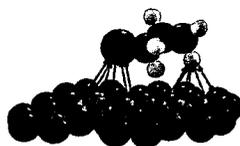




MESTRADO EM QUÍMICA ANALÍTICA

**ADSORÇÃO EM FASE LÍQUIDA DE COMPOSTOS
FENÓLICOS EM CARVÕES ACTIVADOS**



**Elaborado por: Maria Margarida Montes Palma Ferro
Cóias**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SOB A ORIENTAÇÃO DO PROFESSOR

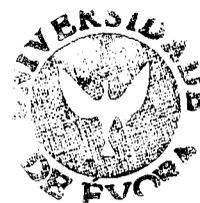
DOUTOR: PETER JOSEPH MICHAEL CARROTT

(Esta dissertação não inclui as críticas e sugestões feitas pelo júri)

Universidade de Évora, Outubro 2004

**ADSORÇÃO EM FASE LÍQUIDA DE COMPOSTOS
FENÓLICOS EM CARVÕES ACTIVADOS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM QUÍMICA ANALÍTICA REALIZADA
NO LABORATÓRIO DO GRUPO DE QUÍMICA DE SUPERFÍCIES E
APRESENTADA À UNIVERSIDADE DE ÉVORA



MARIA MARGARIDA MONTES PALMA FERRO CÓIAS

169743

**ORIENTADOR: PROFESSOR DOUTOR PETER JOSEPH MICHAEL
CARROTT**

**UNIVERSIDADE DE ÉVORA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

2004

"Where shall I begin, please your Majesty?" he asked.

**"Begin at beginning", the King said, gravely, "and go on
till you come to the end: then stop".**

LEWIS CARROLL, Alice's Adventures in Wonderland

AGRADECIMENTOS

A realização de um trabalho desta natureza, sendo um desiderato de um indivíduo, representa um esforço e muito trabalho, não isento de apoios, companheirismo, entreatura e amizade. Por esta razão gostaria de agradecer, reconhecidamente:

- Ao Professor Doutor Peter Carrott o modo efectivo e estimulante com que acompanhou todas as fases do trabalho, a constante disponibilidade demonstrada para realizar as mais diversas tarefas relacionadas com a orientação dos trabalhos, as valiosas sugestões apresentadas, a sugestão do tema.
- Aos Professores Doutores Peter Carrott e Manuela Carrott por terem tido a coragem, vontade e conhecimentos para criar um laboratório com as condições necessárias para o desenvolvimento do trabalho experimental.
- Ao Professor Doutor João Nabais, a cedência de diversos elementos bibliográficos e o apoio repetidamente efectivado ao presente trabalho;
- Ao Professor Doutor Neto Vaz que contribuiu de forma intensa para a minha formação.
- À Doutora Cristina Galacho, a inestimável ajuda prestada nos trabalhos de Laboratório, as profícuas discussões sobre adsorção de azoto a 77°K e o espírito de dedicação e ajuda que demonstrou.
- À Colega Elsa Gonçalves, a amizade demonstrada, o imprescindível apoio dispensado nos trabalhos de Laboratório e as inúmeras sugestões e recomendações, que melhoraram, em muito, o procedimento experimental.
- Aos Colegas de Mestrado Célia, Manuela, Madalena, Ana, Dulce, Jorge e João, as palavras de incentivo de apoio e a boa disposição que sempre demonstraram.

- À Universidade de Évora, em especial ao Departamento de Química de Superfícies, todas as facilidades concedidas e os meios Laboratoriais colocados à disposição, incluindo o imprescindível suporte informático.
- A Sua Ex.^a o Senhor Reitor bem como ao Presidente do Conselho do Departamento de Química, o facto de ter tido a oportunidade de desenvolver o trabalho experimental nas suas instalações.
- Aos meus alunos estagiários, Denise, Hélia, Magda, Nuno, Zé Maria, Hugo, Carlos e Tânea, o apoio e a amizade com que sempre me acolheram, por tudo aquilo que, sem regateios, me proporcionaram.
- A todos os amigos pelas constantes palavras de apoio e permanente interesse.
- À Xiquinha pela compreensão silenciosa dos momentos difíceis pelos quais passei.
- Ao meu querido pai, pelos seus comentários sobre meu texto.
- Finalmente à minha família, *cujos* agradecimentos sempre serão poucos, em especial ao Rui e aos meus filhos Guilherme e Carolina, que suportaram com estoicismo, abnegação e espírito de dedicação, as longas ausências e as muitas horas difíceis.
- Aos meus irmãos por terem permitido que eu não fosse filha única;
- Aos meus queridos pais, que nunca julgaram possível este momento, exemplo de força, modelo de postura académica e ética, fontes de uma enorme generosidade e apoio que sempre confiaram nos meus sonhos, mesmo nos mais loucos, e que me ensinaram a acreditar que é possível realizá-los, além de me mostrarem que trabalho, perseverança e honestidade são as ferramentas ideais para atingirmos as nossas metas.

A todos agradeço, profundamente, e dedico o resultado do trabalho.

Agradeço, também, a Deus, que dispensa comentários.

RESUMO

Este trabalho insere-se numa linha de trabalho a decorrer no Grupo de Química de Superfícies sobre a adsorção de poluentes em materiais de carbono e que tem como objectivo principal o desenvolvimento de modelos de adsorção que permitem obter parâmetros quantitativos da interacção sólido/poluente com vista à previsão da eficácia de diferentes materiais de carbono actualmente disponíveis e ao desenvolvimento de novos materiais com propriedades superiores. Neste caso concreto, o trabalho irá incidir sobre a adsorção de cloro e nitrofenóis em tecidos de carbono activados e pretende-se esclarecer a influência das propriedades do composto fenólico, tais como solubilidade e pKa, sobre a adsorção.

A amostra de tecido de carbono activado, utilizado neste trabalho, foi estudada antes (CA) e depois (CAO) de oxidação com ácido nítrico e os compostos fenólicos (fenol, p-nitrofenol, p-cresol, p-clorofenol, o-clorofenol e m-clorofenol).

A metodologia usada para obter as isotérmicas consistiu na preparação de soluções de concentrações conhecidas as quais foram colocadas em contacto com uma massa sempre constante de adsorvente (carvão) durante uma semana e com agitação contínua, até se atingir o equilíbrio. Após a filtração foi possível obter a concentração de equilíbrio em solução (C_e em mg/L) e a quantidade de material adsorvido (W em mg/g). Os gráficos assim obtidos são as isotérmicas e podem apresentar-se de várias formas, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção.

Com base nos resultados obtidos foi possível concluir que a adsorção é influenciada pelo pH do meio, a polaridade da amostra e ainda, em determinadas condições, a solubilidade do composto fenólico.

A caracterização da estrutura porosa das amostras de tecido de carbono activado foi efectuada através do traçado de isotérmicas de adsorção de azoto a 77K, as quais foram analisadas pelos métodos α_s , Dubinin-Radushkevich (DR) e Brunauer-Emmett-Teller (BET). Desta análise podemos concluir que o tecido de carbono activado é microporoso com áreas aparentes BET de 693 (CA) e 781 (CAO) m^2g^{-1} , volumes microporosos totais entre 0.306 (CA) e 0.356 (CAO) cm^3g^{-1} e poros com larguras médias de 0.680 (CA) e 0.917 nm (CAO).

A caracterização química foi efectuada através da determinação da composição elementar e do ponto de carga zero. Foi ainda analisada a sua estrutura física utilizando a difracção de raios X. O carvão foi ainda sujeito a análise termogravimétrica. Podemos afirmar que o tecido de carbono activado é de natureza ácida com ponto de carga zero de 7.2 (CA) e 5.2 (CAO).

O resultado deste estudo poderá ser aplicado ao contínuo desenvolvimento da remoção de resíduos ambientais.

INDÍCE GERAL

Agradecimentos	
Resumo	i
Índices	
Índice geral	iii
Índice de figuras	v
Índice de tabelas	viii
Glossário	
Lista de Abreviaturas	iv
Designação das amostras	xi

1.0 – INTRODUÇÃO.....	1
Caracterização física/ química do carvão.....	2
Teoria e Propriedades da adsorção.....	4
Considerações sobre os adsorptivos em estudo.....	7
Métodos de caracterização química e textural dos carvões activados	11
Caracterização da estrutura microcristalina	18
Determinação do ponto de carga zero	20
Isotérmicas de adsorção	23
Isotérmica de Langmuir	24
Isotérmica de Freundlich	26

2.0 – PARTE EXPERIMENTAL	27
2.1 - EQUIPAMENTOS	27
▣ <u>Oxidação de tecido de carvão activado com ácido nítrico</u>	27
▣ <u>Adsorção de Azoto a 77K</u>	27
▣ <u>Adsorção de compostos fenólicos</u>	27
▣ <u>Difracção de raios X</u>	28
▣ <u>Análise Termogravimétrica</u>	28
▣ <u>Determinação do ponto de carga zero</u>	29
▣ <u>Determinação de centros ácidos e básicos</u>	29
▣ <u>Uso Geral</u>	29
2.2 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	30
2.2.1 – Oxidação do carvão activado com ácido nítrico 1M	30
2.2.2 – Adsorção de azoto a 77 K	30
2.2.3 – Determinação das condições de quantificação do adsorativo	31
2.2.3.1 – Determinação do cdo e das respectivas condições de pH ...	31
2.2.3.2 – Traçado da recta de calibração para análise por UV-Vis ...	33
2.2.4 - Adsorção de compostos fenólicos em tecido de carvão activado Fabril	33
2.2.5 - Difracção de raios X	35
2.2.6 - Análise Termogravimétrica	35
2.2.7 - Determinação do ponto de carga zero	36
2.2.8. Determinação da quantidade de centros ácidos e centros básicos.....	36
2.3 – PRECAUÇÕES EXPERIMENTAIS	37

3.0 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
3.1 – Caracterização Textural	38
3.1.1 – Adsorção de N₂ a 77K	38
3.1.2 Equação BET	39
3.1.3 Equação as	40
3.1.4 Equação DR	41
3.2 – Caracterização química	42
3.3 – Estudo da degradação térmica do tecido de carvão (CA e CAO) por termogravimetria	45
3.4 – Caracterização da estrutura microcristalina por difracção de raios x ...	46
3.5 – Estudo da Adsorção de compostos fenólicos em carvão activado	48
3.5.1– Estudo das condições óptimas de quantificação dos compostos Fenólicos	48
3.5.2– Isotérmicas de adsorção dos Fenóis: Fenol, PNF, MNF, OCF, PCF, PC	49
3.5.2.1. Fenol.....	49
3.5.2.2. PNF.....	50
3.5.2.3. MNF.....	51
3.5.2.4. OCF.....	52
3.5.2.5. PCF.....	53
3.5.2.6. PC.....	54
3.5.3 – Aplicação da equação de Langmuir às isotérmicas em estudo.....	55
3.5.4 – Aplicação da equação de Freundlich.....	56
3.5.5 – Variação da capacidade adsortiva do carvão com o pH da solução.....	58
3.5.6 – Variação da capacidade adsortiva dos diferentes adsortivos em estudo.....	60

3.5.7 – Variação da capacidade adsorptiva com a oxidação para cada fenol em estudo.....	62
--	-----------

4.0 - CONCLUSÕES.....	65
------------------------------	-----------

5.0 - PROPOSTAS DE TRABALHO FUTURO.....	68
--	-----------

6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	69
--	-----------

ANEXOS

Anexo A1 – Estudo da estrutura porosa do Tecido de Carvão em análise – isotérmica de adsorção de N₂ a 77K.....	81
--	-----------

Anexo A2 – Ponto de carga zero (pcz) das amostras de carvão activado.....	83
--	-----------

Anexo A3 – Titulação por retorno das amostras de tecido de carvão activado.....	84
--	-----------

Anexo A4– Espectros de absorção U/V Visível do OCF e MNF nas diferentes condições de pH, para a escolha dos diferentes comprimentos de onda de trabalho	88
---	-----------

Anexo A5 – Cálculos auxiliares para os adsorptivos em estudo: F, PNF, MNF, OCF, PCF, PC fundamentais para o traçado das isotérmicas.....	92
---	-----------

Anexo A6 – Equação de Langmuir aplicada à adsorção dos fenóis em estudo.....	107
---	------------

Anexo A7 – Equação de Freundlich aplicada à adsorção dos fenóis em estudo.....	111
---	------------

Anexo A8 – Lei de Lambert-Beer.....	114
--	------------

Anexo A9 – Considerações sobre o Espectrofotómetro de feixe duplo utilizado: modelo U-3010.....	118
--	------------

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1: Representação da base da estrutura dos materiais de carvão activado.....	3
Figura 1.2: Representação da estrutura porosa do carvão activado.....	4
Figura 1.3: Processo de adsorção nos carvões activados.....	5
Figura 1.4: Exemplificação de uma adsorção química.....	6
Figura 1.5: Exemplificação de uma adsorção física.....	6
Figura 1.6 Formas de ressonância do fenol.....	10
Figura 1.7 - Classificação de IUPAC das Isotérmicas.....	12
Figura 1.8 – Desenho esquemático das estruturas microcristalinas do carvão activado.	19
Figura 1.9 – Representação esquemática da adsorção de ácidos pelos grupos pirona e electrões π deslocalizados dos anéis aromáticos.....	21
Figura 1.10 – Basicidade relativa dos grupos pirona	23
Figura 2.1- Esquema representativo das condições de degaseificação.....	30
Figura 3.1 – Isotérmica de adsorção/desadsorção de azoto a 77K do tecido de carvão activado em análise: CA e CAO.....	39
Figura 3.2 – Representação gráfica BET aplicada à isotérmica de adsorção de azoto a 77K em CAO	40
Figura 3.3 – Representação gráfica BET aplicada à isotérmica de adsorção de azoto a 77K em CA	40
Figura 3.4 – Representação gráfica das curvas α_s para o tecido de carvão em análise: CA e CAO	41
Figura 3.5 – Representação gráfica das curvas DR para o tecido de carvão em análise. CA	41
Figura 3.6 – Curva de titulação massica do CAO nas diferentes condições de pH.....	44
Figura 3.7 – Curva de titulação massica do CA nas diferentes condições de pH	44
Figura 3.8 – Análise termogravimétrica do tecido de carvão em análise	45
Figura 3.9 – Difractogramas representativos das amostras analisadas.....	47
Figura 3.10. Isotérmica de adsorção de Fenol em CA	49

Figura 3.11. Isotérmica de adsorção de Fenol em CAO.....	49
Figura 3.12 – Isotérmicas de adsorção do PNF em CA para os diferentes tipos de pH..	50
Figura 3.13 – Isotérmicas de adsorção do PNF em CAO para os diferentes tipos de pH.....	50
Figura 3.14 – Isotérmicas de adsorção do MNF em CA.....	51
Figura 3.15 – Isotérmicas de adsorção do MNF em CAO.....	51
Figura 3.16 – Isotérmicas de adsorção do OCF em CA para os diferentes tipos de pH.	52
Figura 3.17 – Isotérmicas de adsorção do OCF em CAO para os diferentes tipos de pH.	52
Figura 3.18 – Isotérmicas de adsorção do PCF em CA para os diferentes tipos de pH.	53
Figura 3.19 – Isotérmicas de adsorção do PCF em CAO para os diferentes tipos de pH.	53
Figura 3.20 – Isotérmicas de adsorção do PC em CA para os diferentes tipos de pH...	54
Figura 3.21 – Isotérmicas de adsorção do PC em CAO (B) para os diferentes tipos de pH.....	54
Figura 3.22 -Isotermicas de adsorção dos seis adsortivos em estudo no CA sem condicionadores de pH.....	60
Figura 3.23 -Isotermicas de adsorção dos seis adsortivos em estudo no CAO sem condicionadores de pH.....	61
Figura 3.24 – Isotérmicas de adsorção do OCF em meio neutro.....	63
Figura 3.25 – Isotérmicas de adsorção do PC em meio neutro.....	63
Figura 3.26 – Isotérmicas de adsorção do Fenol em meio neutro.	64
Figura 3.27 – Isotérmicas de adsorção do MNF em meio neutro.....	64
Figura 3.28 – Isotérmicas de adsorção do PCF em meio neutro.	64
Figura 3.29 – Isotérmicas de adsorção do PNF em meio neutro.	65
Figura A3.1- Curva de titulação do NaOH para a determinação dos centros ácidos em CA.....	84
Figura A3.2 - Primeira derivada da curva de titulação da figura A3.1	84

Figura A3.3- Curva de titulação do NaOH para a determinação dos centros ácidos em CAO	85
Figura A3.4- Primeira derivada da curva de titulação da figura A3.3	85
Figura A3.5- Curva de titulação do HNO ₃ para a determinação dos centros básicos em CAO	86
Figura A3.6 - Primeira derivada da curva de titulação da figura A3.5	86
Figura A3.7 - Curva de titulação do HNO ₃ para a determinação dos centros básicos em CA.....	87
Figura A3.8 - Primeira derivada da curva de titulação da figura A3.7	87
Figura: A4.1- Espectro de absorvância de UV/Visível do adsorativo OCF, em meio básico	88
Figura: A4.2- Espectro de absorvância de UV/Visível do adsorativo OCF, em meio ácido.....	89
Figura: A4.3- Espectro de absorvância de UV/Visível do adsorativo MNF, em meio básico	90
Figura: A4.4- Espectro de absorvância de UV/Visível do adsorativo MNF, em meio ácido.....	91
Gráfico A5.1.1: Recta de calibração da solução de Fenol	92
Gráfico A5.2.1: Recta de calibração da solução de PNF	95
Gráfico A5.3.1: Recta de calibração da solução de MNF	97
Gráfico A5.4.1: Recta de calibração da solução de OCF	100
Gráfico A5.5.1: Recta de calibração da solução de PCF	102
Gráfico A5.6.1: Recta de calibração da solução de PC	105
Gráfico A6.1.1. Aplicação da equação de Langmuir para a absorção de F em CA	107
Gráfico A6.1.2. Aplicação da equação de Langmuir para a absorção de F em CAO ..	107
Gráfico A6.2. 1. Aplicação da equação de Langmuir para a absorção de PNF em CA (A) e CAO (B).....	108
Gráfico A6.3.1. Aplicação da equação de Langmuir para a absorção de MNF em CA (A) e CAO (B)	108

Gráfico A6.4.1. Aplicação da equação de Langmuir para a absorção de OCF em CA e CAO	109
Gráfico A6.5.1. Aplicação da equação de Langmuir para a absorção de PCF em CAO	109
Gráfico A6.5.2. Aplicação da equação de Langmuir para a absorção de PCF em CA	110
Gráfico A6.6.1. Aplicação da equação de Langmuir para a absorção de PC em CA (A) e CAO (B).....	110
Gráfico A7.1. Aplicação da equação de Freundlich para a absorção de F em CA (A) e CAO (B).....	111
Gráfico A7.2. Aplicação da equação de Freundlich para a absorção de PNF em CA (A) e CAO (B).....	111
Gráfico A7.3. Aplicação da equação de Freundlich para a absorção de MNF em CA (A) e CAO (B).....	112
Gráfico A7.4. Aplicação da equação de Freundlich para a absorção de OCF em CA (A) e CAO (B).....	112
Gráfico A7.5. Aplicação da equação de Freundlich para a absorção de PCF em CA (A) e CAO (B).....	113
Gráfico A7.6. Aplicação da equação de Freundlich para a absorção de PC em CA (A) e CAO (B).....	113
FiguraA. 9.1 – Rede de difracção Côncava .	118
Figura A. 9. 2 – Diagrama óptico representativo do modelo U-3010 .	119
Figura A. 9.3 – Esquema de um monocromador de Seya-Namioka.....	120
Figura A.9.4 Esquema do processamento e o sistema de controlo do espectrofotómetro modelo U – 3010.....	121

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1- Propriedades físicas e químicas dos compostos fenólicos em estudo	8
Tabela 2.1-Condições de operação para o traçado de isotérmicas de adsorção de azoto a 77K	31
Tabela 2.2 - Volume de X, HCl ou NaOH necessários para preparar cada solução.....	32
Tabela 2.3- Concentração da solução-mãe e gama de concentrações das soluções utilizadas na adsorção em CA e em CAO.....	34
Tabela 3.1 – Caracterização textural do tecido de carbono em análise CA e CAO.	42
Tabela 3.2- Centros ácidos (CA) e centros básicos (C _B) de CA e CAO determinados por titulação de retorno.	45
Tabela 3.3: Resultados da caracterização por difracção de raios X.....	47
Tabela 3.4 - c.d.o. de cada composto fenólico, nas condições de pH onde a absorvância registada assumiu valores mais altos.	48
Tabela 3.5: Parâmetros de Langmuir para os adsortivos em estudo.....	55
Tabela 3.6: Parâmetros de Feudlich para os adsortivos em estudo	57
Tabela 3.7: Carga da superfície do CA bem como da carga de cada composto fenólico em função do pH do meio.....	59
Tabela 3.8: Carga da superfície do CAO bem como da carga de cada composto fenólico em função do pH do meio.....	59
Tabela A1.1: Valores de adsorção/desadsorção de azoto a 77K para CA.....	81
Tabela A1.2: Valores de adsorção/desadsorção de azoto a 77K para CAO	81
Tabela A2.1: % de carvão em estudo e respectiva massa para a titulação mássica de CA	83
Tabela A2.2: % de carvão em estudo e respectiva massa para a titulação mássica de CAO.....	83
Tabela A5.1.1: Valores experimentais para o traçado da curva de calibração para o Fenol	92
Tabela A5.1.2: Preparação de soluções utilizadas para adsorção no Fenol.....	93
Tabela A5.1.3: isotérmica de adsorção em CA para o Fenol.	93

Tabela A5.1.4: isotérmica de adsorção em CAO para o Fenol.....	94
Tabela A5.2.1: Valores experimentais para o traçado da curva de calibração de PNF ..	94
Tabela A5.2.2: Preparação de soluções utilizadas para adsorção no PNF.	95
Tabela A5.2.3: isotérmica de adsorção para CA em PNF.	96
Tabela A5.2.4: isotérmica de adsorção em CAO em PNF	96
Tabela A5.3.1: Valores experimentais para o traçado da curva de calibração em MNF	97
Tabela A5.3.2: Preparação de soluções utilizadas para adsorção em MNF.	98
Tabela A5.3.4: Isotérmica de adsorção para CA em MNF.....	98
Tabela A5.3.4: Isotérmica de adsorção para CAO em MNF.....	99
Tabela A5.4.1: Valores experimentais para o traçado da curva de calibração para OCF	99
Tabela A5.4.2: Preparação de soluções utilizadas para OCF	100
Tabela A5.4.3: isotérmica de adsorção para CA em OCF.....	101
Tabela A5.4.4: isotérmica de adsorção para CAO em OCF.....	101
Tabela A5.5.1: Valores experimentais para o traçado da curva de calibração em PCF	102
Tabela A5.5.2: Preparação de soluções utilizadas para adsorção em PCF.....	103
Tabela A5.5.3: isotérmica de adsorção emCA para PCF	103
Tabela A5.5.4: isotérmica de adsorção em CAO para PCF.....	104
Tabela A5.6.1: Valores experimentais para o traçado da curva de calibração em PC .	104
Tabela A5.6.2: Preparação de soluções utilizadas para adsorção em PC.....	105
Tabela A5.6.3: isotérmica de adsorção em CA para PC.....	106
Tabela A5.6.4: isotérmica de adsorção em CAO para PC.....	106

LISTA DE ABREVIATURAS

- A_m – Área ocupada por uma molécula de adsorvato
- B – Ordenada na origem
- BET – Brunaur-Emmett-Teller.
 - S_{BET} – Área aparente BET
 - C – Constante BET
- C_A – Quantidade de centros ácidos (mmol/g) de uma amostra de carvão.
- C_B – Quantidade de centros básicos (mmol/g) de uma amostra de carvão
- C_{eq} – Concentração de adsorvato na solução após o equilíbrio
- DA – Dubinin-Astakhov.
 - n_0 = Quantidade limite de solvente que preenche os microporos
- DR – Dubinin-Radushkevich
 - V_0 – Volume de microporos
 - L_0 – Largura média dos poros
- DRX – Difração de raios X.
 - λ – Comprimento de onda
 - θ_{002} – Ângulo de Bragg entre o feixe incidente e o plano (002)
 - L_a – Largura média das microcristalites
 - L_c – Altura média das microcristalites
- DS – Dubinin-Stoeckli.

