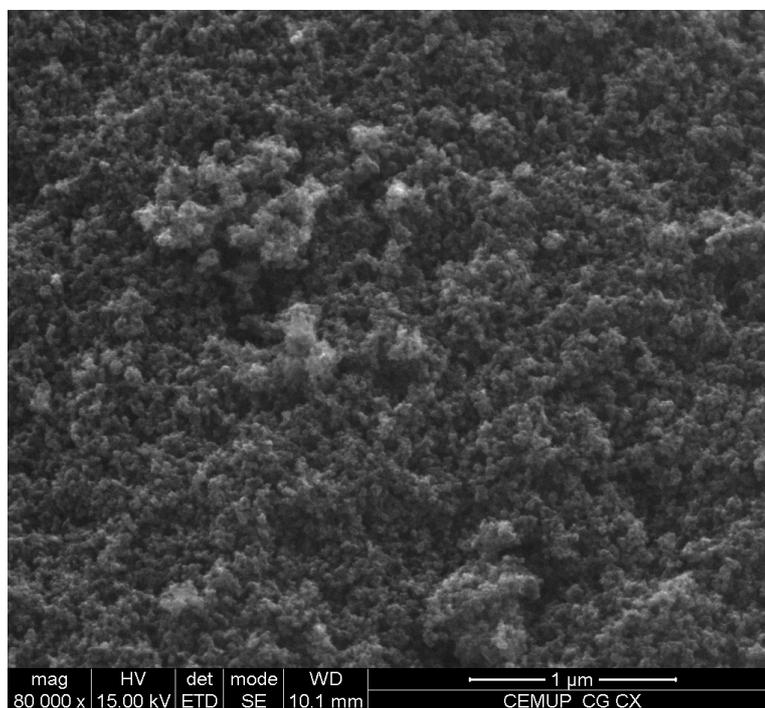


Figura A.2 - Imagem de SEM do xerogel de carbono original (ampliação 80000x).