- E – Energia característica do sistema adsorvente-adsorvato
- E_0 – Energia característica para um dado adsorvente
- E_s – Parâmetro equivalente da energia característica utilizados na equação DRK
- K_F – Constante de Freundlich
- K_L – Constante de Langmuir
- L – Largura média dos poros
- m – Declive da recta
- MM – Massa molar de uma determinada molécula.
- N_A – Número de Avogadro
- n_{ads} – Número de moles de adsorvato adsorvido por unidade de massa de adsorvente.
- n_m – Capacidade da monocamada
- n_{mic} – Número de moles de microporos
- P_{cz} – Ponto de carga zero
- P – Densidade de uma substância
- p – Pressão de equilíbrio
- p^0 – pressão de saturação do adsorvato à temperatura de trabalho
- p/p^0 – Pressão relativa
- R – Constante dos gases perfeitos.
- S – Solubilidade de um dado soluto
- T – Temperatura
- V – Volume de adsorvato adsorvido por unidade de massa adsorvente

- V_{mic} – Volume de microporos
- α_s – Método alfa-s
 - α_s – Variável reduzida do método α_s
 - S_{ext} Área externa (método α_s)
 - V_s Volume de microporos
 - $(p/p^0)_s$ – Pressão relativa pré-seleccionada
- X – Composto fenólico genérico

DESIGNAÇÃO DAS AMOSTRAS E ADSORTIVOS

- CA – Carbono Activado em estudo
- CAO – Carbono Activado Oxidado em estudo
- F – Fenol
- PNF – p-nitrofenol
- MNF – m-nitrofenol
- OCF – o-clorofenol
- PCF – para-cloro-fenol
- PC – para-cresol

1.0 – INTRODUÇÃO

Dado que a indústria química continua em expansão, em resposta às exigências de uma população em crescimento, intensifica-se a necessidade do surgimento de processos Químicos com impactos ambientais negligenciáveis. Quando falamos de um desenvolvimento sustentável, é de importância central falarmos na capacidade de reduzir ou mesmo eliminar a introdução no ambiente de materiais danosos. Isto poderá ser conseguido através da descoberta de processos ambientalmente benignos é o desenvolvimento de métodos que reduzam a contaminação do ambiente e que, ao mesmo tempo, sustentam um elevado nível de eficiência em termos químicos e económicos. Assim surge com particular interesse o uso de carvão que oferece uma possibilidade de eficiência química e ambiental.

O carvão activado é uma forma de carbono, de grande porosidade podendo conter macro, meso ou micro poros, que adsorvem moléculas, sem contudo promover modificações químicas no produto tratado. Apresenta notáveis propriedades atribuídas à sua energia superficial, (forças de atracção física do tipo Van der Waals), com excelente poder de clarificação, desodorização e purificação de líquidos ou gases [1].

As propriedades físicas e químicas do carvão activado fazem dele um poderoso adsorvente. A sua utilização na remoção de metais pesados e compostos orgânicos tem sido estudada por diversos grupos de investigação pois é conhecida a sua capacidade de adsorver estes compostos que estão vulgarmente associados aos metais presentes nos efluentes industriais.

Cid *et tal.*, [1998], realizaram um estudo comparativo entre diferentes carvões activados e concluíram que a natureza do carvão, o processo de activação e as modificações químicas introduzidas por oxidação ou redução dos carvões activados são propriedades determinantes na capacidade máxima de remoção dos diferentes compostos orgânicos.

Conclusões semelhantes foram obtidas por Amal *et al.* (1999) num estudo efectuado em carvões de vários tipos aplicados à remoção de compostos orgânicos. Estes autores referem que a estrutura porosa do carvão determina a sua capacidade de adsorção, enquanto as suas propriedades químicas afectam a interacção com os adsorvatos polares e não polares.

Caracterização física/ química do carvão

Através dos carvões podemos obter materiais com excelentes propriedades e com um largo espectro de aplicações industriais, que muito tem contribuído para revolucionar a ciência dos nossos dias [2].

O termo carvão activado define um grupo de materiais com uma superfície interna e uma porosidade altamente desenvolvida bem como uma elevada capacidade de adsorver espécies químicas de fase líquida aquosa. Os carvões activados são adsorventes muito versáteis com um grande interesse industrial e com uma vasta gama de aplicabilidade relacionada principalmente com a sua capacidade de remover espécies indesejáveis e de purificação de misturas.

A natureza química do carbono activado é originada pela presença de grupos funcionais na sua superfície.

Do ponto de vista físico os materiais de carbono são constituídos por um esqueleto tridimensional de átomos de carbono (cerca de 90%) [3, 4, 5] e por uma percentagem de heteroátomos, tais como o oxigénio, hidrogénio, cloro azoto e enxofre (cerca de 45% mol da totalidade dos grupos funcionais) [4]. Os átomos de carbono têm maioritariamente hibridações sp^2 e são utilizados em folhas, designadas folhas grafénicas, do tipo que existem em grafite, mas imperfeitas.

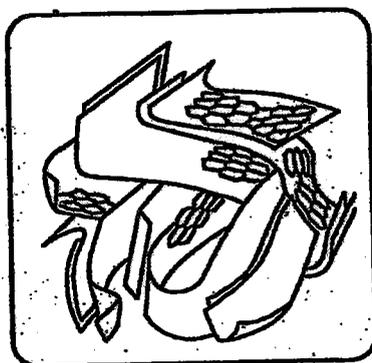


Figura 1.1 - Representação da base da estrutura dos materiais de carvão activado: folhas mais pequenas que os materiais grafíticos (5 a 500 nm), são torcidas e curvas e não são perfeitas: existem heteroátomos. Adaptado de Stoeckli (1990) [6].

A organização das folhas grafénicas no carvão activado foi descrita por Oberlin *et tal.* [7]. São enroladas umas sobre as outras o que proporciona a existência de muitos interstícios e lacunas do tamanho molecular ou superior que constituem os poros da partícula [7,8].

Sendo a adsorção um fenómeno essencialmente de superfície, para que um adsorvente tenha uma capacidade adsortiva significativa, deve apresentar uma grande área superficial específica, o que implica uma estrutura altamente porosa. As propriedades adsortivas dependem do tamanho dos poros, da distribuição do tamanho dos poros e da natureza da superfície sólida.

Os chamados adsorventes amorfos – como o carvão activado – apresentam áreas específicas entre 500-1500 m²g⁻¹, e uma faixa de distribuição de tamanho de poros bem ampla. Quanto ao tamanho dos poros, estes podem classificar-se em três categorias, conforme as recomendações da IUPAC [9]:

- Microporos: diâmetro < 2nm
- Mesoporos: diâmetro 2 - 50nm
- Macroporos: diâmetro > 50nm

São também utilizados os termos:

Ultramicroporos: diâmetro < 0.7nm

Supermicroporos: diâmetro: 0.7 – 2nm

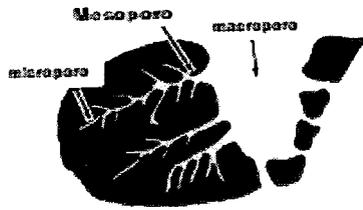


Figura 1.2 - Representação da estrutura porosa do carvão ativado[10].

Os microporos apresentam diferentes mecanismos de preenchimento dependendo da forma do poro e das propriedades do adsorvente, tais como tamanho e a forma. Estes poros são os responsáveis pela capacidade adsorvente dos carvões ativados pois existem em grandes quantidade [4].

Os macroporos constituem grande parte da área externa dos carvões ativados

Embora o grau e o tipo de porosidade estejam directamente relacionados com o tipo de precursor e com a extensão da activação, de uma forma geral, nos carvões ativados, a quantidade de microporos é muito superior à de meso e macroporos.

Teoria e Propriedades da adsorção

O fenómeno de adsorção consiste na transferência de um ou mais solutos de um fluido para a superfície de um sólido, o adsorvente. Esta interacção soluto/sólido deriva da existência de forças não compensadas à superfície do sólido, resultando numa distribuição de equilíbrio do soluto entre as duas fases (figura 1.3).

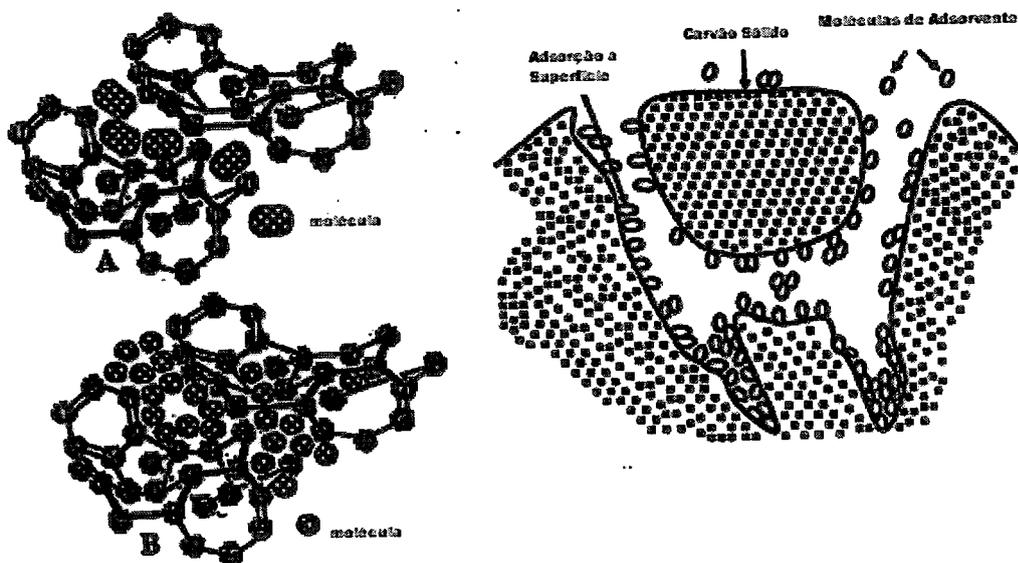


Figura 1.3 - Processo de adsorção nos carvões activados

Denomina-se *adsorvente* o sólido sobre o qual ocorre o fenómeno de adsorção; *adsorbato* a(s) espécie(s) química(s) retida(s) pelo adsorvente; e *adsortivo* a espécie antes de ser adsorvida [11].

O carvão activado é um dos primeiros adsorventes conhecidos e um dos mais utilizados actualmente. Pode ser produzido de várias maneiras e as suas características vão depender da matéria-prima utilizada e da forma de activação. Geralmente é produzido pela decomposição térmica de material carbonado seguido pela activação com vapor ou dióxido de carbono ou agentes genéricos a temperaturas elevadas. A sua superfície possui afinidade com substâncias de carácter orgânico, conferindo-lhe a sua principal aplicação actualmente, a descontaminação de água destinada ao consumo humano.

O fenómeno da adsorção é conhecido desde o século XVIII, quando se observou que uma certa espécie de carvão retinha nos seus poros grandes quantidades de vapor de água, o qual era libertado quando submetido ao aquecimento. Nas últimas décadas, com o avanço das pesquisas e conhecimentos na área, bem como o acentuado desenvolvimento registado na petroquímica, a adsorção passou a ser utilizada como uma operação unitária importante dentro da engenharia química. Actualmente, a adsorção é aplicada em processos de purificação e separação, apresentando-se como uma alternativa importante e economicamente viável em muitos casos.

Consoante a natureza das forças envolvidas pode falar-se em adsorção química ou adsorção física. Num processo de adsorção química há formação de ligações químicas

entre o soluto e o sólido, formando-se uma única camada de moléculas adsorvidas – monocamada. O calor de adsorção, por envolver ligações químicas, é da mesma ordem de grandeza dos calores de reacção (entre 200 e 800 KJ/mol [12]).

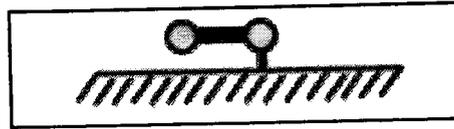


Figura 1.4 - Exemplificação de uma adsorção química [12].

Num processo de adsorção física as forças envolvidas são forças do tipo Van der Waals. Não há alteração química das moléculas adsorvidas, podem formar-se camadas moleculares sobrepostas e o calor de adsorção é normalmente mais baixo (entre 2 e 20 KJ/mol, [12]).

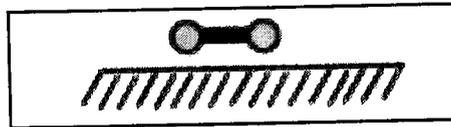


Figura 1.5 - Exemplificação de uma adsorção física [12].

A capacidade de adsorção de um sólido é proporcional à superfície de contacto soluto/sólido. É por este motivo que os adsorventes são usualmente sólidos porosos com elevadas áreas superficiais (p.e. a área específica do carvão activado varia entre 500 e 1500 m²/g (Le Van e tal. 1997).

A adsorção física constitui o princípio da maioria dos processos de purificação e separação e é um fenómeno reversível onde se observa normalmente a deposição de mais de uma camada de adsorbato sobre a superfície adsorvente. As energias libertadas são relativamente baixas.

O mecanismo de adsorção de compostos fenólicos, em carvões activados, tem sido objecto de estudo e investigação ao longo dos últimos anos. Os resultados demonstram que o processo de adsorção é um processo de adsorção física [13, 14, 15,16] sendo as forças de interacção adsorvente adsorbato envolvidas, do tipo de forças de Van der Waals, e interacções dipolo-dipolo, [17, 18, 19].

A adsorção em sólidos adsorventes tem despertado um enorme interesse na área ambiental, pelo facto de que este processo permite remover eficientemente poluentes, orgânicos e inorgânicos, dissolvidos em concentrações baixas [4, 20, 21, 22]. A capacidade de remoção do poluente (capacidade adsortiva) está relacionada, basicamente, com a área superficial disponível no sólido adsorvente (Féris, 2001), com a estrutura dos poros, a natureza química da superfície, e do pH da solução aquosa bem como com o tipo de substituintes do adsorvato [14, 23, 24].

Dada a alta eficiência atingida na adsorção, este processo de remoção é muito utilizado no final da sequência do tratamento de efluentes. O carvão activado, na forma granular ou em pó, tem sido o material adsorvente que, tradicionalmente se aplica no tratamento de efluentes na remoção do odor, sabor e cor causados pela presença de poluentes (Weber e Morris, 1963; Walker e Weatherley, 1999).

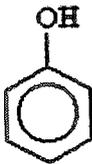
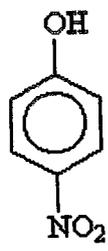
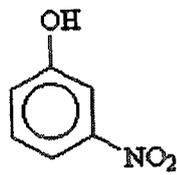
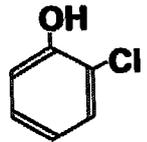
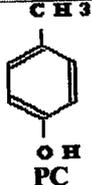
Paralelamente, um grande número de aplicações industriais requerem adsorventes que possam reduzir a concentração de impurezas para níveis mínimos num curto espaço de tempo. Portanto, existe a necessidade de desenvolver materiais adsorventes mais eficientes do que os carbonos activados actualmente existentes e de custos menores de modo que tenham, no mínimo, três requisitos (Clarisse *et al.*, 1999): (i) processo de adsorção com óptima cinética, (ii) material de baixo custo, (iii) material com potencialidades de reutilização.

Os processos de adsorção e de separação sólidos/líquido contínuos objectivam à remoção dos poluentes carregados nos adsorventes seguido da retirada do sólido do efluente tratado. Os diversos processos existentes diferenciam-se pela forma como o adsorvente é tratado, seja antes da remoção dos poluentes ou durante a adsorção propriamente dita (Féris, 2001).

Considerações sobre os adsorvivos em estudo

Neste trabalho será estudada a capacidade adsortiva de um tecido de carvão activado para 6 compostos fenólicos. Algumas das suas propriedades físicas e químicas são apresentadas na tabela 1.1. Eles são: fenol (F), p-nitrofenol (PNF), m-nitrofenol (MNF), o-clorofenol (OCF), p-clorofenol (PCF) e p-cresol (PC).

Tabela 1.1: Propriedades físicas e químicas dos compostos fenólicos em estudo [23, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31]

Adsorvivo em Estudo	Pe / Pf	Peso Molecular (g/mol)	Solubilidade em água a 25°C (g L ⁻¹)	pK _a (a 25°C)	σ* (nm ²)
 Fenol	181.7°C / 40.5°C	94.1	84.045 ± 0.011	9.92	0.437
 PNF	279°C / 114°C	139.1	15.599 ± 0.033	7.15	0.519
 MNF	194°C / 97°C	139.1	0.197 ± 0.031	8.28	0.519
 OCF	175.6°C / 7°C	128.6	22.660 ± 0.217	8.49	0.482
 PCF	200°C / 33,5°C	128.6	25.540 ± 0.020	9.18	0.482
 PC	202°C / 35°C	108.2	19.342 ± 0.030	10.17	0.475

σ* área da secção transversal dos compostos fenólicos

Fenol é o nome comum do monohidroxibenzeno, C_6H_5OH , sendo também usado para designar genericamente os elementos da classe de compostos aromáticos, cujas moléculas contenham um ou mais grupos hidroxilo directamente ligados a um ou mais anéis benzénicos. Para efeitos de distinção, é habitual designar os compostos do primeiro grupo por fenóis simples e os do segundo por polifenóis. Estes compostos fenólicos mais complexos proliferam na natureza na composição da maioria dos produtos de origem vegetal.

A nível nacional, os fenóis são um dos poluentes contemplados no Decreto-Lei nº. 236/98, sendo a sua concentração máxima admissível na descarga de uma água residual de 0,5 mg/L (expressa como fenol (C_6H_5OH)). As razões deste carácter poluente são, por um lado, o odor e sabor desagradáveis conferidos pelos fenóis, quer ao meio aquoso onde forem descarregados, quer às formas de vida que nele existem e por outro, a toxicidade destes compostos para algumas formas de vida.

Os compostos fenólicos (incluindo fenóis simples e polifenóis) estão tipicamente presentes em efluentes de empresas produtoras de resinas fenólicas e de anilina e nos efluentes dos lagares de azeite (*águas ruças*), siderurgias, de algumas empresas têxteis e de tratamento de superfícies e em empresas processadoras de produtos de origem vegetal [14, 20, 23, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39].

O fenol e os seus cloros derivados são poluentes tóxicos, que também podem ser encontrados nos esgotos industriais e na formulação de insecticidas, herbicidas e fungicidas, que possuem actividade carcinogénica, teratogénica e mutagénica sobre os seres humanos [14, 33, 40, 41]. De entre os métodos químicos de descontaminação incluem-se a extracção com solventes, a adsorção em carvão activado e a oxidação química, os quais são muito eficientes, mas dispendiosos, além de gerarem subprodutos tóxicos.

Na remoção destes compostos em soluções aquosas têm sido utilizados fundamentalmente carvões activados, com o inconveniente de que durante o processo de desadsorção, que implica uma oxidação, é perdida uma percentagem significativa do adsorvente.

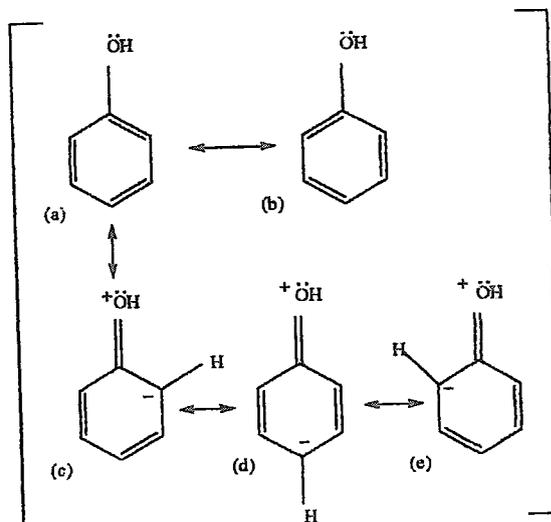


Figura 1.6 - Formas de ressonância do fenol [42]

O segundo aspecto, não menos importante, é a capacidade que os compostos fenólicos apresentam de perda do protão do grupo hidroxilo, e que lhes confere um carácter ácido acentuado. Esta força ácida varia com o substituinte ligado ao anel benzénico [42].

Se se ligar um grupo aceitador de electrões nas posições orto ou para o ião fenolato fica estabilizado e a reacção de desprotonação dá-se em maior extensão do que no fenol. É o que acontece no PNF cuja constante de acidez é relativamente superior à do fenol devido à ligação do grupo nitro (-NO₂) na posição para [42].

Em 1968, Caughlin e Ezra, sugeriram que a baixas concentrações as moléculas de fenol adsorviam ao carvão orientadas paralelamente em relação às folhas grafénicas, e ligavam-se a estas por forças de dispersão entre os electrões π das folhas grafénicas e as moléculas de fenol.

Mahaian *et. al.* (1980) consideraram que para além dessas ligações havia também a considerar ligações por ponte de hidrogénio com os grupos oxigenados, mas que neste caso existia uma forte competitividade entre as moléculas de fenol e a água.

Todos os autores referidos são unânimes em concluir que em qualquer das situações, existe uma diminuição da capacidade adsortiva do fenol quando o carvão é oxidado, e paralelamente ao aumento da capacidade adsortiva de bases. Estes resultados são justificados pelo aumento de grupos com oxigénio na superfície do carvão e conseqüentemente pela diminuição da densidade de electrões π deslocalizados nas folhas grafénicas [17, 26], pelo aumento do carácter hidrofílico do carvão activado (conferindo-lhe uma maior afinidade para a água e menor para o fenol) e, obstrução dos poros mais

pequenos por grupos funcionais que resultam da oxidação, o que diminui a área superficial disponível.

Métodos de caracterização química e textural dos carvões activados

Ao longo dos tempos têm sido utilizadas várias metodologias e técnicas experimentais para estudar as propriedades e a estrutura porosa e química dos carbonos activados. Assim, na determinação da natureza química têm sido utilizadas, para além de várias técnicas analíticas tais como análise elementar [43, 44, 45], titulações ácido base [46] e titulações massicas [47], técnicas espectroscópicas tais como a espectroscopia fotoelectrónica de raios X (XPS) [48, 49, 47] e também outro tipo de técnicas tais como análise termogravimétrica [49, 50].

Estas técnicas, serviram de base à caracterização do carvão em estudo. Esta questão será discutida pormenorizadamente no capítulo 3.

A caracterização da porosidade destes materiais é usualmente efectuada através da análise de isotérmicas de adsorção de vários adsorptivos, normalmente realizadas a temperaturas inferiores à sua temperatura crítica, por vários métodos tais como Brunauer-Emmett-Teller (BET) [51, 52, 53, 54, 55], α_s [54, 56], t [52, 57], Dubinin-Radushkevich (DR) [53, 55, 58], Dubinin-Stoeckli (DS) [58], Dubinin-Astakhov (DA) [58], Stoeckli, Barrett-Joyner-Halenda (BJH) [55], Horvath-Kawazoe (HK) [53, 54], teoria do funcional da densidade (DFT) [53, 54] e processos de simulação computacional utilizando os métodos de Monte Carlo e dinâmica molecular. Apenas alguns métodos atrás citados serão a seguir brevemente discutidos, nomeadamente os usados no presente trabalho (BET, DR, e α_s).

O adsorptivo padrão para a caracterização de sólidos porosos recomendados pela IUPAC [59] é o azoto a 77K. Esta recomendação é internacionalmente aceite pela comunidade científica, tal como prova o facto de a esmagadora maioria dos trabalhos publicados sobre a caracterização porosa de materiais de carbono utilizar este gás.

Para além destes métodos, ditos clássicos, têm sido utilizadas, como complemento dos estudos de adsorção atrás citados técnicas microscópicas. Neste trabalho foi aplicada a técnica de difracção de raios X.

O primeiro passo a ser dado para a caracterização da porosidade de determinado material é a observação da forma da isotérmica de adsorção de forma a identificar que tipo de sólido temos e que tipo de processo (s) de adsorção está (ão) presente (s) [60]. De acordo com a IUPAC [59] [60] as isotérmicas podem ser classificadas de acordo com a sua forma em vários grupos.

Os materiais apenas microporosos apresentam isotérmicas do tipo I sendo o processo de adsorção governado pelo preenchimento dos microporos (parte inicial da isotérmica), estes materiais são também caracterizados por apresentarem áreas externas pequenas (relacionado com o baixo declive da zona de patamar). As formas mais complexas estão associadas com adsorção em multicamada e/ou com variações do tamanho dos poros. Muitos modelos matemáticos de isotérmicas de adsorção encontram-se reportados na literatura para correlacionar dados de equilíbrio para os vários tipos de isotérmicas existentes.

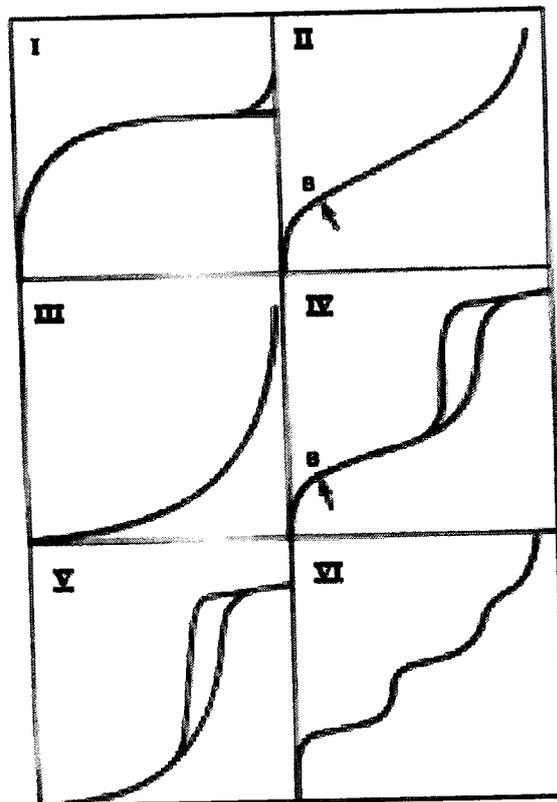


Figura 1.7 - Classificação de IUPAC das Isotérmicas (n versus P/P°).

A caracterização da porosidade não é uma tarefa fácil, sendo por vezes até bastante complexa, pois logo à partida não existe nenhum método que consiga, só por si, fornecer informação completa acerca da porosidade dos materiais. Cada método fornece informações específicas, limitadas e complementares que dependem, entre outros factores, do princípio envolvido e da natureza do gás utilizado.

A determinação da área superficial é internacionalmente efectuada recorrendo ao método BET. Embora seja hoje reconhecido que esta teoria é baseada num modelo bastante simplificado de aplicabilidade em muitos casos questionável, esta teoria tem uma importância histórica tremenda de tal forma que ao longo dos últimos 60 anos tem sido utilizada por quase todos os investigadores. O valor da área superficial assim determinada é um parâmetro importante na comparação entre vários materiais e na especificação de patentes [27, 61]. A equação BET, na sua forma linear está apresentada na equação em (1.1)

$$\frac{p}{n_{ads}(p^{\circ} - p)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{(C-1)}{n_m C} \frac{p}{p^{\circ}} \quad (1.1)$$

Onde, p é a pressão de equilíbrio, p° a pressão de saturação do adsorvivo à temperatura de trabalho, n_{ads} a quantidade adsorvida, C é uma constante relacionada com a energia de adsorção e n_m a capacidade da monocamada.

A aplicação desta equação requer uma relação linear entre $\frac{p}{n_{ads}(p^{\circ} - p)}$ e $\frac{p}{p^{\circ}}$, pelo que na maioria dos casos se limita a uma pequena parte da isotérmica confinada a p/p° menor do que 0,30 [27,59,60,62]. A área superficial específica, S_{BET} ($m^2 g^{-1}$), é determinada através da equação (1.2)

$$S_{BET} = n_m L a_m \quad (1.2)$$

Onde, L é o número de Avogadro (mol^{-1}), a_m a área da molécula do adsorvato na monocamada completa (m^2). O valor de a_m mais usual para o azoto a 77K é $0,162 \text{ nm}^2$ [59,60]. Contudo deve-se ter em atenção que um valor sempre constante de a_m para todos os sistemas é altamente improvável na medida em que este valor está dependente do empacotamento das moléculas de azoto na superfície, que é influenciado pelas interacções adsorvente-adsorvato [59,60,63]. São considerados valores maiores em carvões grafitizáveis e mais baixos noutros sólidos.

A isotérmica tipo I é bastante utilizado na adsorção de carvões. O modelo BET assume que as moléculas são adsorvidas em camadas sobrepostas. Cada camada adsorve de acordo com o modelo de Langmuir.

A teoria BET pressupõe o seguinte:

- 1- a superfície energeticamente homogénea;
- 2- a multicamada tem uma espessura infinita a $p/p^0 = 1$;
- 3- a partir da 2ª camada a energia de adsorção tem o mesmo valor da energia de liquefacção do adsorvato,
- 4- não existem interações adsorvato-adsorvato.

Mesmo nos casos em que a aplicação desta equação origine uma zona linear não quer dizer que a teoria se aplique. Convém não esquecer que a teoria BET não considera o preenchimento dos microporos e, portanto, neste caso não pode ser utilizada com um grau de certeza elevado conduzindo geralmente à obtenção de valores superiores aos reais [64]. Este método é válido no tratamento de isotérmicas do tipo II e IV [27] desde que o valor de C não seja muito alto nem muito baixo (geralmente entre 50 e 150) e que a zona linear inclua o ponto B. Nos materiais microporosos o termo área superficial não tem grande significado físico [60, 65] e, portanto, a IUPAC recomenda que se utilize o termo área superficial aparente indicando o método, o adsorvato e a temperatura utilizados [59, 60]. Nestas condições a quantificação do volume poroso fornece uma descrição mais apropriada da estrutura porosa dos materiais.

O mecanismo de preenchimento dos microporos depende do raio do poro, da dimensão molecular e da forma do poro [27,66]. O preenchimento dos poros mais estreitos (menor ou igual a duas vezes a dimensão da molécula do adsorvato), designado por preenchimento primário [27], ocorre a valores de p/p^0 baixos (até cerca de 0,01) e está associado a interações adsorvente-adsorvato com a entrada de moléculas individuais de adsorvato nos poros. Este processo é caracterizado por um potencial de adsorção acrescido devido à proximidade das paredes dos poros [18] o que resulta numa distorção das isotérmicas de adsorção nesta zona de pressões relativas. Por outro lado o preenchimento dos microporos mais largos (2 a 5 vezes a dimensão da molécula do adsorvato), designado por processo secundário [27,66], ocorre através de um processo cooperativo a valores de p/p^0 mais elevados e implica interações entre moléculas de adsorvato.

A adsorção em sólidos microporosos pode ser descrita pela Teoria do Preenchimento Volúmico de Microporos (TVFM) proposta por Dubinin [67] sendo a microporosidade caracterizada pelo uso da equação DR, que na sua forma linear pode ser escrita da seguinte maneira:

$$\log(n_{ads}) = \log(n_{mic}) - \left[2.303 \left(\frac{RT}{E_0 \beta} \right)^2 \right] \log^2 \left(\frac{P^0}{P} \right) \quad (1.3)$$

onde, n_{mic} é a capacidade dos microporos, β o coeficiente de afinidade do adsorvido (0,34 para o azoto [53]), E_0 a energia característica, R a constante dos gases ideais e T a temperatura.

Este método dá uma boa descrição dos materiais na ausência de efeitos de peneiro molecular [68] e quando a distribuição dos poros é confinada aos microporos [69]. A equação DR será aplicável se a representação gráfica de $\log(n_{ads})$ em função de $\log^2 \left(\frac{P^0}{P} \right)$ for linear. De facto esta equação foi aplicada a vários materiais de carbono tendo-se verificado linearidade numa gama limitada de pressões relativas. A partir da ordenada na origem da recta traçada na zona linear do gráfico pode-se determinar o volume microporoso, V_0 ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$), utilizando para tal uma metodologia análoga à apresentada na equação (1.5) para o método α_s , a seguir descrito. A partir do declive é possível determinar a largura média dos microporos, L_0 (nm), através da relação ilustrada na equação (1.4) proposta por Stoeckli e colaboradores [70] onde se utiliza E_0 em KJmol^{-1} .

$$L_0 = \frac{10.8}{E_0 - 11.4} \quad (1.4)$$

Com base no estudo de materiais com distribuições mais amplas de microporos Dubinin [67] propôs também a utilização da equação DR desdobrada em dois termos para que cada parcela traduza uma determinada gama de tamanho de microporos diferenciando os microporos primários e secundários. Posteriormente Stoeckli [71], com o objectivo de obter uma distribuição de poros, propôs uma generalização desta equação definindo a isotérmica de adsorção como um somatório das contribuições dos vários tipos de poros. Neste caso foi

utilizada para a distribuição de poros uma função do tipo gaussiano no que diz respeito à constante estrutural (B) da teoria DR que está relacionada com a energia característica de acordo com a expressão $B=5.304 (R/E_0)^2$. Esta generalização é normalmente conhecida pela equação Dubinin-Radushkevich-Stoeckli (DRS). A mesma generalização pode ser feita utilizando a equação Dubinin-Astakhov (DA), obtendo deste modo uma distribuição gaussiana do tamanho de poros com base na energia característica [72]. Stoeckli para além da função do tipo gaussiano utilizou também distribuições assimétricas [72].

A análise de isotérmicas de adsorção pode também ser efectuada recorrendo ao método α_s , proposto por Gregg e Sing [73]. Neste método [27, 73] esta isotérmica é comparada com uma isotérmica, dita de referência, traçada nas mesmas condições num sólido padrão não poroso de química superficial semelhante ao sólido em análise. A selecção apropriada do material de referência [52, 60] é de extrema importância pois nela reside a chave do sucesso da aplicação do método α_s . A isotérmica de referência é colocada numa forma reduzida representando a quantidade α_s vs p/p^0 , em que α_s traduz a adsorção numa forma reduzida obtida da divisão da quantidade adsorvida pela quantidade adsorvida à pressão relativa de

$$0,4 \quad \alpha_s = \frac{n_{ads(ref)}}{n_{ads(ref)} p / p^0 = 0,4} \quad [27].$$

De seguida efectua-se o traçado do gráfico α_s onde se representa a quantidade adsorvida pela amostra em função do valor correspondente de α_s lido na isotérmica de referência à mesma pressão relativa. Esta representação deve ser linear, pelo menos numa gama limitada de valores de α_s , sendo a ordenada na origem igual à capacidade dos microporos, n_{mic} . Considerando que a densidade do adsorvato nos poros é igual à do adsorvativo no estado líquido (o que nem sempre é verdade) podemos determinar o volume microporoso, V_s ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$), através da relação (1.5):

$$V_s = n_{mic} M/\rho \quad (1.5)$$

Onde, M é a massa molar do adsorvativo e ρ a densidade do adsorvato (para o azoto a 77K 0.808gcm^{-3} [27]).

Considerando que $\frac{S_{ext}}{S_{ref}} = \frac{\frac{n_{ads(amostra)} - n_{mic}}{n_{ads(ref)} p / p^{\circ}=0.4}}{\frac{n_{ads(ref)}}{n_{ads(ref)} p / p^{\circ}=0.4}}$ podemos determinar a área externa da amostra,

$$S_{ext} \text{ (m}^2\text{g}^{-1}\text{)}, \text{ a partir da área de referência, } S_{ref}, \text{ e do declive da recta, } d_{os} = \frac{\frac{n_{ads(amostra)} - n_{mic}}{n_{ads(ref)}}}{\frac{n_{ads(ref)} p / p^{\circ}=0.4}},$$

através da relação que se segue (1.6)

$$S_{ext} = d_{os} x \left(\frac{S_{ref}}{n_{ads(ref)} p / p^{\circ}=0.4} \right) \quad (1.6)$$

Existem trabalhos publicados [74, 75] que a partir da observação de duas zonas lineares nas curvas α_s sugerem que a primeira (para $\alpha_s < 1$) está ligada aos microporos estreitos e que a segunda ao volume microporoso total (para $\alpha_s > 1$).

Os volumes microporosos determinados pelos métodos α_s e DR dão valores semelhantes se o gráfico DR apresentar linearidade até pressões relativas de 0.05 [66]. Quando esta linearidade está limitada até valores de pressão relativa de 0.005 e o gráfico α_s apresenta para valores de α_s baixos e elevados duas zonas lineares distintas, o volume obtido pelo método DR será menor do que pelo método α_s . Neste caso o método DR só tem aplicação na zona de preenchimento dos microporos primários e o método α_s numa zona mais vasta de pressões relativas, isto é, nestas condições o método DR só consegue quantificar os microporos primários e o método α_s os microporos primários e secundários [18] e portanto, no caso de só existirem microporos primários o valor de V_0 é aproximadamente igual a V_s , no caso de existirem também microporos secundários V_s será maior do que V_0 .

No estudo da estrutura física e cristalina são normalmente usadas as técnicas de microscopia de varrimento [76, 77, 78, 79], microscopia de varrimento de efeito de túnel, microscopia electrónica de transmissão (TEM) e difracção de raios X (DRX).

Em virtude de o carvão activado apresentar localmente alguma ordenação, traduzida pela presença de microcristalites, quando analisados por difracção de raios x apresentam duas bandas de aspecto Gaussiano características deste tipo de materiais e correspondentes aos planos (002), $2\theta \sim 25^\circ$, e (100) e (101), $2\theta \sim 45^\circ$. As bandas correspondentes aos planos (100) e (101) encontram-se sobrepostas originando uma única banda no difractograma que geralmente se designa como (10).

É possível determinar o espaçamento interplanar, d_{002} (nm), que indica o espaçamento médio entre as folhas aromáticas dentro de uma camada (figura 1.9), por aplicação directa da Lei de Bragg à banda (002) que se traduz pela equação (1.7) [80, 81,82]

$$\lambda = 2d_{002}\text{Sen}(\theta_{002}) \quad (1.7)$$

Onde θ_{002} é o ângulo de Bragg entre o feixe e o plano (002) e λ o comprimento de onda dos raios x utilizados.

Pode também obter-se uma estimativa do tamanho médio das microcristalites mediante a aplicação da equação empírica de Debye-Scherrer (equação 1.8) [82, 83]

$$L_{hkl} = K\lambda / \beta_L \cos\theta_{hkl} \quad (1.8)$$

Onde L_{hkl} é o tamanho médio dos microcristalites, K o parâmetro de Scherrer (constante dependente da geometria dos microcristalites) e β_L o alargamento do pico devido ao tamanho dos microcristalites.

Por forma a ser calculada uma estimativa do tamanho dos microcristalites podem ser determinados os parâmetros L_c e L_a (nm), que correspondem respectivamente à altura e largura destas estruturas, tal como se pode ver na figura 1.8. Para o cálculo de L_c e L_a particulariza-se a equação 1.8 para os planos (002) e (10) através das equações de Warren,

equações 1.9 e 1.10 [82], tomando respectivamente o parâmetro de Scherrer os valores de 0.90 e 1.80.

Pela análise destas equações pode-se observar que o alargamento das bandas obtidas no difractograma está inversamente relacionado com a altura e a largura das microcristalites.

$$L_c = (0.90\lambda / \beta_L \cos\theta_{002}) \quad (1.9)$$

$$L_a = (1.84\lambda / \beta_L \cos\theta_{10}) \quad (1.10)$$

Sendo β_L , a largura do pico a meia altura. Na verdade o valor a utilizar deve ser o resultado da correcção do erro instrumental em relação ao alargamento das bandas, $\beta_L = (B^2 - b^2)^{1/2}$, onde B-largura experimental, b-largura determinada para uma substância padrão bem conhecida e bem cristalizada.

É de salientar que apesar de estes parâmetros fornecerem uma estimativa bastante aproximada, o tamanho real das microcristalites não é exactamente igual a L_a e L_c devido a interferências provocadas por defeitos ou desordenamentos dentro da camada aromática que leva a que as folhas aromáticas não estejam todas exactamente paralelas entre si [84]. Este facto provoca uma interferência no feixe de raios X e por conseguinte origina valores ligeiramente diferentes dos reais. No entanto os valores L_a e L_c constituem instrumentos valiosos no estudo comparativo de várias amostras, desde que determinadas nas mesmas condições.

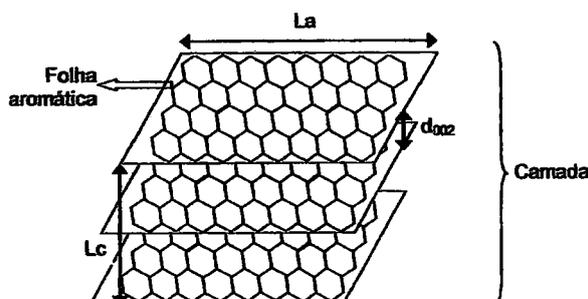


Figura 1.8 – Desenho esquemático das estruturas microcristalinas do carvão activado. D_{002} , L_c e L_a parâmetros determinados por difracção de raios X.

Determinação do ponto de carga zero

Na superfície de carbonos activados existem vários tipos de grupos ácidos e básicos. Em soluções aquosas, a natureza da superfície e o pH são interdependentes, podendo a carga superficial ser positiva, negativa ou nula, conforme a composição da solução. O índice que caracteriza a acidez de um carvão em suspensão aquosa é o ponto de carga zero (pcz), cujo valor de pH corresponde a uma determinada densidade de carga de superfície nula ($v^0 = 0$) [85].

A titulação potenciométrica a diferentes forças iónicas tem sido o método mais utilizado para a determinação do pcz. Contudo, devido à incerteza inerente a este método, foi proposto por Noh e Schwarz um método alternativo denominado titulação mássica [86, 87,88]. Segundo estes autores os valores de pH de uma suspensão em função da % em massa de carvão convergem para um patamar que corresponde ao pcz.

Quanto menor for o ponto de carga zero da superfície de um carvão, maior será a carga negativa em meio neutro da sua superfície e mais ácido é o carvão, ou seja maior é a quantidade de grupos ácidos ligados à superfície.

A superfície do carvão apresenta carga eléctrica. A intensidade dessa carga depende da composição química do carvão e do pH da solução. A carga surge na superfície principalmente por duas razões. Por um lado, devido à presença de grupos funcionais ácidos ou básicos, e por outro lado devido ao facto de os electrões π deslocalizados nas folhas grafénicas que actuam como bases de Lewis e formam complexos com a água, que pode ser traduzida pela reacção química: $C \pi + 2H_2O \rightarrow C \pi - H_3O^+ + OH^-$ [89, 90].

Ao longo dos tempos têm sido propostas várias teorias sobre a adsorção de ácidos pelos materiais de carbono das quais destacamos os trabalhos pioneiros de Garten e Weiss [91, 92] que em 1957 postularam que o carácter básico era devido a grupos cromeno, sugerindo também a presença de grupos quinona. Contudo, nunca foram encontradas evidências experimentais da existência destes grupos de tal forma que em 1971 Boehm e Voll [93] afastaram esta hipótese tendo avançado como justificação para as propriedades básicas a presença de grupos pirona formados por exposição ao ar de materiais aquecidos a cerca de 900°C e arrefecidos sob um gás inerte. Hoje em dia, é aceite que as propriedades básicas são devidas a grupos pirona, alguns grupos azotados e aos electrões π deslocalizados dos anéis aromáticos que podem actuar como bases de Lewis [89,94]. A extensão da acção básica

destes electrões está relacionada não só com o tamanho médio dos planos basais das microcristalites como também com a presença de grupos funcionais oxigenados nas folhas aromáticas na medida em que estes grupos provocam uma maior localização dos electrões π com a consequente diminuição da densidade electrónica e, portanto uma menor capacidade para estabilizar a carga positiva envolvida na adsorção de ácidos. Montes-Morán e colaboradores [94] através de cálculos ab initio da interacção entre electrões π e H_3O^+ mostraram que é razoável pensar na adsorção de ácidos tal como está ilustrado na figura 1.9 e que os electrões π têm de facto um peso importante na basicidade dos materiais tendo concluído também que a energia da ligação $\text{C}_\pi\text{-H}_3\text{O}^+$ é aumentado devido aos efeitos produzidos pelo contacto $\pi\text{-}\pi$ e pelos anéis aromáticos condensados. Boehm [8] afirma que nos grupos pirona o oxigénio do tipo éter pode em alguns casos estar substituído por azoto, na medida em que o azoto também pode estabilizar a carga positiva por ressonância. Devido à natureza heterogénea dos materiais de carbono é razoável acreditar que numa só amostra possam simultaneamente exercer a sua influência vários mecanismos de basicidade.

Em relação aos grupos pirona, tal como está ilustrado na figura 1.10, foi concluído que o carbonilo e o grupo éter estavam em anéis separados e constituíam um único grupo básico. Menéndez e colaboradores [95,96] estudaram por cálculos ab initio a basicidade de várias estruturas do tipo pirona tendo concluído que a posição relativa dos dois oxigénios influencia bastante o carácter básico deste tipo de grupo, tal como pode ser observado na figura 1.10, na medida em que a estabilização da carga por ressonância, determinada pela posição relativa do oxigénio do tipo éter, é um facto muito importante no carácter básico dos grupos pirona.

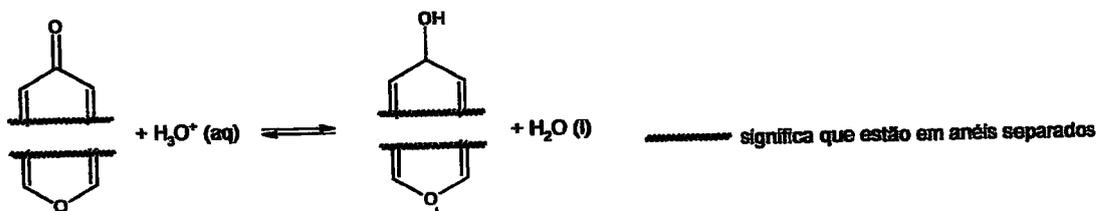


Figura 1.9 – Representação esquemática da adsorção de ácidos pelos grupos pirona e electrões π deslocalizados dos anéis aromáticos.

Na figura 1.10, na medida em que a estabilização da carga por ressonância, determinada pela posição relativa do oxigénio do tipo éter, é um factor crucial no carácter básico dos grupos pirona. Como se pode ver na figura 1.11 estão inscritos os valores determinados de pKa [95] e da energia de interacção em fase gasosa dos grupos pirona com H_3O^+ (ΔG) [96]. Estes autores concluíram que em fase aquosa [95] as estruturas da figura 1.11 podiam ser ordenadas por ordem decrescente de basicidade $4 > 5 > 1 > 2 > 3$

A maior parte dos trabalhos publicados sobre as propriedades ácido/base dos materiais de carbono dizem respeito à procura e identificação de grupos superficiais oxigenados. Kapteijn e colaboradores [97] afirmaram em 1999 que ainda não havia estudos sobre o desenvolvimento de grupos funcionais com azoto ao longo da activação.

Para melhorar a eficiência de um carvão activado procede-se a modificações na sua composição química, após o processo de activação. A finalidade é introduzir novos grupos funcionais na superfície do carvão. Desta forma o número de carbonos ligados à superfície irá aumentar. O oxigénio é introduzido pelo agente oxidante e forma novas ligações carbono – oxigénio preferencialmente nas extremidades e nos cantos das folhas grafiticas (centros com grande reactividade), ou incorpora-se nos anéis de carbono formando sistemas de anéis heterocíclicos [5]. Estas novas ligações diminuem o grau de insaturação nos anéis aromáticos das folhas grafiticas [5] e a superfície do carvão fica rica em grupos funcionais com oxigénio que podem ser ácidos (aumentando a capacidade adsortiva para as bases) ou básicos (aumentando a capacidade adsortiva para os ácidos). Consequentemente o pcz do carvão varia, pois aumentam o número de grupos ionizáveis e aumenta o carácter hidrofílico, aumentando também a afinidade para a água. A oxidação diminui a actividade catalítica da superfície e aumenta a afinidade do carvão para a água, uma vez que a superfície fica mais polar. Os agentes mais comuns são: ozono, oxigénio do ar, dióxido de azoto, dióxido de carbono e algumas soluções concentradas de ácido nítrico. O processo de oxidação pode ser acompanhado por um aumento de temperatura.

A natureza e quantidade de grupos oxigenados no carvão dependem da área superficial, do tamanho das partículas, da quantidade de matéria inorgânica (conteúdo em cinzas), da temperatura bem como do grau de carbonização do carvão [4,5]

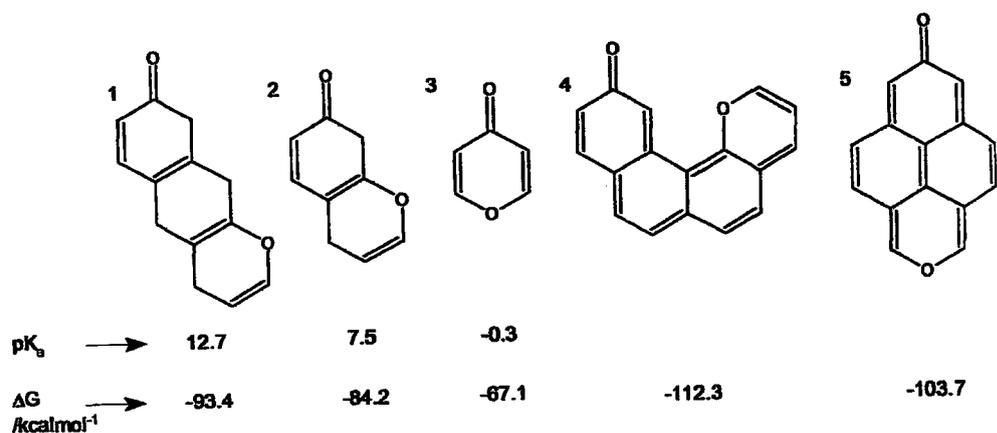


Figura 1.10 – Basicidade relativa dos grupos pirona (In tese de Doutoramento Prof. Dr. João Nabais)

Isotérmicas de adsorção

Quando se pretende tirar conclusões de natureza quantitativa, ou simplesmente qualitativa, sobre a dependência relativa de duas ou mais grandezas, há muitas vezes interesse em traduzir os resultados numéricos de que se disponha sob a forma de gráficos. Com efeito, a representação gráfica de resultados numéricos, além de pôr em destaque os aspectos característicos da dependência entre as grandezas com mais evidência do que a leitura do correspondente conjunto de valores, permite, quando se trate de resultados experimentais, uma análise numérica rápida e relativamente precisa de muitos problemas.