## Anexo B - Curvas de determinação do $pH_{pzc}$ dos xerogéis de carbono

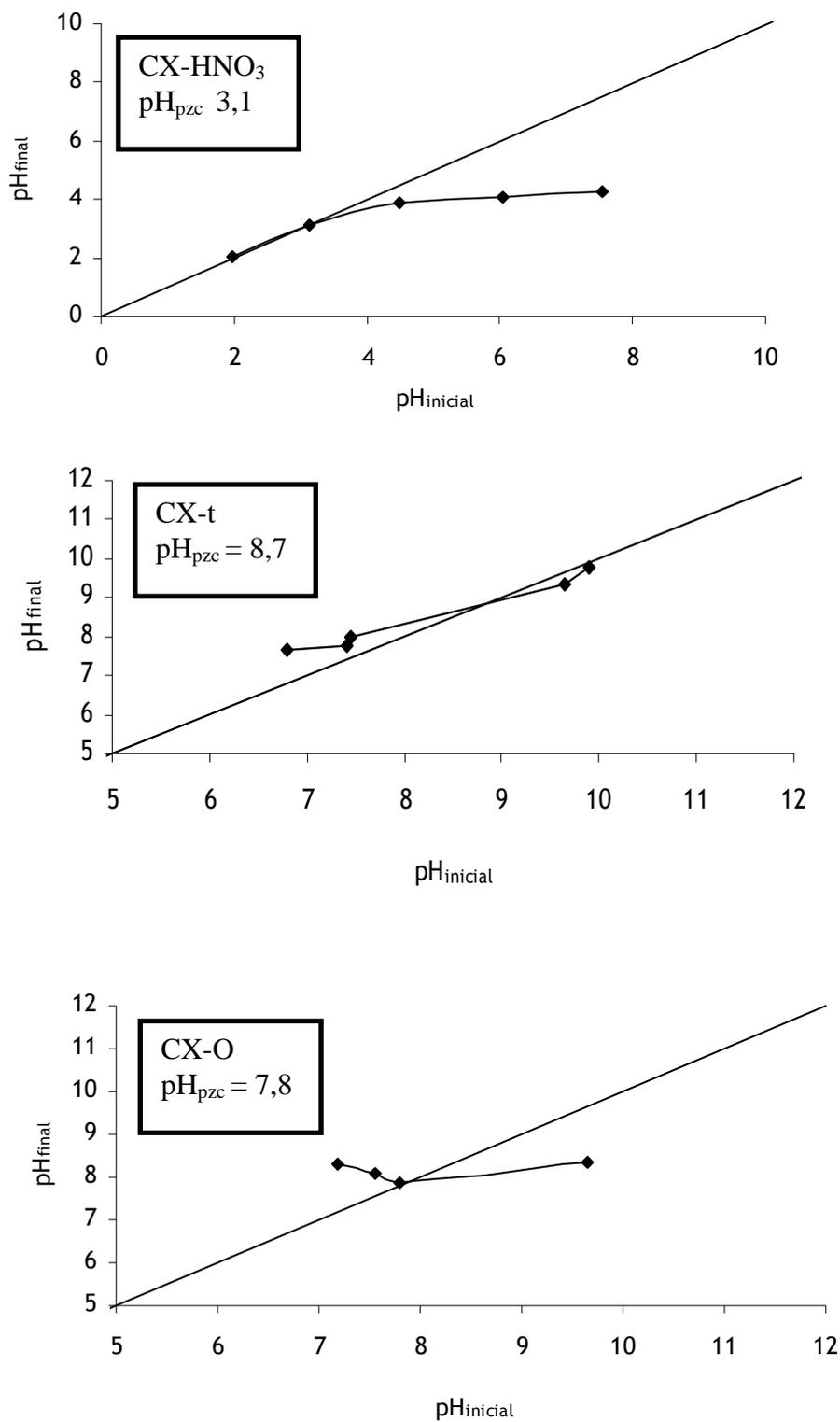


Figura B. 1 - Curvas para a determinação do  $pH_{pzc}$  das amostras de xerogel de carbono.

## Anexo C - Cinéticas de adsorção

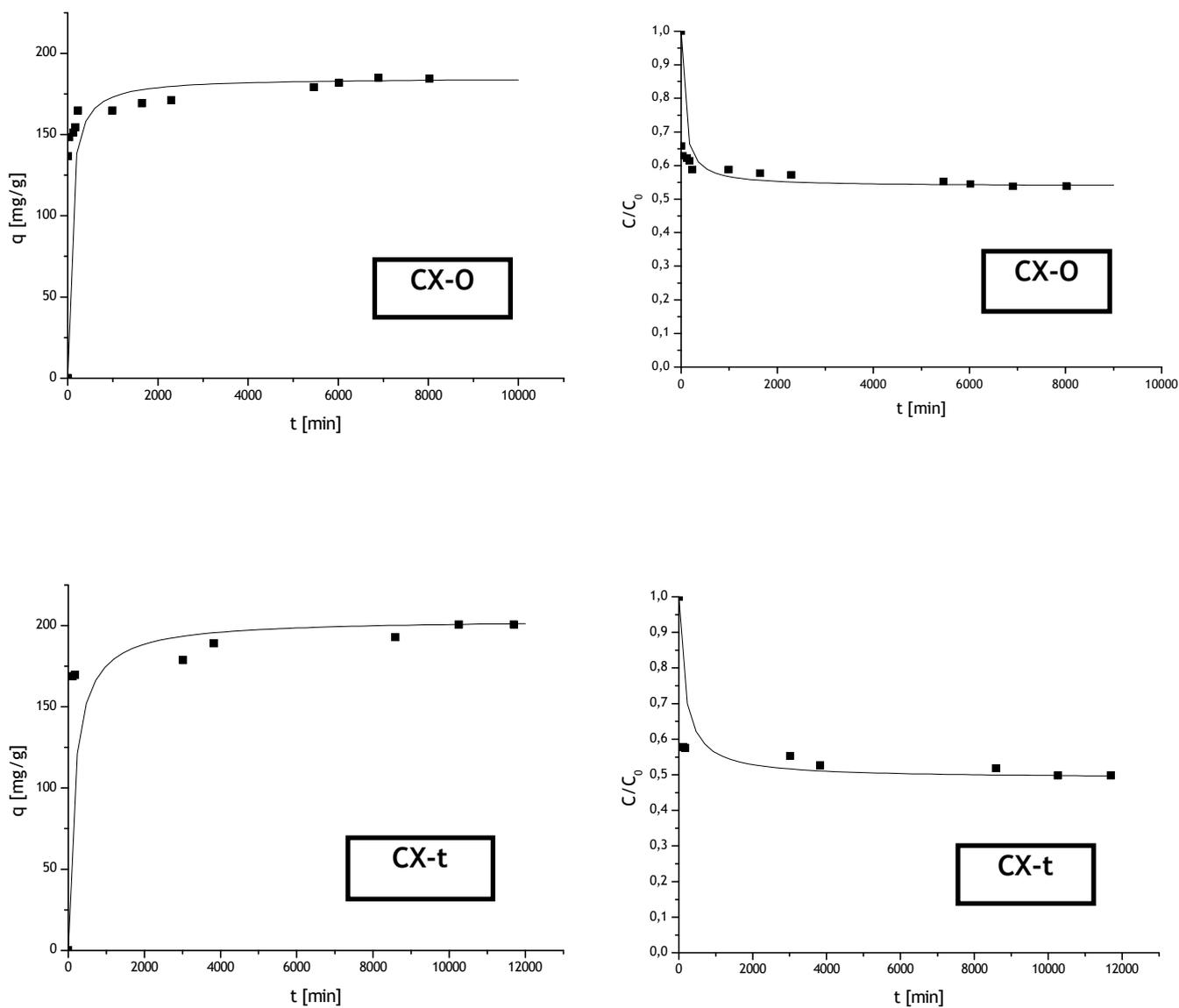


Figura C. 1 - Cinéticas de adsorção do corante reactivo a pH 12 nos xerogéis de carbono.