A vantagem da utilização de modelos matemáticos no estudo das isotérmicas de adsorção reside no facto de que com poucos pontos experimentais poder-se construir uma isotérmica, a qual pode ser facilmente interpolada ou extrapolada para obtenção de pontos de difícil determinação experimental.

Para descrever o processo de adsorção recorre-se ao conceito de isotérmica de adsorção. A isotérmica é uma equação que relaciona a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de sólido (q) com a concentração de soluto em solução (C), numa situação de equilíbrio a temperatura constante. As isotérmicas de Langmuir e de Freundlich são as mais simples e descrevem os resultados experimentais adequadamente para um grande número de sistemas, para além de serem as mais usadas (Metcalf and Eddy, 1991).

Numerosos são os modelos com capacidade de prever uma isotérmica, a maioria com equivalência entre si [98]. Compilações com os modelos matemáticos mais utilizados na previsão de isotérmicas são apresentadas por Chirife e Iglesias [99] e Del Valle [100].

As equações de dois parâmetros são as mais utilizadas por serem de fácil resolução matemática. As equações de três ou mais parâmetros, dão quase sempre, melhores resultados na previsão, porém apresentam o inconveniente de serem de difícil solução matemática, necessitando, algumas vezes, de programas computacionais complexos.

Isotérmica de Langmuir

Este é o modelo mais simples das isotérmicas de adsorção. Langmuir (1916-1918) criou um modelo cinético para estimar a área superficial de sólidos não porosos e de superfície homogénea.

Segundo [101], a teoria de Langmuir baseia-se no facto da adsorção ocorrer em sítios uniformes com preenchimento em monocamada e energia de adsorção independente da quantidade de material adsorvido. Em soluções iónicas a sua validade prende-se mais ao facto de constituir uma boa equação empírica do que atender as condições físicas pré-determinadas (Harter, 1984).

A teoria de Langmuir assume que as forças que actuam na adsorção são similares em natureza às forças intermoleculares. Considera-se implicitamente que:

- a. o sistema é ideal;
- b. as moléculas são adsorvidas e aderem à superfície do adsorvente em sítios definidos e localizados, com adsorção em monocamada em superfície homogénea;
- c. cada sítio pode acomodar uma, e somente uma, entidade adsorvida
- d. a energia da entidade adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície e não depende da presença ou ausência de outras entidades adsorvidas nos sítios vizinhos, ou seja, apresenta interacção desprezível entre as moléculas adsorvidas.

Esta forma de isotérmica é a mais frequentemente utilizada e pode ser expressa pela equação 1.11:

$$\frac{C}{W} = \frac{1}{K'b} + \frac{C}{b} \quad (1.11)$$

Em que W é a quantidade adsorvida por massa de adsorvente, C a concentração no fluido, b e K' são constantes. K' é a constante de equilíbrio e está relacionada com a energia livre de adsorção, que corresponde à afinidade entre a superfície do adsorvente e o soluto. "b" é a constante que representa a cobertura de adsorvato numa monocamada, ou seja, a máxima adsorção possível.

Quando $K'C \gg 1$, a isotérmica é muito favorável e se $K'C < 1$, esta é quase linear.

Os parâmetros K' e b são determinados a partir de dados experimentais e devem dar uma linha recta no gráfico 1/W em função de 1/C ou C/W em função de C, de acordo com a equação 1, caso o sistema obedeça a isotérmica de Langmuir.

Observa-se que este modelo falha em alguns aspectos, e essa falha deve-se à heterogeneidade da superfície. Na adsorção, em muitos casos, tipos diferentes de centros activos têm diferentes capacidades de adsorção para um determinado composto. Noutros casos, a adsorção ocorre apenas em centros puramente específicos, sendo o restante do material diferente. Noutros, devido à própria estrutura cristalina do material adsorvente, formado por microcristais, a energia da superfície das faces é diferente da energia dos cantos, acarretando, portanto, diferentes calores de adsorção e diferentes capacidades de adsorção.

Apesar de todas estas limitações, a equação de Langmuir ajusta-se, razoavelmente bem aos dados experimentais de muitos sistemas.



Isotérmica de Freundlich

A equação de Freundlich foi originalmente introduzida como uma correlação empírica de dados experimentais, sendo só muito mais tarde derivada matematicamente por Appel em 1973, admitindo-se uma distribuição logarítmica de sítios activos, que constitui um tratamento válido quando não existe interacção apreciável entre as moléculas de adsorvato (Rupp, 1996).

A isotérmica de Freundlich corresponde a uma distribuição exponencial de calores de adsorção. Este modelo, que tinha apenas uma utilidade empírica quando foi proposto por Freundlich [102], para justificar dados que não obedeciam à equação de Langmuir [103] pode ser matematicamente expresso pela equação:

$$W=bC^m \text{ ou } \log W=m\log C+\log b \quad (1.12)$$

em que $m < 1$, é muitas vezes mais adequada, particularmente para adsorção de líquidos. "W" e "C" têm o mesmo significado daqueles já definidos para a isotérmica de Langmuir. "b" e "m" são constantes que dependem de diversos factores experimentais e relacionam-se com a distribuição dos sítios activos e a capacidade de adsorção do adsorvente (Ciola, 1981).

O modelo de Freundlich considera a não uniformidade das superfícies reais.

2.0 – PARTE EXPERIMENTAL

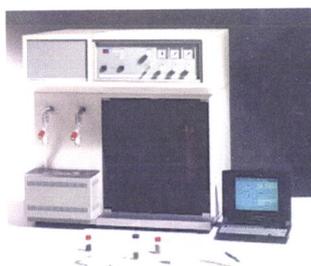
2.1 - EQUIPAMENTOS, REAGENTES E GASES

▣ Oxidação de tecido de carvão activado com ácido nítrico

- Tecido de Carvão Activado Fabril ,
- Ácido Nítrico 65% da MercK,
- Placa de aquecimento eléctrico.

▣ Adsorção de Azoto a 77K

- Tecido Carvão Activado Fabril,
- Tecido Carvão Activado Fabril oxidado com ácido Nítrico,
- Aparelho automático de análise volumétrica CE Instruments modelo Sorptomatic (analizador com área da superfície e tamanho do poro respectivamente .005 ~ 2000m²/g o 0.35 ~100nm 1990) a funcionar com o programa informático Sorptomatic 1990 v. 1.00.



- Hélio 5,0 da Linde (grau de pureza 99,9990%),
- Azoto N50 da Air Liquide (grau de pureza 99,9990%),

▣ Adsorção de compostos fenólicos

- Tecido Carvão activado Fabril,
- Tecido Carvão Activado Fabril oxidado com ácido nítrico,
- p-Nitrofenol (Aldrich Chemical Company, Inc., Milwaukee WI, 1990 ,grau de pureza 99%),

- p-Clorofenol (Aldrich Chemical Company, Inc., Milwaukee WI, 1990, grau de pureza 99%),
- Fenol da Aldrich (Aldrich Chemical Company, Inc., Milwaukee WI, 1990 ,grau de pureza 99%),
- o-Clorofenol (Aldrich Chemical Company, Inc., Milwaukee WI, 1990 ,grau de pureza 99%),
- p-Cresol da Aldrich (Aldrich Chemical Company, Inc., Milwaukee WI, 1990 ,grau de pureza 99%),
- m-Nitrofenol da Aldrich (Aldrich Chemical Company, Inc., Milwaukee WI, 1990 ,grau de pureza 99%),
- Hidróxido de Sódio p.a. da Pronalab (grau de pureza 98,6%)
- Ácido clorídrico p.a. da Merck,
- Balança Startorius modelo BL210S ($\pm 0,001$ mg),
- Papel de Filtro 0860 RUNDFILTER (\varnothing 125 mm, REF.NO.:10334511, LOT.:DA0673-1)
- Espectrofotometro de UV/Visível Hitachi modelo U-3010, a funcionar com o programa UV Solutions 1.2.
- Células de quartzo, espessura 1cm.

■ Difracção de raios X

- Tecido Carvão activado Fabril,
- Tecido Carvão Activado Fabril oxidado com ácido nítrico,
- Difractómetro Bruker AXS – D8 Advance e a utilizar como fonte de radiação um anódo de cobre ($K\alpha = 0,15406$ nm)

■ Análise Termogravimétrica

- Tecido Carvão activado Fabril,
- Tecido Carvão Activado Fabril oxidado com ácido nítrico,
- Analisador termogravimétrico da Rheometric Scientific modelo TG1500+.
- Azoto N50 da Air Liquide (grau de pureza 99,9990%)

■ Determinação do ponto de carga zero

- Tecido Carvão activado Fabril,
- Tecido Carvão Activado Fabril oxidado com ácido nítrico,
- Hidróxido de sódio p.a. da Pronalab (pureza de 98.6%)
- Ácido nítrico p.a. da Merck

■ Determinação de centros ácidos e básicos

- Tecido Carvão activado Fabril,
- Tecido Carvão Activado Fabril oxidado com ácido nítrico,
- Hidróxido de sódio p.a. da Pronalab (pureza 98.6%),
- Ácido clorídrico p.a. Merck,
- Ácido nítrico p.a. da Merck,
- Bórax p.a. da Mallinckrodt,
- Bureta classe A, 25 mL.

■ Uso Geral

- Balança da série Basic^{lite} da Sartorius modelo BL210S ($\pm 0,001$ mg),

Modelo	Gama (g)	Visualização (g)	Ø Prato (mm)	Resposta (s)
BL210S *	210	0,0001	Ø 80	3

* Versões OCE verificadas

- Banho Grant termostaticado a 250C, com agitação constante de 206 impulsos/min, modelo SS40-D,
- Estufa série APT.Line de WTB Binder (variação de temperatura +/-0.1 °C, flutuações de humidade +/- 1.5).
- Medidor de pH Crison modelo 2002 com compensador de temperatura ($\pm 0,01$ /pH).
- Papel de filtro quantitativo (*Whatman 42*).
- Espectrofotometro de UV/Visível modelo U-3010, com programa UV solutions 1.2. integrado. Células de quartzo com espessura 1 cm (ANEXO 1).
- Manta de aquecimento – Electromantle.

2.2 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.2.1 – Oxidação do carvão activado com ácido nítrico 1M.

A oxidação do carvão activado foi otimizada a partir de procedimentos propostos por vários autores [25,32,40,104,105]. Adicionou-se um volume de ácido nítrico concentrado a carvão em estudo na proporção de 5 mL de ácido nítrico por 1g de carvão. A mistura foi colocada num sistema em refluxo e foi aquecida numa placa de aquecimento durante 2 horas a uma temperatura de aproximadamente 150°C.

Procedeu-se a sucessivas lavagens do carvão tratado, com água destilada. Repetiu-se o procedimento sucessivas vezes até que as águas de lavagem atingissem um valor de pH constante e próximo de 7. O carvão foi seco num forno durante 2 horas a 150°C.

O carvão activado oxidado será denominado por CAO enquanto que o carvão não oxidado será denominado por CA.

2.2.2 – Adsorção de azoto a 77 K

O método é constituído por três etapas: 1- degaseificação, 2- traçado da isotérmica de adsorção de azoto a 77K, 3- determinação do espaço morto.

O esquema referente à degaseificação está representado na figura 2.1

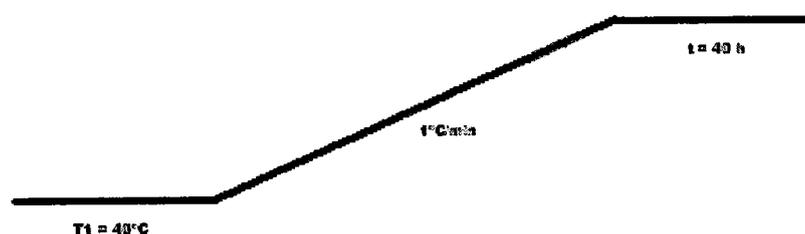


Figura 2.1 - Esquema representativo das condições de degaseificação

A adsorção de azoto a 77K foi efectuada num aparelho volumétrico automatizado após degaseificar cerca de 0,2g de amostra, pesada com uma precisão de 0,1 mg, a 380°C durante 2 horas até um vazio residual de 5×10^{-6} mbar. As condições de operação para traçado das isotérmicas de adsorção são introduzidas utilizando o programa Sorptomatic 1990 v.1.00, o qual é também utilizado para produzir a isotérmica de adsorção em ficheiros de formato *.199 e *.txt (formato útil para ser utilizado o programa informático Fawlty. O volume “morto” é determinado após a isotérmica de adsorção de

azoto no mesmo sistema por adsorção de hélio a 77K. Os resultados obtidos referem-se à massa final da amostra desgaseificada.

As isotérmicas de adsorção de azoto a 77K foram analisadas segundo os métodos α_s , Dubinin-Radushkevich (DR) e Brunauer-Emmett-Teller (BET) por forma a caracterizar a porosidade dos materiais.

Tabela 2.1 - Condições de operação para o traçado de isotérmicas de adsorção de azoto a 77K

	1º segmento	2º segmento	3º segmento	Desadsorção
Nº de pontos	-1	25	30	15
Desvio permitido	0.02	0.05	0.05	0.1
Tempo de equilíbrio/min	2	2	2	2
Região de p/pº	0.02	0.2	Saturação	0
Pressão de admissão inicial de gás		150 mbar		

Na tabela a designação “-1” significa que o aparelho em cada admissão introduz sempre uma quantidade igual de gás até ao fim do segmento em causa esta quantidade é igual à pressão de admissão inicial de gás. Para o caso de ter um número definido de número de pontos no segmento o aparelho, com base nos pontos anteriores, determina a pressão que será necessário introduzir por forma a realizar o número de pontos definidos.

2.2.3 – Determinação das condições de quantificação do adsorativo

2.2.3.1 – Determinação do cdo e das respectivas condições de pH

Para determinações experimentais através do espectrofotómetro foi necessário determinar previamente o comprimento de onda da radiação emitida pelo aparelho e que irá incidir sobre a amostra em estudo. Este comprimento de onda foi determinado fazendo um varrimento de todos os valores possíveis entre 200 a 900 nm no espectrofotómetro de UV/Visível Hitachi modelo U-3010. Duas células foram colocadas no trajecto óptico do aparelho com água desionizada e a absorvância foi ajustada ao valor zero. A célula de referência foi propositadamente deixada no aparelho.

Desta forma, para cada composto fenólico foram preparadas 3 soluções de igual concentração onde se fez variar o pH, respectivamente neutro, ácido e básico. Por cada solução com pH diferente foi feito um branco com o respectivo pH. Foram preparadas soluções de 50 mL, aferidas com água destilada depois de se proceder à medição dos volumes indicados na tabela 2:2

Os espectros que elucidaram sobre a escolha do comprimento de onda de trabalho estão apresentados no anexo A-4.

Tabela 2.2 - Volume de X, HCl ou NaOH necessários para preparar cada solução

	X		X+ HCl		X + NaOH	
	Solução 1	Branco1	Solução 2	Branco 2	Solução 3	Branco 3
PNF	5 mL PNF 0,02 M	-	5 mL PNF 0,02 M + 5 mL HCl 1M	5 mL HCl 1M	5 mL PNF 0,02 M + 5 mL NaOH 1M	5 mL NaOH 1M
PC	5 mL PC 0,02 M	-	5 mL PC 0,02 M + 5 mL HCl 1M	5 mL HCl 1M	5 mL PC 0,02 M + 5 mL NaOH 1M	5 mL NaOH 1M
F	5 mL F 0,03 M	-	5 mL F 0,03 M + 5 mL HCl 1M	5 mL HCl 1M	5 mL F 0,03 M + 5 mL NaOH 1M	5 mL NaOH 1M
OCF	5 mL F 0,03 M	-	5 mL F 0,03 M + 5 mL HCl 1M	5 mL HCl 1M	5 mL F 0,03 M + 5 mL NaOH 1M	5 mL NaOH 1M
PCF	5 mL PCF 0,03M	-	5 mL PCF 0,03M + 5 mL HCl 1M	5 mL HCl 1M	5 mL PCF 0,03M + 5 mL NaOH 1M	5 mL NaOH 1M
MNF	5 mL MNF 0,03M	-	5 mL MNF 0,03M + 5 mL HCl 1M	5 mL HCl 1M	5 mL MNF 0,03M + 5 mL NaOH 1M	5 mL NaOH 1M

X: Composto fenólicos genérico

2.2.3.2 – Traçado da recta de calibração para análise por UV-Vis.

Depois de decidir sobre quais são as condições de análise é necessário proceder ao traçado da curva de titulação.

Preparou-se 1L de solução-mãe para cada composto fenólico em estudo. Para os compostos fenólicos sólidos, p-nitrofenol, p-clorofenol e fenol houve necessidade de adicionar etanol para facilitar a dissolução. Houve porém o cuidado de utilizar a mínima quantidade possível que em nenhum caso excedeu 10 mL. A partir da solução-mãe foram preparadas várias soluções padrão com diferentes concentrações de composto fenólico. Concretamente foram preparadas, para cada composto fenólico, 50 mL de 8 soluções de concentração entre 1×10^{-5} e 2×10^{-4} M por diluição da solução-mãe, contendo cada uma 5 mL NaOH 1M (escolhido após a optimização do comprimento de onda de trabalho).

Foram lidas as absorvâncias registadas para cada uma das soluções (48 no total), havendo o cuidado prévio de se proceder à leitura do branco. Por cada concentração foram feitas 3 leituras de absorvância, e utilizou-se o valor médio das leituras.

Os dados assim obtidos são representados de forma a obter uma representação gráfica do sinal do instrumento corrigido, absorvância, em função da concentração do composto fenólico [X] [106].

Para que a análise espectrofotométrica fosse exacta houve alguns cuidados a ter com a limpeza e secagem das células de quartzo. Foram seguidas as recomendações de Erickson e Surlis [107]. Antes de cada medida cada célula foi devidamente limpa com um papel empapado com metanol apropriado para espectrofotometria. Após a limpeza o metanol evapora-se deixando as superfícies da célula isentas de qualquer contaminante e prontas para a análise.

2.2.4 - Adsorção de compostos fenólicos em tecido de carvão activado Fabril

O procedimento de adsorção dos compostos fenólicos em CA e em CAO foi optimizado a partir de procedimentos propostos por vários autores [3, 13, 17, 23, 26, 33, 73, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115].

Para cada composto fenólico prepararam-se várias soluções com concentrações diferentes, por diluição da solução-mãe, em três condições diferentes de pH (neutro, ácido e básico). No primeiro caso prepararam-se as soluções só com água – meio neutro,

no segundo caso adicionou-se 5 ml de HCl 1M por cada 50 mL de solução – meio ácido, e no terceiro caso adicionou-se 5 ml de NaOH 1M por cada 50 ml de solução – meio básico.

Em seguida foram preparadas suspensões misturando 0,1 g (pesado rigorosamente) de carvão activado com 50 ml de cada uma das soluções anteriores.

As suspensões ficaram em equilíbrio durante uma semana num banho Grant termostaticado a 25°C, com agitação constante de 206 impulsos/min.

Filtraram-se as suspensões, desprezando os primeiros 10 ml iniciais de filtrado, e foi determinada a concentração de equilíbrio por UV-Vis, efectuando as necessárias diluições de forma a que a concentração destas ficasse dentro da gama de concentrações da respectiva recta de calibração (ver Tabela 2.3) e nas mesmas condições que se usaram para traçar a curva de calibração. Por cada 50 ml de solução foram adicionados 5 ml de NaOH 1 M.

Tabela 2.3 - Concentração da solução-mãe e gama de concentrações das soluções utilizadas na adsorção em CA e em CAO.

	[Solução-mãe] (M)	Gama de concentrações
F	0,030	$2 \times 10^{-3} - 3 \times 10^{-1}$
PNF	0,020	$2 \times 10^{-3} - 2 \times 10^{-1}$
MINF	0,030	$2 \times 10^{-3} - 3 \times 10^{-1}$
OCF	0,030	$2 \times 10^{-3} - 3 \times 10^{-1}$
PCF	0,050	$2 \times 10^{-3} - 5 \times 10^{-1}$
PC	0,0175	$2 \times 10^{-3} - 1,75 \times 10^{-1}$

Determinou-se a absorvância de cada solução por espectrofotometria de UV/Visível com o espectrofotómetro de UV/Visível Hitachi modelo U-3010, a funcionar com o programa UV Solutions 1.2. (Anexo A.9). Por cada solução fizeram-se três leituras das absorvâncias para se poder determinar com precisão o valor da absorvância de cada amostra. Desta forma pretendeu-se atenuar os erros fortuitos ou acidentais que afectam precisamente a precisão de uma leitura. Para os cálculos posteriores utilizou-se o valor médio de absorvância.

A concentração de equilíbrio, em unidades de mmol.L^{-1} , para cada solução é dada pela expressão (2.1):

$$[X]_{eq} (mmol/L) = \frac{Abs \times 1000}{\epsilon \times f.d.} \quad (2.1)$$

Onde Abs é a absorvância da solução diluída, ϵ é a absorvidade molar da solução (obtida a partir da recta da calibração) e f.d. é o factor de diluição da solução inicialmente filtrada.

O número de moles adsorvidos em cada suspensão determinou-se pela expressão (2.2):

$$n_{ads} = \frac{([X]_i - [X]_{eq}) \times V_{solução}}{m_{carvão}} \quad (2.2)$$

Onde n_{ads} é o número de moles adsorvido no carvão, $[X]_i$ e $[X]_{eq}$: são as concentrações iniciais e de equilíbrio do soluto X respectivamente, $V_{solução}$ é o volume da solução e $m_{carvão}$ é a massa de carvão adicionado à solução. A isotérmica resultou da representação do n_{ads} em função de $[X]_{eq}$.

2.2.1.5 - Difraccção de raios X

As amostras após serem trituradas num almofariz de ágata são colocadas no porta amostras de forma a que a superfície fique o mais regular e horizontal possível. Os difractogramas foram obtidos utilizando como fonte de raios x um ânodo de cobre ($\lambda=0,15406$ nm) entre ângulos de 6.000 e 55.005° com um incremento angular de 0.015° e um tempo de incremento 3.0 segundos. As condições de operação do aparelho e a análise dos dados obtidos são estabelecidas e efectuadas através do programa informático DIFFRAC AT v.3.30 da Siemens.

2.2.1.6 - Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi executada colocando cerca de 10 mg de amostra no porta-amostras da termobalança e aquecendo até 1000°C com uma taxa de aquecimento de 5°C/min sob fluxo de azoto 20cm³/min. A massa inicial e a sua evolução com o aumento da temperatura é determinada directamente pela termobalança.

Este procedimento foi igualmente aplicado ao CA e ao CAO.

2.2.1.7 - Determinação do ponto de carga zero

O ponto de carga zero foi determinado através do método das titulações mássicas proposto em [116]. Foram preparadas soluções de ácido nítrico e hidróxido de sódio com a mesma concentração 0,001M.

Em cada erlenmeyer de 100 mL prepararam-se 5 suspensões de amostra de carvão (em estudo) em diferentes quantidades em 30 mL de água destilada. A % de carvão em cada suspensão é dada pela expressão (2.3):

$$\% \text{ carvão} = \frac{M_{\text{carvão}}(\text{g})}{V_{\text{solução}}(\text{mL})} \times 100 \quad (2.3)$$

As suspensões preparadas são introduzidas num banho termostaticado com agitação a 25°C durante 24 horas. Após este período as suspensões em equilíbrio são filtradas com papel de filtro Whatman #42 e o pH determinado no filtrado. Esta série de determinações é repetida para as mesmas quantidades de carvão, mais duas vezes, primeiro substituindo-se os 30 mL de água destilada por 30 mL de ácido nítrico 0,001M e depois substituindo-se os 30 mL de água destilada por 30 mL de hidróxido de sódio.

Representou-se a variação de pH em função da percentagem de carvão (% carvão) para as 15 suspensões preparadas e determinou-se o pcz por interpolação do gráfico.

Todo este procedimento foi repetido para o CAO.

2.2.1.8. Determinação da quantidade de centros ácidos e centros básicos

A quantidade de centros ácidos e básicos foi determinada através de titulações de retorno conforme é sugerido em [89,116]. Foram preparadas 250 mL de uma solução de NaOH 0.01M (padronizada com uma solução de ácido clorídrico 0.01M) e 1000 mL de uma solução de HNO₃ 0.01M (padronizada com uma solução de bórax).

Para a determinação da quantidade de centros ácidos foram colocadas 0.15 g de CA num erlenmeyer e adicionaram-se 30 mL de solução NaOH 0.01M. A suspensão preparada foi introduzida num banho termostaticado com agitação a 25°C durante 48 horas. Após este período a suspensão em equilíbrio foi filtrada com papel de filtro Whatman #42 e titulado, por titulação potenciométrica (precisão da ordem de 0.01 unidades de pH [117]), 25 mL do

líquido sobrenadante com uma solução de ácido nítrico 0.01M, no medidor de pH Crison modelo 2002. Foi também realizado um ensaio em branco titulando igual volume de NaOH 0.01M. Todo o procedimento foi repetido 3 vezes até se obter valores concordantes. Uma vez traçadas as curvas de titulação registou-se o volume de ácido nítrico no ponto de equivalência e procedeu-se ao cálculo do número de moles de centros ácidos.

Para a determinação da quantidade de centros básicos, todo o procedimento descrito foi repetido mas, substituindo o hidróxido de sódio 0.01M por ácido nítrico 0.01M e o ácido nítrico 0.01M por hidróxido de sódio 0.01M.

Repetiu-se o mesmo procedimento para determinar a quantidade de centros ácido e básicos no CAO.

2.3 – PRECAUÇÕES EXPERIMENTAIS

Para que os resultados experimentais fossem os mais exactos possíveis, foi imperativo que os procedimentos adoptados em todas as análises fossem sempre os mesmos. Desta forma evitaram-se discordância nas análises efectuadas. Isto envolveu:

- Usar sempre os mesmos métodos para as diluições, as mesmas pipetas e os mesmos balões volumétricos.
- Garantir, para cada ensaio, que era sempre adicionada a mesma quantidade de solução aos adsorventes.
- Garantir que as condições do banho foram sempre as mesmas; isto é, que a temperatura foi sempre de 25°C e que o poder de agitação das amostras se manteve no nível 3.
- Garantir que foi sempre usado o mesmo tipo de filtração recorrendo sempre ao mesmo tipo de papel de filtro (0.2 µm mixed cellulose Milipore filter).

Como “ *Errare Humanum Est* “ o erro humano é a forma mais comum de erro quando se efectuam análises experimentais, foi por isso essencial uma permanente concentração e atenção nas largas horas de laboratório.

3.0 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 – Caracterização Textural

3.1.1 – Adsorção de N₂ a 77K

As isotérmicas de adsorção de azoto a 77K determinada no tecido de carvão Fabril estudado neste trabalho CA e CAO são, segundo a classificação da IUPAC [27, 59, 60], do tipo I com a presença de um patamar de baixo declive o que sugere estarmos na presença de um material microporoso com área externa de valor reduzido. Estas isotérmicas são apresentadas na figura 3.1, onde, e também de acordo com as recomendações da IUPAC [59, 60], se representa a quantidade adsorvida (mmol g^{-1}) em função da pressão relativa. De notar que estas isotérmicas são totalmente reversíveis, pois não apresentam qualquer histerese. Quando a dimensão dos poros é semelhante à da molécula do adsorvivo utilizado a entrada desta molécula nos poros é dificultada devido a efeitos estéricos. Nestas condições a adsorção e desadsorção são processos activados levando a que ocorram muito lentamente. À medida que a amostra é activada os poros sofrem um alargamento e são eliminadas as constricções das entradas dos poros de forma que este tipo de histerese está ausente na amostra.

A curvatura da isotérmica é menos acentuada no CAO sendo a aproximação ao patamar feita de um modo progressivo e gradual. Para o CA o patamar é atingido a pressões relativas inferiores a 0.05 enquanto que no CAO o patamar terá início a pressões relativas maiores, cerca de 0.1 a 0.2, permanecendo sempre praticamente paralelo ao eixo das abcissas. Estes factos sugerem que à medida que a oxidação prossegue os poros vão sofrer um alargamento que todavia não vai além da gama estabelecida para os microporos. A indicação de que a amostra CA é constituída essencialmente por microporos estreitos e a amostra CAO por microporos mais largos é também visível nas representações α_s e DR a seguir descritas.

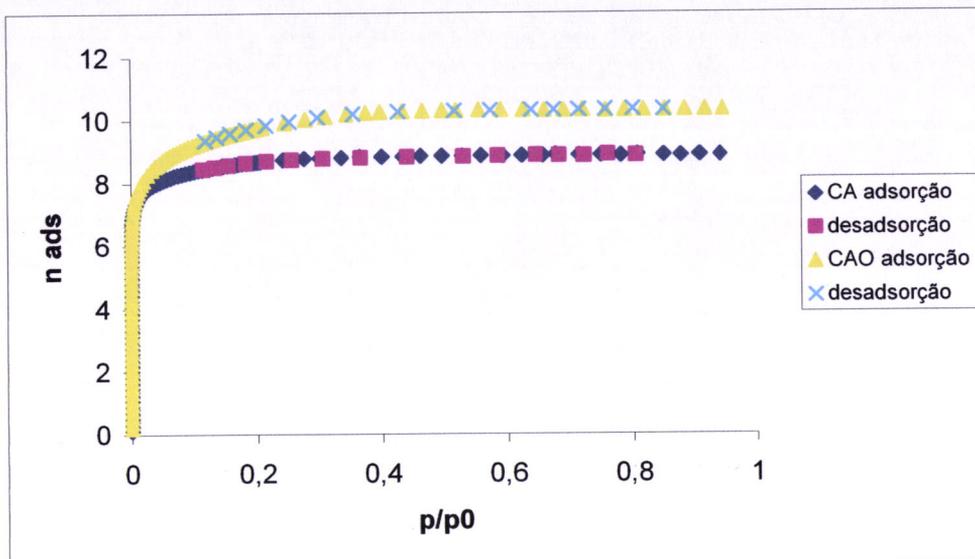


Figura 3.1 - Isotérmica de adsorção/desadsorção de azoto a 77K do tecido de carvão activado em análise: CA e CAO

As isotérmicas de adsorção de azoto a 77K foram analisadas através do método α_s usando como isotérmica de referência os dados publicados por Carrott e colaboradores [118] e através da aplicação da equação DR e BET. Os resultados desta análise estão presentes na tabela 3.1 e nas figuras 3.2 a 3.3 e 3.4 a 3.5 onde podem ser observadas as representações gráficas da aplicação dos métodos BET, α_s e DR, respectivamente.

3.1.2 Equação BET

A partir da representação gráfica e atendendo à linearidade verificada na equação (1.1) a capacidade da monocamada será obtida pela expressão $n_m = \frac{1}{m+b}$ e o calor de adsorção

obtido por $C = \frac{m}{b} + 1$ uma vez que o declive $m = \frac{C-1}{n_{ads}C}$ e a ordenada na origem $b = \frac{1}{n_m C}$.

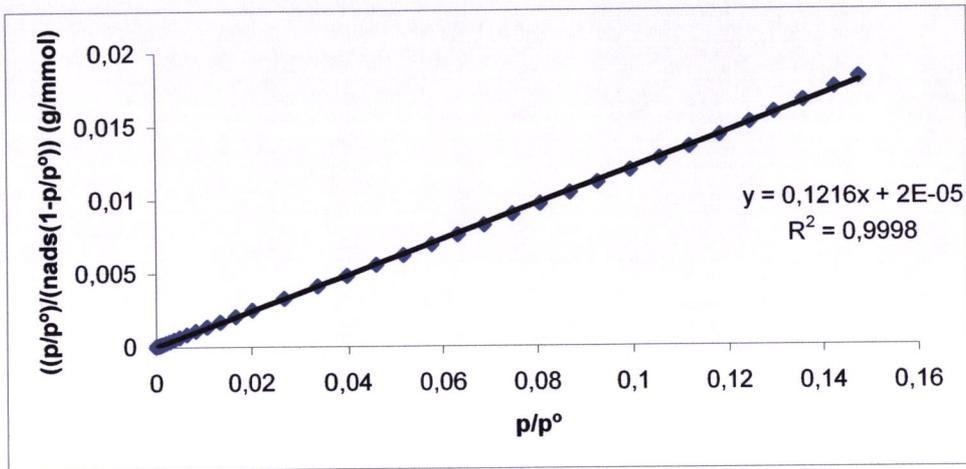


Figura 3.2 - Representação gráfica BET aplicada à isotérmica de adsorção de azoto a 77K em CAO

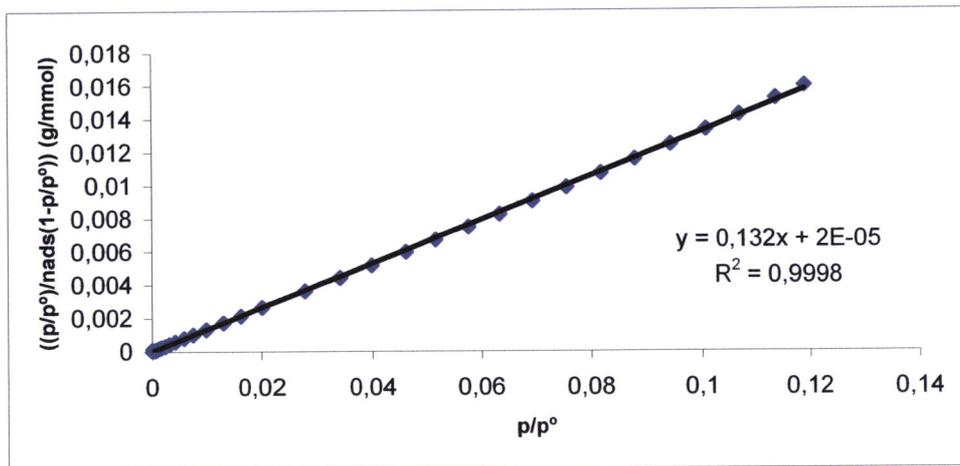


Figura 3.3 - Representação gráfica BET aplicada à isotérmica de adsorção de azoto a 77K em CA

3.1.3 Equação α_s

Podemos observar que para o CAO a representação α_s apresenta uma zona linear mais limitada, com o início da zona linear a ocorrer para valores de α_s mais elevados do que no CA. Este facto traduz-se numa distribuição de tamanho de poros mais ampla, tal como foi encontrado por Carrott [66] em vários materiais de carbono. A valores $\alpha_s > 1$ as representações tornam-se lineares, sendo estes segmentos utilizados para determinar os valores de V_s e S_{ext} . A ausência de duas zonas lineares significa que o sólido é composto maioritariamente por microporos estreitos preenchidos de acordo com o mecanismo primário de preenchimento de microporos.

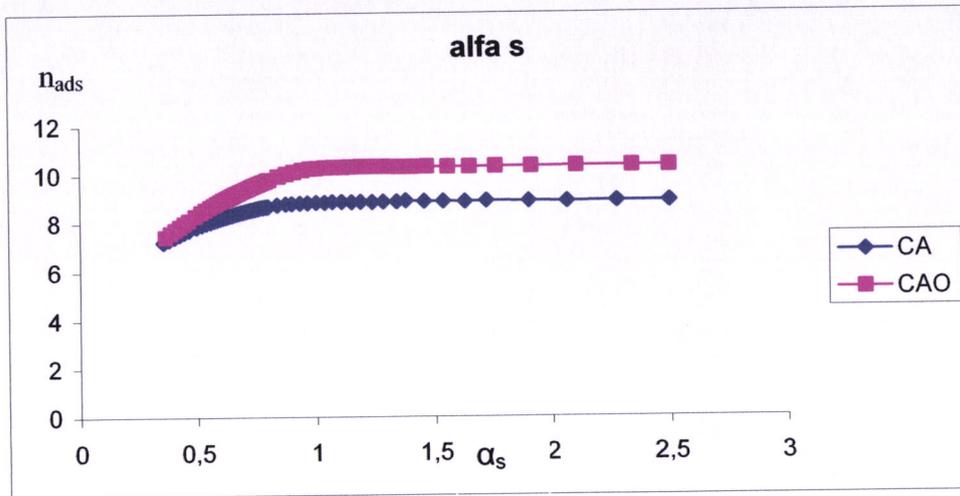


Figura 3.4 - Representação gráfica das curvas α_s para o tecido de carvão em análise: CA e CAO

3.1.4 Equação DR

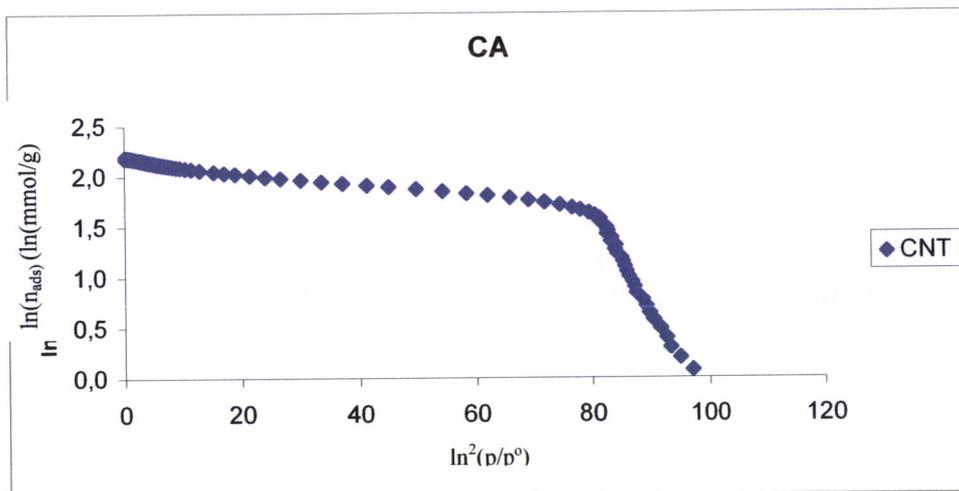


Figura 3.5 - Representação gráfica das curvas DR para o tecido de carvão em análise.CA

Tabela 3.1 - Caracterização textural do tecido de carbono em análise CA e CAO.

Amostra	Método BET		Método α_s		Método DR		
	S_{BET} $m^2 g^{-1}$	C_{BET}	V_s $cm^3 g^{-1}$	S_{ext} $m^2 g^{-1}$	V_0 $cm^3 g^{-1}$	E_0 $KJmol^{-1}$	L_0 nm
CAO	781	6081	0.356	10	0,310	23.18	0.917
CA	693	6601	0.306	3	0.298	27,28	0.680

Os resultados confirmam que o volume poroso aumenta com a oxidação. Os valores de V_s e V_0 são semelhantes se bem que para a amostra de CAO seja ligeiramente superior o que é coerente com o alargamento dos poros para a região dos microporos secundários, o que é confirmado pelo superior valor de L_0 para CAO.

3.2 – Caracterização química

Nas figuras 3.6 e 3.7 são apresentadas as curvas de titulação mássica do CA e do CAO nas diferentes condições de pH para o tecido de carvão activado.

A percentagem de tecido de carvão utilizada em cada ensaio foi determinada a partir da equação (2.3).

Em anexo (A-2) pode ser consultada a tabela ilustrativa do % carvão e do pH da cada solução após 24 horas de equilíbrio bem como a massa de carvão necessária para preparar cada suspensão nas diferentes condições de pH em análise.

Os materiais de carbono são por natureza anfotéricos, com a coexistência na sua superfície de grupos funcionais ácidos e básicos, sendo o carácter ácido-base global determinado pelo balanço entre estes dois tipos de grupos e a carga média da superfície dependente do valor de pH da solução.

A titulação mássica do CA e do CAO revelou que os valores de pcz destes são respectivamente 7.2 e 5.2.

Considerando os valores do ponto de carga zero como uma medida do carácter ácido/base dos materiais, podemos concluir que o carvão activado em estudo possui propriedades neutras sem oxidação e ácidas após a oxidação.

A diminuição do pcz com a oxidação do carvão revela um aumento significativo na quantidade de grupos ácidos.

A oxidação do carvão com ácido nítrico provoca um aumento dos grupos ácidos com oxigénio e grupos nitro ligados à superfície do carvão [4, 65, 105]. Estes são principalmente oxigénio (na forma de grupos ácidos carboxílicos), compostos nitro e nitratos aromáticos [4, 104, 105], anidridos [4], grupos funcionais lactónico e fenólicos [40]. Estes grupos provocam um aumento da carga negativa da superfície do carvão [3]. Pode-se então concluir que a diminuição do pcz do carvão é devida ao aumento da quantidade de centros ácido que são introduzidos durante o processo de oxidação e que tornam o carvão com maior capacidade adsortiva para as bases.

A oxidação é o principal processo de incorporação de grupos oxigenados no carvão. Este processo ocorre naturalmente por simples exposição do carvão ao oxigénio ou CO₂ atmosférico, ou por contacto com agentes oxidantes. Por outro lado o oxigénio adsorve quimicamente com extrema facilidade nas folhas grafiticas devido ao seu elevado grau de insaturação, principalmente nas extremidades e nos cantos do carvão activado. O oxigénio é um bom aceitador electrónico, funcionando como ácido de Lewis, enquanto os electrões π deslocalizados actuam como bases de Lewis. O oxigénio é directamente incorporado nos anéis aromáticos ou forma grupos ligados directamente à superfície das folhas grafiticas.

Carvão tratado (azul ácido, vermelho básico, verde neutro)

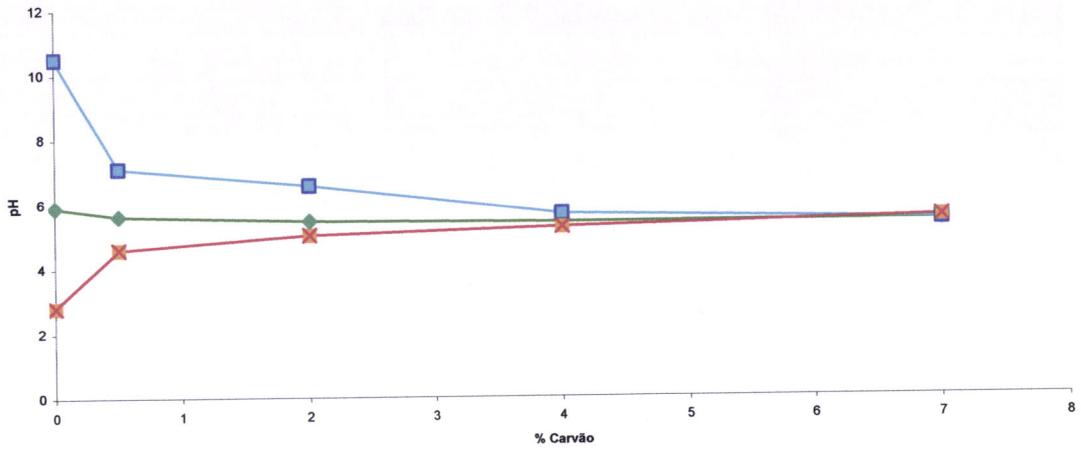


Figura 3.6 - Curva de titulação massica do CAO nas diferentes condições de pH

Carvão não tratado

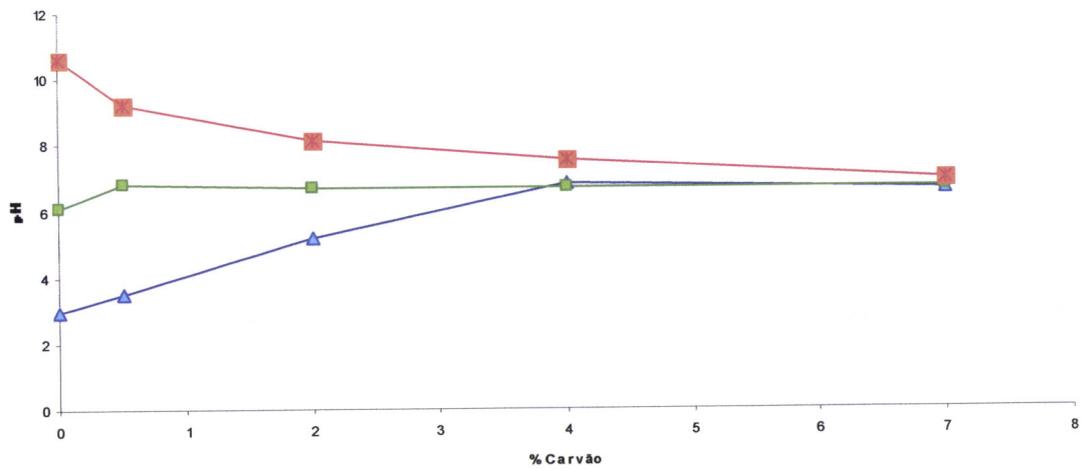


Figura 3.7 - Curvas de titulação massica do CA nas diferentes condições de pH

Procedeu-se a uma titulação por retorno, com o objectivo de determinar os centros ácidos e básicos do carvão em estudo. Estes resultados estão apresentados na tabela (3.2).

Tabela 3.2 - Centros ácidos (C_A) e centros básicos (C_B) de CA e CAO determinados por titulação de retorno.

	C_A (mmol/g)	C_B (mmol/g)
CA	0.432	0.227
CAO	1.329	0.226

3.3 – Estudo da degradação térmica do tecido de carvão (CA e CAO) por termogravimetria

Em relação às curvas do tecido de carvão em estudo, obtidas por análise termogravimétrica e representadas na figura 3.8, podemos ver que os dois carvões (CA e CAO) têm um comportamento inicial similar. Ambos perdem cerca de 15% da massa inicial a temperaturas inferiores a 100°C que corresponde a volatilização de água detida nos microporos. A perda de massa mais brusca e significativa ocorre a cerca de 560°C que é relacionada com a degradação e decomposição do carvão. O tecido oxidado CAO, revela-se numa estabilidade térmica inferior ao tecido não tratado CA.

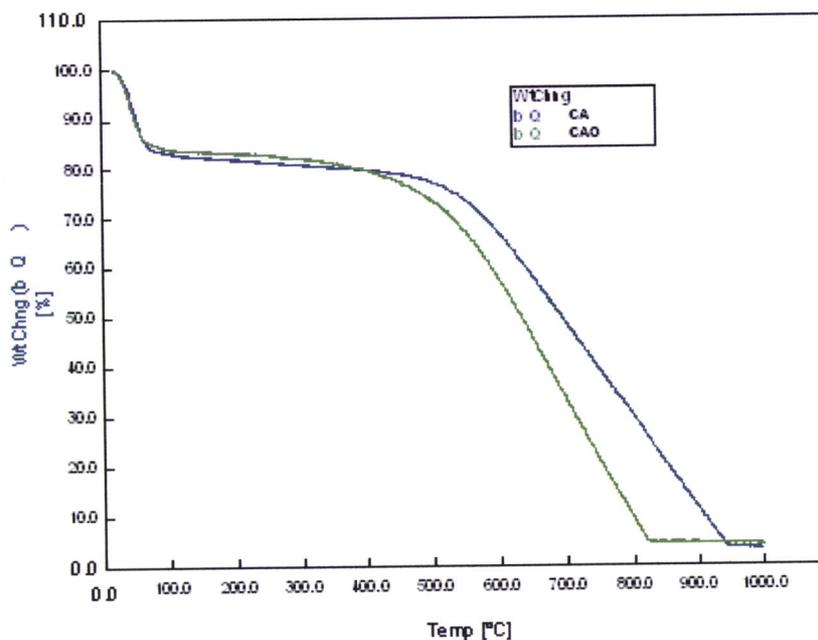


Figura 3.8 - Análise termogravimétrica do tecido de carvão em análise

3.4 – Caracterização da estrutura microcristalina por difracção de raios x

A regularidade estrutural do material em análise, CA e CAO, foi inferida por difracção de raios X.

Na figura 3.9 são apresentados dois difractogramas representativos das amostras analisadas, nomeadamente CA e CAO. Em ambos os difractogramas obtidos são observadas duas bandas largas características dos materiais de carbono relativas aos planos (002) e (10) situados a aproximadamente 25 e 44°.

Os valores do espaçamento interplanar, d_{002} , da altura, L_c , e da largura, L_a , do tecido de carvão em estudo inscritos na tabela 3.3 são, respectivamente determinados através da aplicação das equações (1.7), (1.9), (1.10) bem como na medição efectuada pelo programa de controlo do difractómetro do valor de θ do máximo da banda (002) e dos valores da largura a meia altura das bandas (002) e (10).

Para o CA, d_{002} assume o valor de 0,354 nm. Enquanto que para a amostra de CAO se regista um valor de 0.350 nm.

O espaçamento interplanar, obtido para as amostras, ≈ 0.350 , está dentro dos limites dos valores geralmente encontrados para carvões activados 0.35-0.37 nm [83,119,120]. Devido à natureza turboestáctica e à pequena espessura das microcristalites presentes nos materiais de carbono todos os resultados publicados são maiores do que o valor 0.335nm encontrados na grafite, na medida em que no primeiro caso existe uma redução na energia total das interacções carbono-carbono. Os átomos de carbono de uma folha aromática possuem interacções de natureza dispersiva com os átomos de carbono de folhas adjacentes.

Podemos obter uma estimativa do número médio de folhas aromáticas presentes em cada camada ou microcristalite, N_p , através da razão entre o valor de L_c e o valor de d_{002} (tabela 3.3). Os valores de L_c , tal como já foi referido na introdução, só dão uma estimativa por defeito do valor real da dimensão das microcristalites de modo que também os valores obtidos para N_p apresentam um erro por defeito em relação ao número médio real.

Em relação à estimativa da largura média das microcristalites, L_a , os valores determinados para ambos os carvões activados são aproximadamente iguais, apesar do carvão activado oxidado possuir menor valor de L_a .

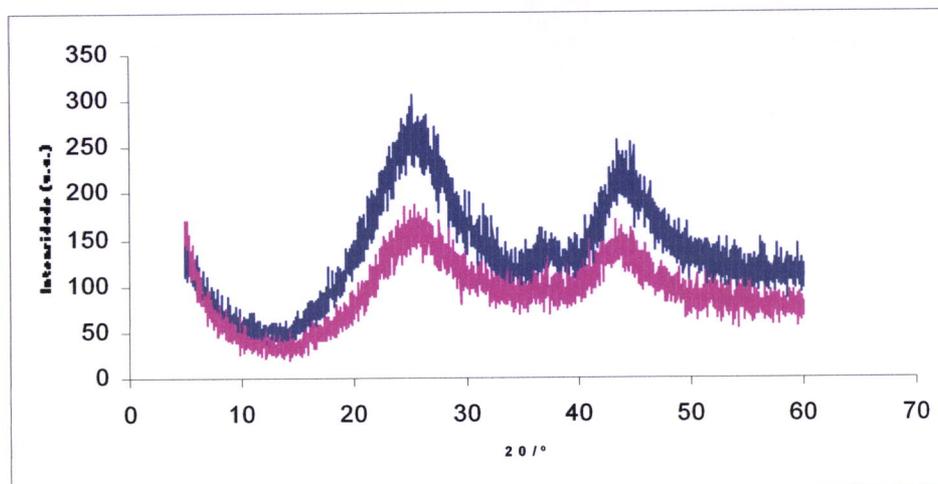


Figura 3.9 - Diffractogramas representativos das amostras analisadas. CA- azul, CAO- rosa.

Tabela 3.3 - Resultados da caracterização por difracção de raios X.

Amostra	d_{002} /nm	L_a /nm	L_c /nm	N_p
CA	0.354	6.78	1.84	5.1
CAO	0.350	6.59	1.91	5.4

À medida que L_c diminui a largura média dos poros vai aumentar. Comparando os valores do volume microporoso com o número médio de folhas por camada, verifica-se que o volume microporoso aumenta com a diminuição de L_c e a largura média dos poros sofre um incremento à medida que N_p diminui.

3.5 – Estudo da Adsorção de compostos fenólicos em carvão ativado

3.5.1– Estudo das condições ótimas de quantificação dos compostos fenólicos

Antes de se proceder à quantificação de cada adsorvido fez-se uma optimização do comprimento de onda (c.d.o.) da banda que apresentava maior absorvância no espectro em função do pH da solução.

A título de exemplo os espectros de absorção UV/Visível de dois dos seis compostos fenólicos em estudo, OCF e MNF, nas diferentes condições de pH são apresentados no anexo (A.3).

Optimizou-se que os melhores comprimentos de onda de trabalho (onde as absorvâncias registadas assumiam valores mais altos) se verificavam em meio básico, com NaOH 1M, numa proporção de 5 mL de NaOH por cada 50 mL de solução. Todas as leituras de absorvância foram realizadas nestas condições. Na tabela 3.4 são apresentados os valores de c.d.o. correspondentes à banda mais intensa para cada composto fenólico.

Tabela 3.4 - c.d.o. de cada composto fenólico, nas condições de pH onde a absorvância registada assumiu valores mais altos.

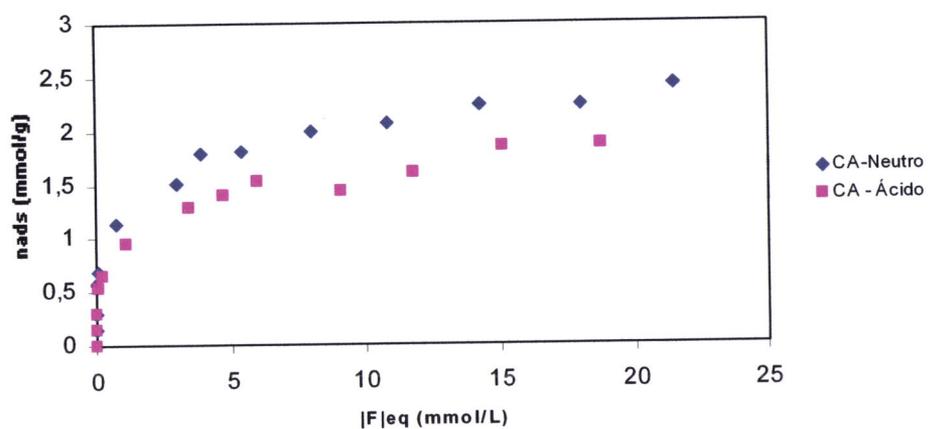
	Condições de pH	c.d.o. (nm)
F		234
PNF	5 mL de NaOH 1M	400
MNF	em 50 mL de solução	226
OCF		292
PCF		298
PC		266

3.5.2– Isotérmicas de adsorção dos fenóis: Fenol,PNF, MNF, OCF, PCF, PC

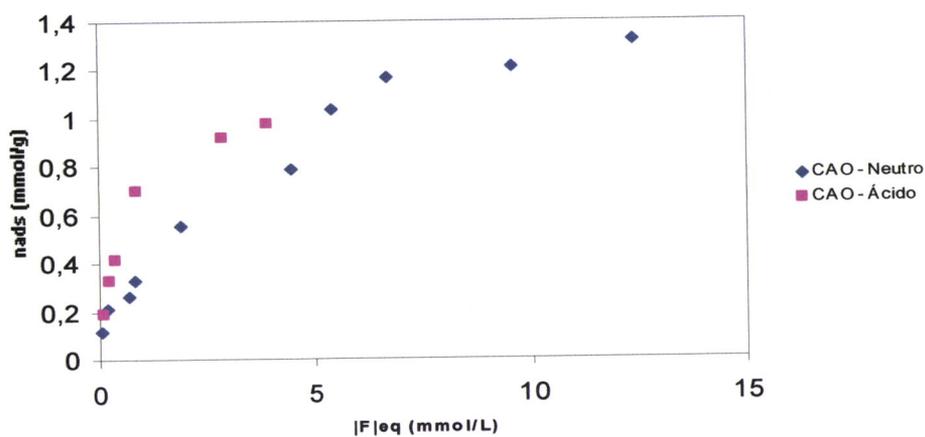
3.5.2.1. Fenol

A adsorção de F foi efectuada em meio neutro e ácido para ambas as formas de carvão em análise, CA e CAO. Estes resultados são apresentados nos gráficos (3.10 a 3.11).

Os sinais transientes obtidos pelas soluções de referência, para o traçado da curva de calibração são apresentados no anexo A-4.1.



3.10 - Isotérmica de adsorção de Fenol em CA



3.11 - Isotérmica de adsorção de Fenol em CAO

3.5.2.2. PNF

A adsorção de PNF foi efectuada em meio neutro e ácido para ambas as formas de carvão em análise, CA e CAO, e em meio básico apenas para o CA. Estes resultados são apresentados no gráfico (3.12 a 3.13).

Os sinais transientes obtidos pelas soluções de referência, para o traçado da curva de calibração são apresentados no anexo A-4.2.

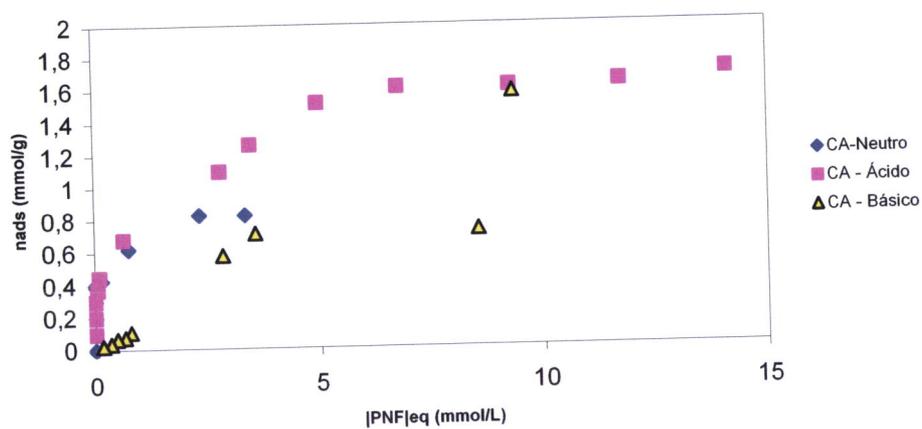
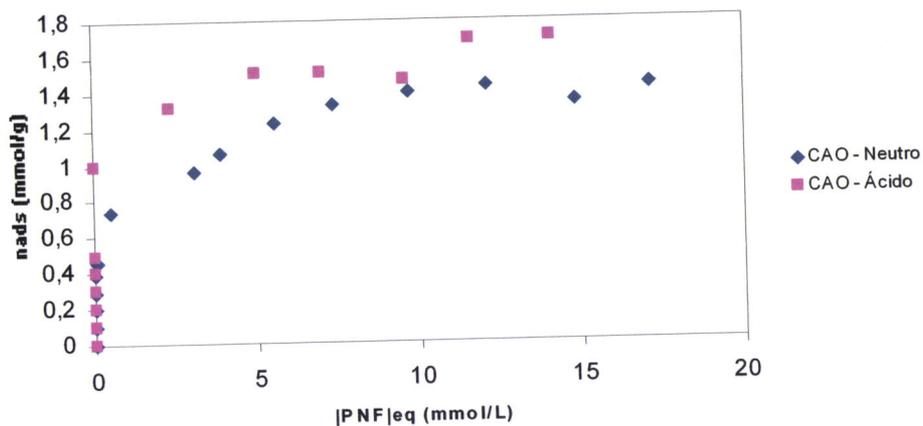


Figura 3.12 - Isotérmicas de adsorção do PNF em CA para os diferentes tipos de pH.



3.13 - Isotérmicas de adsorção do PNF em CAO para os diferentes tipos de pH.

3.5.2.3. MNF

A adsorção de MNF foi efectuada em meio neutro e ácido para ambas as formas de carvão em análise, CA e CAO. Estes resultados são apresentados no gráfico (3.14 a 3.15).

Os sinais transientes obtidos pelas soluções de referência, para o traçado da curva de calibração são apresentados no anexo A-4.3.

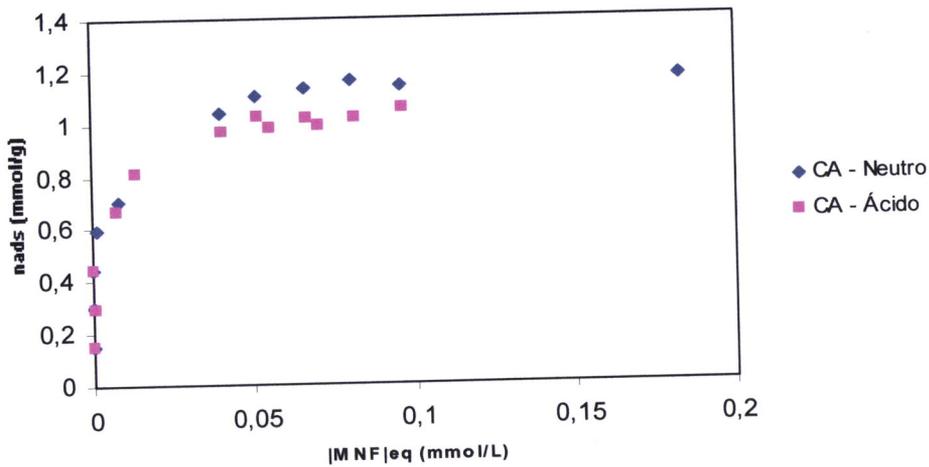


Figura 3.14 - Isotérmicas de adsorção do MNF em CA.

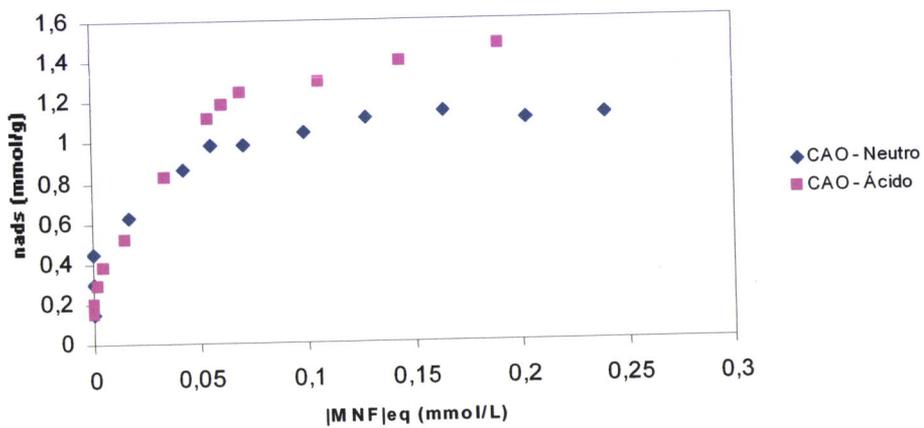


Figura 3.15 - Isotérmicas de adsorção do MNF em CAO.

3.5.2.4. OCF

A adsorção de OCF foi efectuada em meio neutro e ácido para ambas as formas de carvão em análise, CA e CAO. Estes resultados são apresentados no gráfico (3.16 a 3.17).

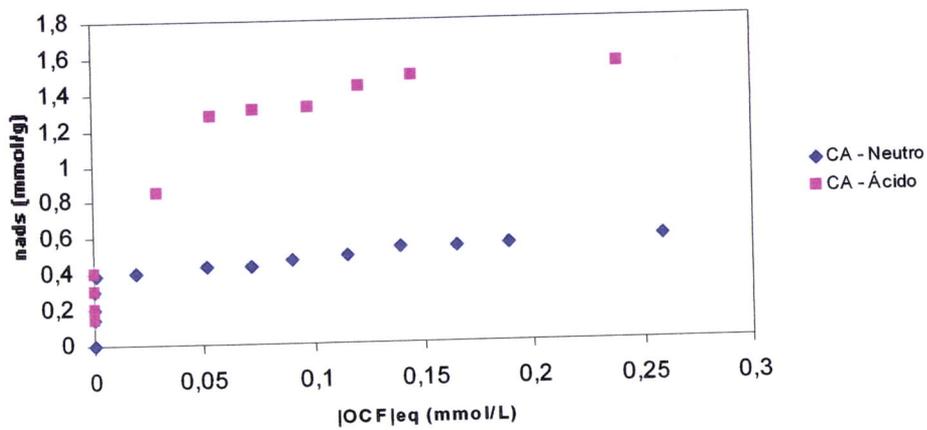


Figura 3.16 - Isotérmicas de adsorção do OCF em CA para os diferentes tipos de pH.

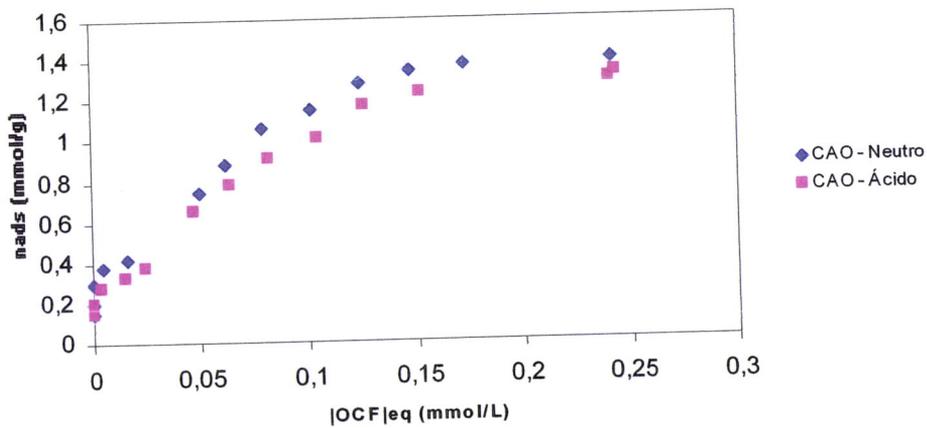


Figura 3.17 - Isotérmicas de adsorção do OCF em CAO para os diferentes tipos de pH.

Os sinais transientes obtidos pelas soluções de referência, para o traçado da curva de calibração são apresentados no anexo A-4.4.

3.5.2.5. PCF

A adsorção de PCF foi efectuada em meio neutro e ácido para ambas as formas de carvão em análise, CA e CAO. Estes resultados são apresentados no gráfico (3.18 a 3.19).

Os sinais transientes obtidos pelas soluções de referência, para o traçado da curva de calibração são apresentados no anexo A-4.5.

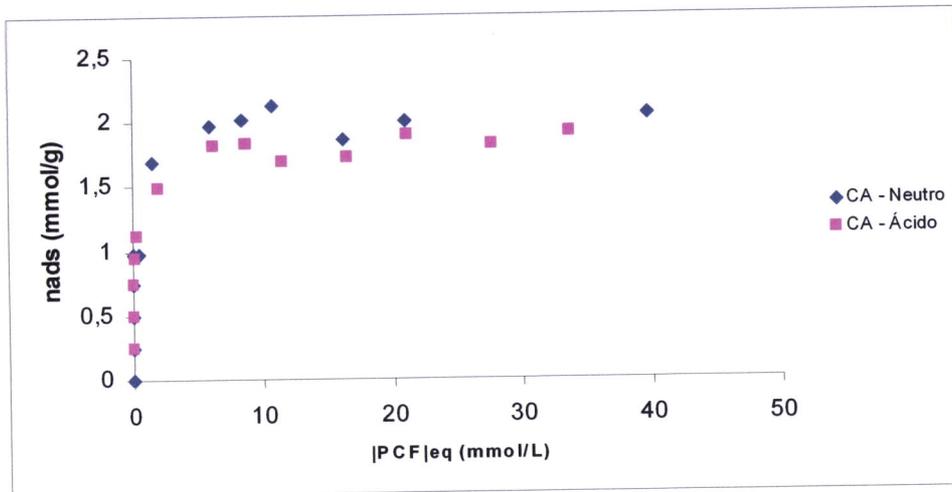


Figura 3.18 - Isotérmicas de adsorção do PCF em CA para os diferentes tipos de pH.

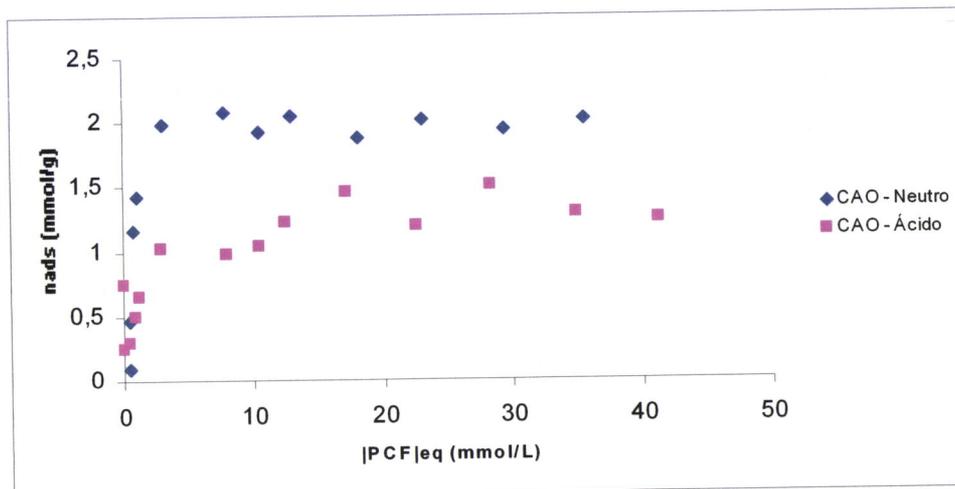


Figura 3.19 - Isotérmicas de adsorção do PCF em CAO para os diferentes tipos de pH.

3.5.2.6. PC

A adsorção de PC foi efectuada em meio neutro e ácido para ambas as formas de carvão em análise, CA e CAO. Estes resultados são apresentados no gráfico (3.20 a 3.21).

Os sinais transientes obtidos pelas soluções de referência, para o traçado da curva de calibração são apresentados no anexo A-4.6.

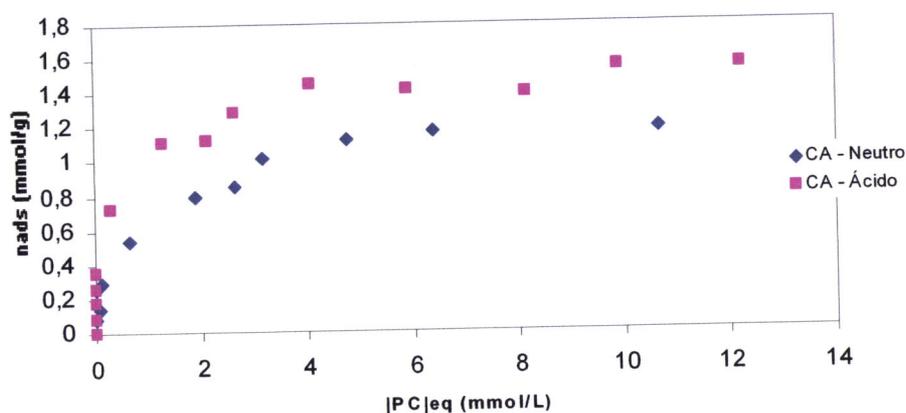


Figura 3.20 - Isotérmicas de adsorção do PC em CA para os diferentes tipos de pH

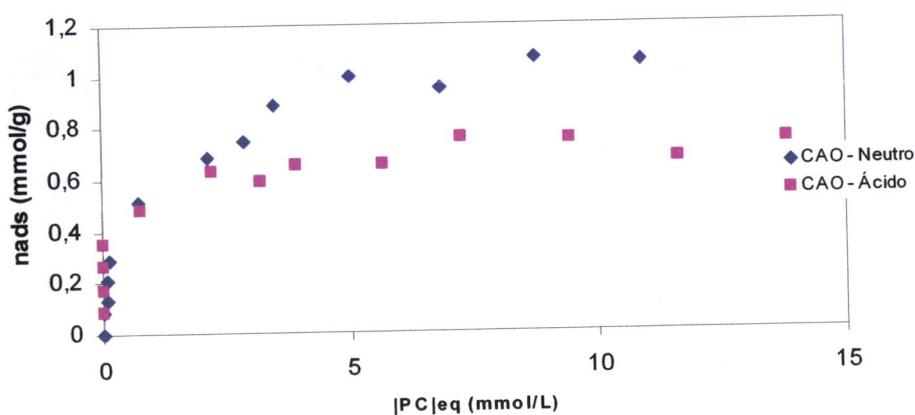


Figura 3.21 - Isotérmicas de adsorção do PC em CAO (B) para os diferentes tipos de pH

3.5.3 – Aplicação da equação de Langmuir às isotérmicas em estudo.

Em estudos de adsorção em solução é utilizado com frequência o modelo de Langmuir para estimar a capacidade adsortiva do sólido.

Neste, representa-se C_{eq}/n_{eq} em função da C_{eq} para a isotérmica. É escolhida a melhor zona de linearidade e determinaram-se os parâmetros da recta. A partir do declive da recta, determina-se o valor da capacidade da monocamada; n_m , que é definida como a quantidade de adsorvato que pode ser acomodada numa única camada molecular completamente preenchida. E a partir da ordenada na origem, a constante dependente da temperatura; K_L .

A estas isotérmicas foi aplicada a equação de Langmuir. Representou-se para cada isotérmica C_{eq}/n_{ads} em função de C_{eq} (Anexo A-5) e obtiveram-se os parâmetros apresentados na tabela 3.5.

Tabela 3.5 - Parâmetros de Langmuir para os adsortivos em estudo

Adsortivo	Meio	m	b	n_m (mmol/g)	KL (L/mmol)
Fenol CA	N	0.3973	0.8426	2.5170	0.4715
	A	0.4745	1.1014	2.1075	0.4308
Fenol CAO	N	0.5911	2.1287	1.6918	0.2777
	A	0.9150	0.4586	1.0929	1.9952
PNF CA	N	1.1669	0.1482	0.8570	7.8738
	A	0.5910	0.1748	1.6921	3.3811
	B	1.2662	0.9546	0.7898	1.3264
PNF CAO	N	1.4277	-0.1265	0.7004	11.2862
	A	0.6768	0.0085	1.4775	79.6235
MNF CA	N	0.8609	0.0014	1.1616	614.9286
	A	0.9896	0.0011	1.0105	899.6364
MNF CAO	N	0.8733	0.0045	1.1451	194.0667
	A	0.5686	0.0214	1.7580	26.5701
OCF CA	N	1.8634	0.004	0.5367	465.850
	A	0.6691	0.0014	1.4945	477.929
OCF CAO	N	0.5905	0.0300	1.6935	19.6833
	A	0.6014	0.0417	1.6628	1.4422
PCF CA	N	0.4876	0.0473	2.0509	10.3087
	A	0.5343	0.1128	1.8716	4.7367
PCF CAO	N	0.4169	0.4730	2.3986	0.8814
	A	0.7789	0.8676	1.2831	0.8983
PC CA	N	0.9497	0.025	1.0530	37.988
	A	0.6443	0.1425	1.5520	4.5214
PC CAO	N	0.9234	0.4781	1.0829	1.9314
	A	1.3441	0.2926	0.7439	4.59336

O valor da capacidade da monocamada; n_m , em CA segue a seguinte ordem n_m (neutro) > n_m (ácido) para os adsorptivos Fenol, MNF, PCF. Para os restantes adsorptivos esta ordem é invertida. Em meio neutro é registada a seguinte ordem de n_m F > PCF > MNF > PC > PNF > OCF.

Quanto ao valor da capacidade da monocamada; n_m , em CAO a ordem é n_m (neutro) > n_m (ácido) para os adsorptivos Fenol, OCF, PCF e PC. Para os restantes adsorptivos a ordem é invertida.

Nas isotérmicas do mesmo adsorptivo não existe nenhuma relação de proporcionalidade entre a variação do parâmetro K_L e a variação do pH, porém comparando o valor da constante K_L das isotérmicas dos adsorptivos em estudo, sem condicionadores de pH verifica-se a ordem: MNF > OCF > PC > PCF > PNF > F para CA e MNF > OCF > PNF > PC > PCF > F Para CAO. Uma vez que o parâmetro K_L é uma mediada da energia envolvida no processo de adsorção [20,33,40,108] podemos concluir que a interação das moléculas entre o fenol e o CA ou CAO é fraca quando comparada com os adsorptivos em estudo. Da mesma forma o MNF pode ser considerado o adsorvente que estabelece interações moleculares mais fortes seguido do OCF comparativamente aos adsorptivos estudados.

3.5.4 – Aplicação da equação de Freundlich.

Em estudos de adsorção em solução é também aplicada a equação de Freundlich.

Nesta, representa-se $\log(n_{ads})$ em função do $\log(C_{eq})$ para a isotérmica. É escolhida a melhor zona de linearidade e determinaram-se os parâmetros da recta. A partir do declive da recta, determina-se o valor de $1/n$, que nos vai indicar o número de sítios activos e a partir da ordenada na origem, o parâmetro K_F que expressa a capacidade de adsorção.

A estas isotérmicas foi aplicada na zona linear a equação de Freundlich. Representou-se para cada isotérmica $\log(n_{ads})$ em função do $\log(C_{eq})$ (Anexo A-6) e obtiveram-se os parâmetros apresentados na tabela 3.6

Tabela 3.6 - Parâmetros de Freundlich para os adsorativos em estudo

Adsorativo	Meio	m	b	1/n	K_F [(mmol/g)/(mmol/L)^m]
Fenol CA	N	0.2068	0.1050	0.2068	1.2735
	A	0.2115	0.0019	2.2115	1.0044
Fenol CAO	N	0.4835	-0.3794	0.4835	0.4174
	A	0.4116	-0.2324	0.4116	0.5856
PNF CA	N	0.2204	-0.1814	0.2204	0.6586
	A	0.2904	-0.0723	0.2904	0.8466
	B	1.0289	-0.8608	1.0289	0.1378
PNF CAO	N	0.2379	-2.4273	0.2379	0.0037
	A	0.1440	-2.4998	0.1440	0.0032
MNF CA	N	0.1668	0.2452	0.1668	1.7587
	A	0.2365	0.2937	0.2365	1.9665
MNF CAO	N	0.2233	-2.096	0.2233	0.0081
	A	0.3729	0.4605	0.3729	2.8874
OCF CA	N	0.1438	-0.1617	0.1438	0.6891
	A	0.1432	0.2812	0.1432	1.9107
OCF CAO	N	0.3594	0.4125	0.3594	2.5852
	A	0.3922	0.3857	0.3922	2.4301
PCF CA	N	0.1275	0.1981	0.1275	1.5780
	A	0.1125	0.1117	0.1125	1.2933
PCF CAO	N	0.2086	0.1613	0.2086	1.4498
	A	0.2997	-2.4071	0.2997	0.0039
PC	N	0.3408	0.1923	0.3408	1.5570
	A	0.1930	-2.4221	0.1930	0.0038
PCO	N	0.3055	-2.3309	0.3055	0.0047
	A	0.1634	-0.2939	0.1634	0.5083

Verifica-se que não existe nenhuma ordem específica na variação do número de sítios activos $1/n$ para o mesmo adsorativo em função das condições do pH do meio. A ordem para

o valor de $1/n$ registada é: PC > PNF > F > MNF > OCF > PCF para CA e F > OCF > PC >

PNF > MNF > PCF para CAO (sem condicionantes de pH).

Para as isotérmicas de adsorção dos seis adsorativos K_F diminui segundo a ordem MNF > PCF > PC > F > OCF > PNF para o CA, enquanto que para CAO esta ordem altera-se para

OCF > PCF > F > MNF > PNF > PC (sem condicionadores de pH).

Sendo K_F considerado uma medida da capacidade do adsorvente [20,33,40,108], pode-se referir que o CA têm maior capacidade para adsorver PCF e o CAO, OCF

3.5.5. Variação da capacidade adsortiva do carvão com o pH da solução

Quando o tecido de carvão é disperso em água sem a adição de qualquer condicionador de pH, o pH das suspensões aproxima-se do pcz do carvão e nesse caso ocorrem duas situações diferentes conforme se trate de CA ou CAO.

As suspensões de CA têm um pH próximo de 7 e nestas condições os grupos superficiais não se ionizam e a superfície do CA encontra-se neutralizada. Quanto aos diferentes adsortivos em estudo, apenas o PNF, MNF e OCF se ionizam parcialmente porque o valor de pKa destes fenóis é próximo do da suspensão. O fenol, PCF e PC como têm um pKa superior ao da suspensão não se ionizam (tabela 3.6).

O pH das suspensões de CAO é aproximadamente 4. Nestas condições de pH, quer os grupos superficiais do carvão quer os diferentes adsortivos estão completamente neutralizados pelas razões supra citadas.

Quando o carvão é disperso numa solução ácida (pH aproximadamente 1) verifica-se que por um lado os grupos ácidos ligados à superfície do carvão não se ionizam, os grupos básicos adsorvem os iões H^+ da solução que actuam como ácidos de Brønsted. Consequentemente a superfície fica carregada positivamente. Por outro lado o pH da suspensão é muito inferior ao pKa dos diferentes adsortivos e estes não se ionizam ligando-se à superfície do carvão na forma molecular (tabela 3.8).

Sabe-se que quando o carvão é disperso numa solução básica os grupos ácidos da superfície se ionizam em grande extensão o que confere à superfície do carvão uma carga negativa. Desta forma também os adsortivos se ionizam e a adsorção dá-se em grande parte entre o anião e a superfície do carvão. Uma vez que quer a carga da superfície do carvão quer a carga do adsortivo são negativas, isto pode sugerir que esta diferença pode, pelo menos parcialmente, ser associada à influência das repulsões electrostáticas entre a superfície do carvão e o adsortivo. Estas repulsões tornam mais difícil a aproximação do adsortivo ao carvão o que condiciona a capacidade adsortiva deste. Iguais resultados foram obtidos por Mueller *et. al.*, 1995 [40] que da mesma forma estudaram a variação da quantidade adsortiva com o pH da solução.

Uma teoria alternativa para a diminuição da capacidade adsortiva do CA em meio básico é o aumento da solubilidade do adsortivo com o aumento do pH do meio, ou seja, com o aumento do pH aumenta a afinidade do adsortivo para a solução o que dificulta a sua deslocação para a superfície do carvão. Uma vez que este efeito não se verifica para os adsortivos PNF, MNF e OCF a pH=7, a primeira hipótese parece ser a mais favorável.

Tabela 3.7 - Carga da superfície do CA bem como da carga de cada composto fenólico em função do pH do meio

	pKa	pH=1		pH≈7	
		Adsortivo	Superfície do CA	Adsortivo	Superfície do CA
Fenol	9.92	N	+	n	n
PNF	7.15	N	+	-	n
MNF	8.28	N	+	-	n
OCF	8.49	N	+	-	n
PCF	9.18	N	+	n	n
PC	10.17	N	+	n	n

Tabela 3.8 - Carga da superfície do CAO bem como da carga de cada composto fenólico em função do pH do meio

	pKa	pH=1		pH≈4	
		Adsortivo	Superfície do CA	Adsortivo	Superfície do CA
Fenol	9.92	N	+	n	n
PNF	7.15	N	+	h	n
MNF	8.28	N	+	n	n
OCF	8.49	N	+	n	n
PCF	9.18	N	+	n	n
PC	10.17	N	+	n	n

A diminuição do pcz com a oxidação do carvão revela um aumento significativo da quantidade de grupos carregados negativamente na superfície. Uma vez que a oxidação do carvão com ácido nítrico provoca um aumento dos grupos ácidos com oxigénio ligados à superfície [4,104,105] e de grupos nitro ligados à superfície, por sua vez estes grupos provocam um aumento da carga negativa na superfície do carvão [3], confirmando assim

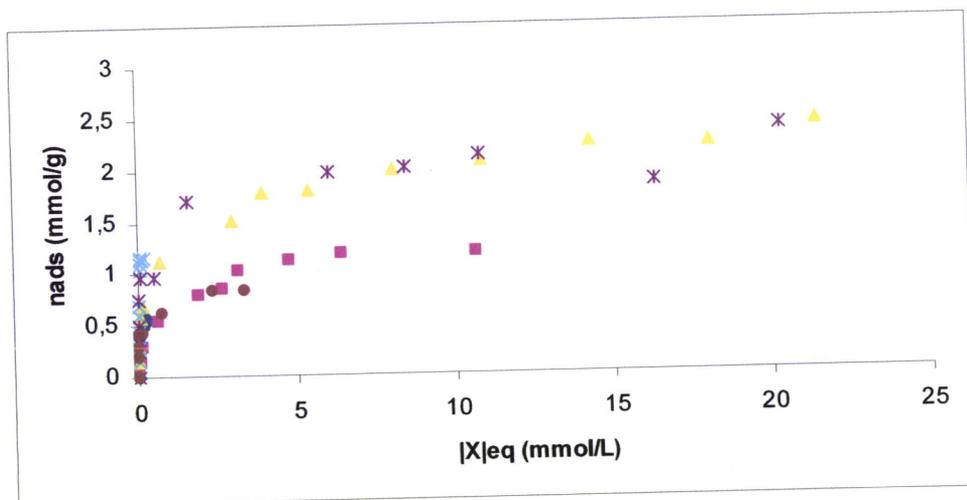
que a diminuição do pcz do carvão se deve ao aumento da quantidade de centros ácidos que são introduzidos durante o processo de oxidação.

3.5.6. Variação da capacidade adsortiva dos diferentes adsortivos em estudo.

Com o objectivo de comparar a capacidade adsortiva dos diferentes fenóis em estudo foram sobrepostas as isotérmicas anteriormente elaboradas do n_{ads} em função $[C_{eq}]$ para Fenol, PNF, MNF, OCF, PCF, PC no CA e no CAO sem condicionadores de pH (figura 3.22 e 3.23). No CA a ordem da capacidade adsortiva registada foi: PCF > Fenol > MNF > PC > PNF > OCF e no carvão oxidado: PCF > PNF > MNF > OCF > Fenol > PC.

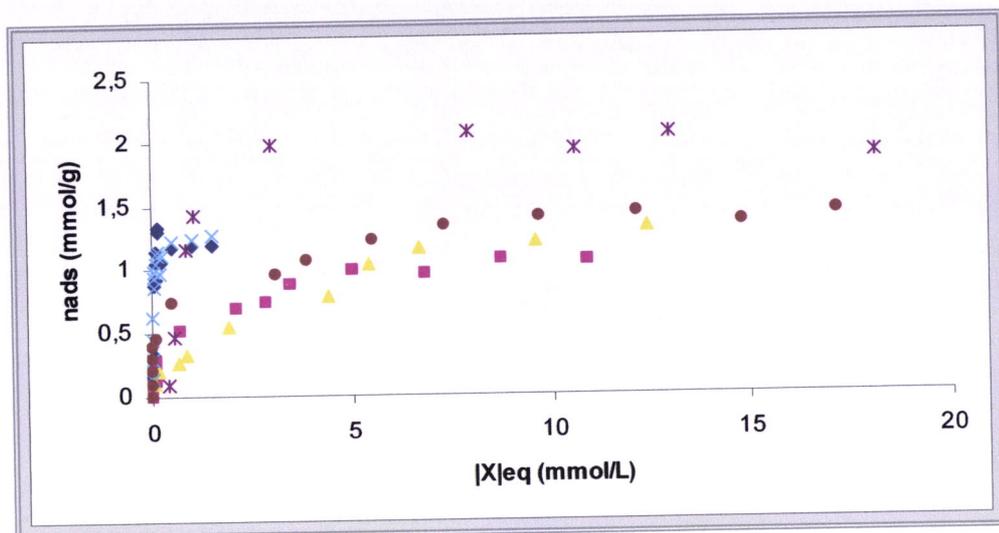
Registou-se que após a oxidação houve uma diminuição considerável da capacidade adsortiva para o PC e em particular para o Fenol, um aumento, também acentuado na capacidade adsortiva do OCF, não se tendo registado mudanças significativas para os restantes fenóis.

A explicação para estas alterações não é fácil uma vez que a adsorção envolve vários factores, cada um não menos importante do que o outro.



Legenda	
cor	Adsorativo
azul escuro	OCF
rosa	PC
amarelo	Fenol
azul claro	MNF
*	PCF
Bordo	PNF

Figura 3.22 - Isotérmicas de adsorção dos seis adsortivos em estudo no CA sem condicionadores de pH



Legenda	
cor	Adsorvivo
azul escuro	OCF
rosa	PC
amarelo	Fenol
azul claro	MNF
*	PCF
Bordo	PNF

Figura 3.23 - Isotérmicas de adsorção dos seis adsorvivos em estudo no CAO sem condicionadores de pH

Segundo alguns autores a solubilidade do adsorvivo é um factor importante a ter em linha de conta e que poderá justificar algumas das alterações registadas, mas obviamente, não nos podemos basear unicamente neste factor. Se acrescentarmos a esta teoria a ideia de existir um valor limite de solubilidade a partir do qual a capacidade adsorviva varia com a natureza química da superfície, podemos começar a racionalizar os resultados.

Admitimos que no caso do CA a energia de adsorção é relativamente forte e portanto, não há efeito do solvente sobre o soluto. Uma vez que todos os adsorvivos em estudo são semelhantes (em termos de massa molar, forma e área de secção transversal), todas as isotérmicas obtidas também são semelhantes a baixas concentrações.

A concentrações mais elevadas a quantidade de OCF e PNF adsorvidos em CA é inferior aos restantes adsorvivos. Por observação atenta da tabela 3.6 pode-se concluir que em meio neutro quer o PNF quer o OCF estão parcialmente ionizados e estes encontram-se em solução na forma aniónica e na forma molecular. À medida que o anião e a forma molécula vão adsorvendo a superfície do carvão vai adquirindo uma carga negativa crescente com o aumento da concentração de adsorvato o que vai inibir o aumento da quantidade adsorvida a elevadas concentrações devido a repulsões electrostáticas no próprio adsorvivo.

A oxidação do carvão ativado (CAO) resultou de um processo que diminuiu bastante a densidade electrónica de electrões π nos grupos aromático das folhas grafiticas.. Uma vez que as principais forças atractivas entre a superfície do carvão e o adsorvato são forças de dispersão, a diminuição da densidade electrónica diminui também a intensidade de atracção adsorvente-adsorvato (diminui a energia de adsorção) o que torna o efeito do solvente um factor de peso.

O fenol é, de todos os adsorvatos em estudo, o mais solúvel logo o efeito do solvente é grande o que explica a diminuição da quantidade adsorvida no CAO em relação ao CA. No caso do OCF os efeitos estão mais ou menos equilibrados.

O PCF é ligeiramente mais solúvel do que o OCF. Por este facto seria de esperar que a capacidade adsorvativa do PCF fosse menor. Este facto é contrariado pela forma das isotérmicas obtidas.

Se se considerar que a energia de adsorção é determinada não só pelas forças de dispersão, mas também pela contribuição de algumas ligações por pontes de hidrogénio, é possível explicar a menor quantidade de OCF adsorvida. Isto é devido ao impedimento estérico do Cl no OCF o que torna estas ligações mais fracas em relação ao PCF e consequentemente o limite de solubilidade observado para o OCF é mais baixo.

3.5.7. Variação da capacidade adsorvativa com a oxidação para cada fenol em estudo

Como já foi referido a oxidação de um carvão tem como fim aumentar a quantidade de centros activos quer na extremidade das folhas grafiticas, quer incorporado nas próprias, de forma a aumentar a quantidade adsorvida por cada adsorvato.

Verifica-se, (figura 3.24 a 3.29) que para o OCF, PC, MNF, PCF e PNF a quantidade adsorvida a baixa $[X]_{eq}$ no CA e CAO é próxima. Porém para valores mais elevados de $[X]_{eq}$ já se verificam diferenças significativas. Para os adsorvatos PC e Fenol não se verifica um aumento da capacidade adsorvativa do carvão com a oxidação, sendo essa diferença muito acentuada. A razão destas alterações nas quantidades adsorvidas está relacionada com a diminuição da densidade de carga de superfície como já foi referido.

Mahajan *et.,al* (1986), apresenta outra justificação para a diminuição da quantidade adsorvida com a oxidação do carvão. Justifica que a menor capacidade do carvão oxidado para o adsorvivo devido a um aumento da tendência a adsorver moléculas de água, isto é, um carvão oxidado tem maior afinidade com a água devido à elevada concentração de centros ácidos na sua superfície. As moléculas de água ligadas à superfície formam agregados que impedem a ligação do adsorvivo e assim diminui a capacidade adsorviva do carvão.

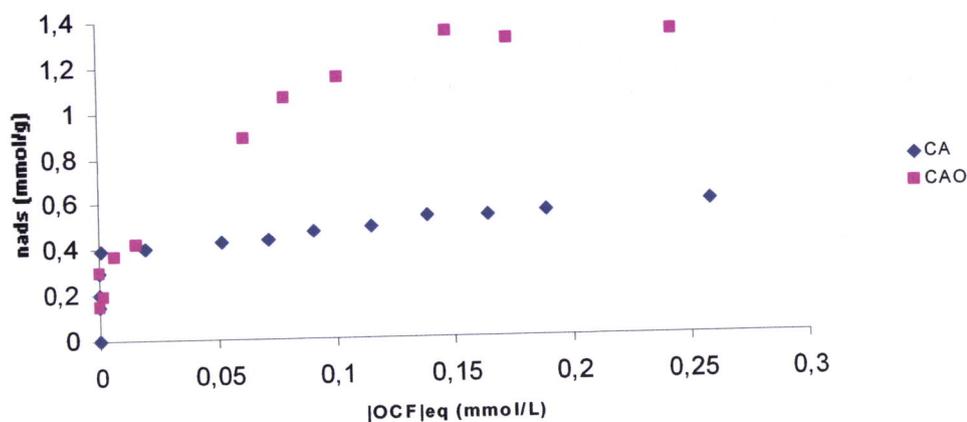


Figura 3.24 - Isotérmicas de adsorção do OCF em meio neutro.

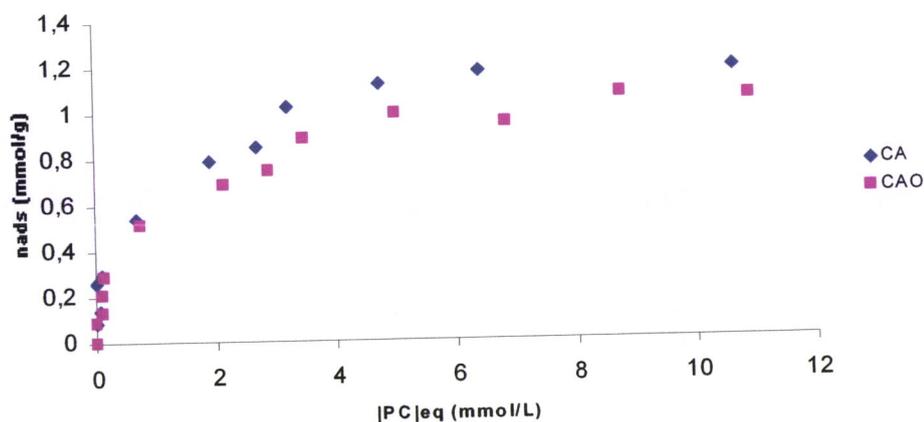


Figura 3.25 – Isotérmicas de adsorção do PC em meio neutro.

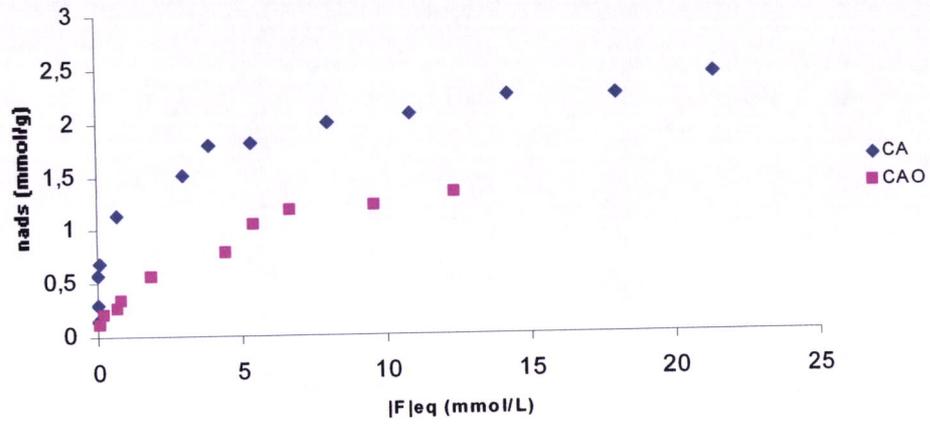


Figura 3.26 - Isotérmicas de adsorção do Fenol em meio neutro.

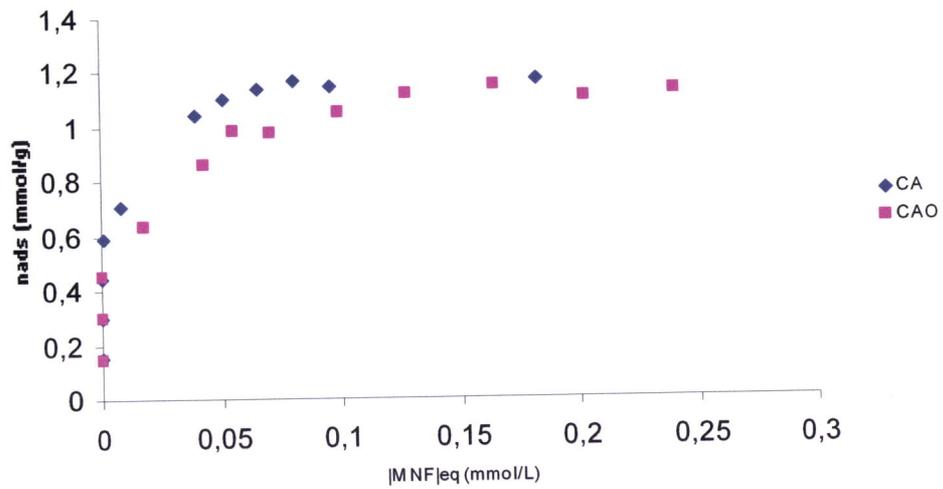


Figura 3.27 - Isotérmicas de adsorção do MNF em meio neutro.

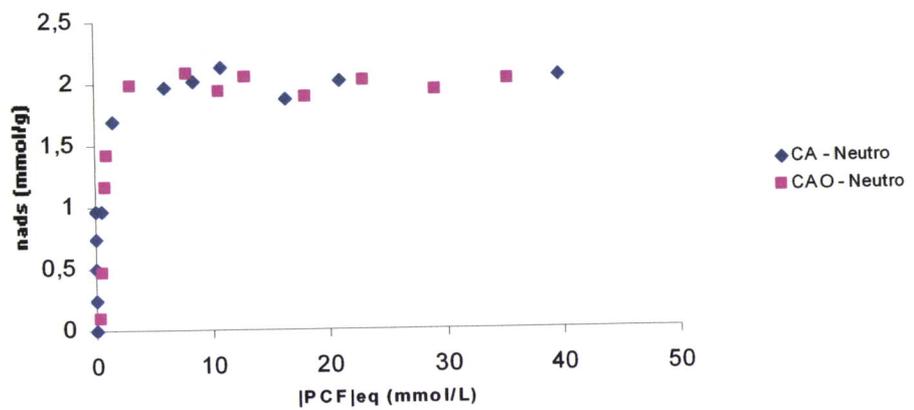


Figura 3.28 - Isotérmicas de adsorção do PCF em meio neutro.

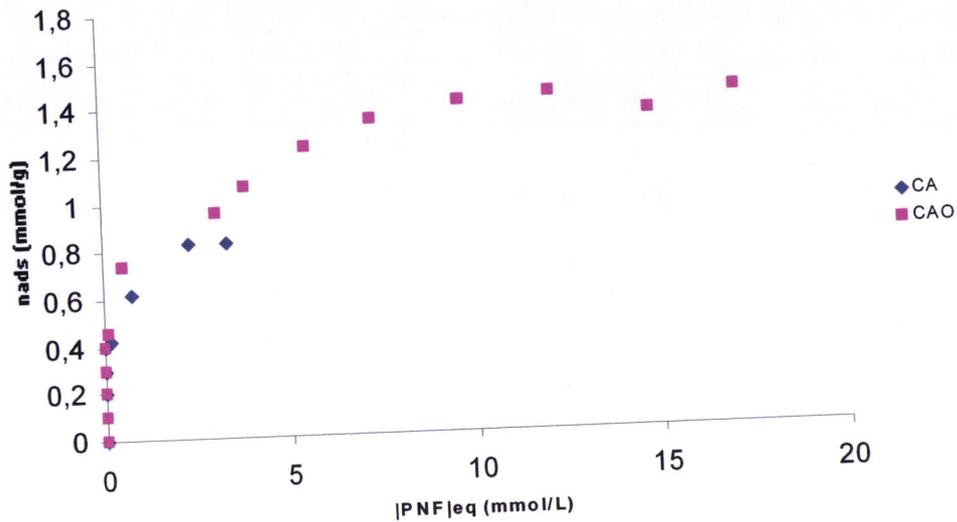


Figura 3.29 - Isotérmicas de adsorção do PNF em meio neutro.

Através do processo de oxidação houve alteração na composição química da superfície do carvão (conforme já foi referido), mas essa variação não favoreceu a adsorção nos compostos fenólicos PC, F e MNF uma vez que o CAO apresentou menor capacidade adsorptiva que o CA para estes adsorptivos. Talvez para estes fenóis exista um limite de solubilidade a partir do qual o efeito do solvente sobre o soluto comece a ter uma importância vital no processo de adsorção.

4.0 - CONCLUSÕES

O trabalho aqui apresentado permitiu simultaneamente ilustrar os princípios básicos de adsorção bem como avaliar a eficiência de remoção de fenóis em fase aquosa utilizando para tal um tecido de carvão activado de baixo custo e assim obter parâmetros quantitativos característicos da interacção sólidos/polvente com vista à previsão da eficácia de diferentes materiais de carbono actualmente disponíveis e ao desenvolvimento de novos materiais com propriedades superiores.

O carvão foi caracterizado através de uma isotérmica de adsorção de azoto a 77K, tendo-se obtido dados de volume de microporos, área BET e distribuição do tamanho dos poros. Além disso determinou-se a composição química superficial do carvão e o ponto de carga zero. Foram feitos testes de adsorção em soluções de diferentes concentrações de fenóis: Fenol, PNF, MNF, OCF, PCF, PC, com a finalidade de se analisar a eficiência de remoção de contaminantes pelo tecido de carvão activado. Os resultados dos testes mostraram que o carvão em estudo tem uma boa capacidade para adsorver fenóis.

A caracterização da estrutura porosa da amostra de tecido de carvão activado foi efectuada através do traçado de isotérmicas de adsorção de azoto a 77K, as quais são analisadas pelos métodos α_s , Dubinin-Radushkevich (DR) e Brunauer-Emmett-Teller (BET). Desta análise podemos concluir que o tecido de carbono activado é microporoso com áreas aparente BET entre 693.25 (CA) e 781.05 (CAO) m^2g^{-1} , volumes microporosos totais entre 0.306 (CA) e 0.356 (CAO) cm^3g^{-1} e poros com larguras médias entre 0.680 (CA) e 0.917 (CAO) nm.

A caracterização química foi efectuada através da determinação da composição elementar, do ponto de carga zero. Foi ainda analisada a sua estrutura física utilizando a difracção de raios X. O carvão foi ainda sujeito a análise termogravimétrica. Podemos afirmar que o tecido de carbono activado é de natureza ácida com ponto de carga zero de 7.2 (CA) e 5.2 (CAO).

Observou-se uma mudança na estrutura química do carvão activado após a oxidação com ácido nítrico, o que é evidenciado pela diminuição do pcz de 7.2 para 5.2 e pelo aumento da quantidade de centros ácidos, com um consequente aumento da carga negativa do carvão. A sua área BET aumentou ligeiramente, o que pode ser atribuído à abertura e formação de novos poros, o que foi efectivamente constatado pelo aumento na capacidade de adsorção do carvão oxidado.

Não foi possível estabelecer conclusões sobre a capacidade adsortiva do CA em meio básico, não obstante as inúmeras tentativas os resultados nunca foram coerentes.

Conclui-se que a adsorção de compostos fenólicos em CA é favorecida quando não há adição de condicionadores de pH (no presente estudo apenas em meio ácido).

Verificou-se que o processo de adsorção pode ser influenciado por seis factores: pelas características do adsorvente, solubilidade do adsorvato, o tamanho das moléculas do tecido de carbono, o pH, a temperatura e a agitação.

A adsorção aumenta com a diminuição do tamanho da partícula (carvão em pó adsorve melhor do que tecido de carvão). A capacidade adsortiva total de um carvão depende da sua superfície. O tamanho das partículas de carvão não tem grande influência na área superficial total, uma vez que a maioria da área de superfície se encontra no interior do carvão. Consequentemente igual massa de carvão terá basicamente a mesma capacidade.

Para haver adsorção a molécula tem de se separar do solvente para se unir à superfície do carvão. Os adsorventes solúveis serão à priori mais adsorvidos do que solventes não solúveis ou menos solúveis. Há porém excepções.

As forças de atracção (entre a molécula e o carvão) são maiores quanto mais próximo for o tamanho entre as moléculas e os poros do carvão. Mais concretamente a adsorção é mais forte quando os poros são suficientemente grandes para permitir as moléculas entrar. A forma irregular das moléculas e dos poros e o movimento constante das moléculas são factores que impedem que o bloqueio ocorra. Moléculas menores permitem uma mobilidade maior e difundem-se mais rapidamente nos poros do que moléculas maiores.

O pH influencia altamente todo o processo de adsorção.

A temperatura aumenta a taxa de adsorção. Sendo este um processo exotérmico o grau de adsorção aumenta a uma temperatura mais baixa e diminui a uma temperatura mais alta. Foi por isso fundamental controlar e manter a temperatura constante ao longo de todo o trabalho experimental.

Por último, mas não menos importante, considera-se que a agitação contínua foi fundamental. A ausência de agitação provocaria uma película à superfície do adsorvente o que implicaria uma difusão do poro.

Este carvão activado tem uma área superficial e um volume de poro extraordinariamente grande, o que lhe confere uma propriedade pródiga na remoção de contaminantes, especialmente da água. É um bom adsorvente para ser utilizado nos filtros uma vez que adsorve uma grande variedade de compostos fenólicos, é barato e pode ser regenerado por aquecimento (Battelle, 1970).

Este tecido de carvão activado, adsorve com facilidade os fenóis em estudo, principalmente o PCF. Consegue remover quantidades elevadas deste composto, na ordem de 2,1 mmol por

grama de carvão. Quando comparado com quantidades de compostos fenólicos removidos por carvões activados utilizados em estudos semelhantes, pode ser considerado um carvão com uma boa capacidade adsortiva para os compostos fenólicos estudados. Este carvão pode ter uma vasta aplicabilidade na remoção de compostos fenólicos.

5.0 - PROPOSTAS DE TRABALHO FUTURO

A escrita de uma dissertação para obtenção do grau de Mestre não deve ser encarada como fecho de um ciclo mas sim como abertura de novas perspectivas na carreira profissional. Neste trabalho, tendo como base os conhecimentos agora adquiridos, novas janelas são abertas de forma a dar continuidade ao trabalho aqui apresentado.

A adsorção é um tema actual com elevado potencial de aplicação para a redução do impacto ambiental de várias indústrias. Ao longo da história, a procura por uma melhor qualidade de vida tem sido traduzida por um consumo desenfreado, e conseqüentemente na produção de grandes quantidades de resíduos.

Poderá assim ser testada a utilização deste carvão com a finalidade de desenvolver tecnologias para minimizar o impacto causado por estes poluentes que, na sua grande maioria, se baseiam apenas na transferência de fase dos poluentes sem contudo destruí-lo.

6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA

- [1] R.T.K. Baker; C.R.F. Lund; J.J.Chlundzinski. Jr.J.Cat 1984, 87,255
- [2] Pierson H. O. Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes (Noyes) 1993.
- [3] H.A. Arafat, M.Franz, N. G. Pinto, Effect of salt on the mechanism of adsorption of aromatics on activated carbon, Langmuir 15(18)(1999), 5997-6003.
- [4] F. R. Reinoso (Cap. 2), Introduction to Carbon Technologie, H. Marsh, E. A. Heintz, F. R. Reinoso (editors), Publicações da Universidade de Alicante, Alicante (1997), pp 35-92.
- [5] H. Jankowska, A. Swiatkowski, J. Choma, Active Carbon, Ellis Horwood series in Physical Chemistry, Inglaterra (1991), pp 1-261.
- [6] Martín Martínez, José Miguel, Adsorción física de gases y vapores por carbonos (1990), pp 35.
- [7] A. Oberlin, M. Villey, A. Combaz, Carbon, 18 (1980), 347
- [8] H. P. Boehm, Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons, carbon 32(5) (1994), 759-769.
- [9] IUPAC, Reporting physisorption data for gas/solid systems, Pure & Appl. Chem. (54)4 (1985), 603-619.
- [10] Sadhana Vol. 28, Parts 1&2, February/April 2003, pp. 335-348
- [11] Gregg, S. J.; Sing, K. S. W.; *Adsorption, Surface Area and Porosity*; Academic Press; London, 1982; p 41.
- [12] Foust, A. (1980), Princípios das operações unitárias, (2ª ed), John Wiley & Sons. P.37.

- [13] C. Brasquet, P. L.Cloirec, Effects of activated carbon cloth surface on organic adsorption in aqueous solutions. Use of statistical methods to describe mechanisms, *Langmuir* 15(18) (1999), 5906-5912.
- [14] Z. Aksu, J. Yener, A comparative adsorption/biosorption study of mono-chlorinated phenols onto various sorbents, *Waste Management* 21 (2001), 695-702.
- [15] Kaneko, Y.; Abe, M.; Ogino, K. *Colloids Surf.* 1989, 37,211-222.
- [16] Baudu, M.; Le Cloirec, P; Martin, G. *Water Res.* 1993, 27(1).
- [17] Z. Rhyu, J. Zheng, M. Wang, Porous structure of PAN-based activated carbon fibers, *carbon* 36(4) (1998) 427-432.
- [18] R.H. Bradley, R.Rand, “ On the physical adsorption of vapors by microporous carbons” *Journal of Colloid and Interface Science* 169 (1995) 168-178.
- [19] Ferro-Garcia M.A., Riviera-Utrilla J., Bautista-Toledo I., Moreno-Castilla C. M. , Chemical and thermal regeneration on activated carbon saturated with chlorophenols, *J. Chem. Technol Biotechnol*, (1996) pp 67:183.
- [20] F. Haghseresht, G. Q. Lu, Adsorption characteristics of phenol compounds onto coal-reject-derived adsorbents, *Energy & fuels* 12(6) (1998), 1100-1107.
- [21] P. Podkoscielny, A. Dabrowski, O. V. Marijuk, Heterogeneity of active carbon in adsorption of phenol aqueous solutions, *Applied Surface Science* 9516 (2002), 1-7.
- [22] Caturla F., Martin-Martinez J. M., Molina-Sabio M., Rodríguez-Reinoso F. Torregrosa R., Adsorption of substituted phenols on activated carbon, *J. Colloid Interface Sci.* (1988); 124(2), pp 528-34.

- [23] F. Stoeckli, M. V. L. Ramón, C. M. Castilla, Adsorption of phenolic compounds from aqueous solution, by activated carbons. Described by the Dubinin-Astakhov equation, *Langmuir* 17(11)(2001),3301-3306.
- [24] G. Gryglewicz K. Grabas, E. L. Grabowska, Preparation and characterization of spherical activated carbons from oil agglomerated bituminous coals for removing organic impurities from water, *Carbon* 40 (2002), 2403-2411.
- [25] J.R.R. Mendez, M. Streat, Adsorption of cadmium by activated carbon cloth: influence of surface oxidation and solutions pH, *Waste Research* 36 (2002) 1244-1252.
- [26] D. Rivin, Proc. 5th Conference on Carbon, University Park, PA (1963), Vol. 2, p199. Pergamon Press, New York.
- [27] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, “ Adsorption by Powders and Porous Solids”, Londres, Academic Press, 1999 pp10-180.
- [28] A. A. M. Daifullah, B.S. Girgis, Removal of some substituted phenols by activated carbon obtained from agricultural waste, *Water Research* 32(4) (1998), 1169-1177
- [29] A. Contescu, M. V. C. Contescu, K. Putyera, J. A Schwarz, Acid buffering capacity of basic carbons revealed by their continuous pK distribution, *Carbon* 36(3) (1998), 247-258.
- [30] B. S. Schueller, R. T. Yang, Ultrasound enhanced adsorption and desorption of phenol on activated carbon and polymeric resin, *Ind. Eng.Chem. Res.* 40(22) (2001), 4912-4918.
- [31] Inagaki M. 2000 *New carbons: control of structure & functions* (Elsevier) pp 126-146.
- [32] J.P. Joly, S. Haydar, M.A. F. Garcia, Adsorption of p-nitrophenol on activated carbon variously oxidised, *The European Carbon Conference, Carbon* 96 (1996), 248-249
- [33] L.S. Colella, P.M.Armenante, Adsorption isotherms for chlorinated phenols on activated carbons, *Journal of Chem. Eng. Data* 43(4) (1998), 573-579.

- [34] A.A.M- Daifullah, B.S. Girgis, Removal of some substituted phenols by activated carbon obtained from agricultural wast, *Water Research* 32(4) (1998), 1169-1177.
- [35] Strat M., Patrick J. W., Camporro-Perez M. J., Sorption of phenol and p-chlorophenol from water using conventional and novel activated carbons, *Water Sci. Res.* (1995) pp 29:467.
- [36] Lee J.H., Song D. I., Jeon W. Y., Adsorption of organic phenols onto dual organic cation montmorillonite from water, *Sep Sci. Technol*, 1997; 32: 1975.
- [37] Kennedy K. J., Lu J., Mohn W. W., Biosorption of chlorophenols to anaerobic granular sludge, *Water Res.* 1992; 26:1085.
- [38] M. L. G. Martin, C. V. Calahorra, V. G. Serrano, Adsorción de p-nitrofenol en disolución Acuosa por negros de carbon. Efecto de la temperatura. Entalpia de adsorción, em *Anales de química* 87 (1991), 1036-1045.
- [39] M. A. Rangel, A. M. Garcia, V. G. Serrano, Study of p-nitrophenol adsorption on activated carbon, *The European Carbon Conference, Carbon* 96 (1996), 240-241.
- [40] J.E. Kilduff, C.J. King, Effect of carbon adsorbent surface properties on the uptake and solvent regeneration of phenol, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40(22) (2001), 4912-4918. 36(5) (1997), 1603-1613.
- [41] J. F. González, J. M. Encinar, A. Ramiro, E. Sabio, Regeneration by wet oxidation of an activated carbon saturated with p-nitrophenol, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41(5) (2002), 1344-1351.
- [42] N. L. Allinger, M. P. Cava, Don C. de Jongh, C. R. Johnson, N. A. Lebel, C. L. Stevens, *Química Orgânica*, 2ª Edição, Worth Publishers, inc., Nova Iorque, 1978, pp 219:224.
- [43] P. J. M. Carrott, J. M. V. Nabais, M. M. L. Ribeiro Carrott, J. A. Pajares, "Preparation of activated carbon fibres from acrylic textile fibres", *Carbon* 39 (2001) 1543-1555.

- [44] J. Muñiz, J. E. Herrero, A. B. Fuertes, "Treatments to enhance the SO₂ capture by activated carbon fibres", *Applied Catalysis B: Environmental* 18 (1998) 171-179.
- [45] L. Ibarra, D. Paños, "Carbon fibre oxidation, textural and surface changes", *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* 248 (1997) 201-215.
- [46] J. Muñiz, G. Marbán, A. B. Fuertes, "Low temperature selective catalytic reduction of NO over modified activated carbon fibres" *Applied Catalysis B: Environmental* 27 (2000) 27-36.
- [47] P. J. M. Carrott, J. M. V. Nabais, M. M. L. Ribeiro Carrott, J. A. Menéndez, "Thermal treatments of activated carbon fibres using a microwave furnace", *Microporous and Mesoporous Materials*.
- [48] A. Oya, T. Wakahara, S. Yoshida, "Preparation of pitch-based antibacterial activated carbon fiber", *Carbon* 31(8) (1993) 1243-1247.
- [49] M. Polovina, B. Babic, B. Kaluderic, A. Dekanski, "Surface characterization of oxidized activated carbon cloth", *Carbon* 35(8) (1997) 1047-1052.
- [50] M. J. Polovina, B. M. Babic, B. V. Kaludierovic, A. Dekanski "Surface characterization of oxidized activated carbon cloth", *Carbon* 35(8) (1997) 1047-1052.
- [51] Z. Rhyu, J. Zheng, M. Wang, B. Wang, "Characterization of pore size distribution on carbonaceous adsorbents by DFT", *Carbon* 37 (1999) 1257-1264.
- [52] G Rychlicki, A.P. Terzyk, J.P. Lukaszewicz, "Determination of carbon porosity from low temperature nitrogen adsorption data. A comparison of the most frequently used methods", *Colloids and Surfaces* 96 (1995) 105-111.
- [53] Z. Rhyu, J. Zheng, M. Wang, "Porous structure of PAN-based activated carbon fibers", *Carbon* 36(4) (1998) 427-432.

- [54] Z. Rhyu, J. Zheng, M. Wang, B. Wang, "Nitrogen adsorption studies of PAN-based activated carbon fibers prepared by different activation methods", *Journal of Colloid and Interface Science* 230 (2000) 312-319.
- [55] A. Oya, S. Yoshida, J. Alcaniz-Monge, A. Linares-Solano, "Preparation and properties of na antibacterial activated carbon fiber containing mesopores", *Carbon* 34(1) (1996) 53-57.
- [56] Z. Li, M. Kruk, M. Jaroniec, S.-K. Ryu, "Characterization of structural and surface properties of activated carbon fibers", *Journal of Colloid and Interface Science* 204 (1998) 151-156.
- [57] A. Oya, M. Kimura, T. Sugo, A. Katakai, Y. Abe, T. Lizuka, N. Makiyama, A. Lineares-Solano, C. Salinas-Martinez, "Antibacterial activated carbon fiber derived from methyl methacrylate grafted phenolic resin fiber", *Carbon* 32(1) (1994) 107-110.
- [58] A. Guillot, F. Stoeckli, Y. Bauguil, "The microporosity of activated carbon fibre KF-1500 assessed by combined CO₂ adsorption and calorimetry techniques and by immersion calorimetry", *Adsorption Science and Technology* 18(1) (200) 1-14.
- [59] J. Rouquerol, D. Avnir, C.W. Fairbridge, D.H. Everet, j.H. Haynes, N. Pernicone, J. Ramsay, K.S. Sing, K.K. Unger, "Recommendations for the characterization of porous solids", *Pure and Applied Chemistry* 66(8) (1994) 1739-1758.
- [60] K.S. Sing, D.H. Everett, R.A. Haul, L. Moscou, R.A. Pieritti, J. Rouquerol, T. Siemienewska, "Reporting physisorption data for gas solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity", *Pure and Applied Chemistry* 57(4) (1985) 603-619.
- [61] B.J. Trznadel, S. Zietek, A. Swiatkowski, "Validation of the reability, of the porous structure parameters for activated carbons as evaluated on the basis of adsorption isotherms from gaseous phase", *Adsorption Science and Technology* 17(1) (1999) 11-24.
- [62] J. Rouquerol, D. Avnir, C.W..Fairbridge, D.H.Everet, J.H.Haynes, N.Pernicon, J. Ramsay, K.S.Sing, K.K.Unger, "Guidelines for the characterization of porous solids", em

“Characterization of Porous Solids III”, J.Rouquerol, F.Rodríguez-Reinoso, K.S.W. Sing, K.K.Unger (editors), Elsevier, Amsterdão (1994)1-9.

[63] J. Tóth, F. Berger, I. Dékány, “ Calculation of the BET compatible surface area from any type I isotherm measured below the critical temperature”, Journal of Colloid and Interface Science 212 (1999) 402-410.

[64] M.Kruk, M.Jaroniec, K.P.Gadkaree, “ Determination of the specific surface area and the pore size of microporous carbons from adsorption potential distributions”, Lagmuir 15 (1999) 1442-1448.

[65] F. Rodríguez-Reinoso, “ Preparation and Characterization of Activated Carbons” em “Carbon and Coal Gasification”, J.L. Figueiredo, J.A. Moulijn (editores) Nato ASI Series, Martinus Nijhoff Publ., Dordrecht, 1986.

[66] P.J.M. Carrott, M.M.L. Ribeiro Carrott, R.A. Roberts, “ Physical adsorption of gases by microporous carbons”, Colloids and Surfaces 58 (1991) 385-400.

[67] M.M. Dubinin, “Microporous structures of carbonaceous adsorbents”, em “Characterisation of Porous Solids”, S.J. Gregg, K.S.W. Sing, H.F. Stoeckli (editores), Inprint of Luton, Londres (1979) 1-12.

[68] H.F. Stoeckli, “ Micropous carbons and their characterization: the present state of the art”, Carbon 28(1) (1990) 1-6.

[69] M. Molina-Sabio, F. Rodriguez, D. Valladeres, G. Zgrablich, “ A lattice-gas model for adsorption in microporous solids”, em Characterization of Porous Solids III, J. Rouquerol, F. Rodriguez-Reinoso, K.S.W. Sing, K.K. Unger (editors), Elsevier, Amsterdão (1994) 573-581.

[70] H.F. Stoeckli, P. Rebstein, L. Ballerini, “On the assessment of microporosity in active carbons, a comparison of theoretical and experimental data”, Carbon 28(6) (1990) 907-916.

[71] H.F. Stoeckli, J.Ph Houriet, A. Perret, U. Huber,” The adsorption of simple gases by strongly activated carbons, in relation to heterogeneity. An extension of Dubinin theory for

micropore filling”, em “Characterisation of Porous Solids”, S.J. Gregg, K.S.W. Sing, H.F. Stoeckli (editores), Inprint of Luton, Londres, 1979, 31-39.

[72] M.M. Dubinin,, H.F. Stoeckli,” Homogenous and heterogenous micropore structures in carbonaceous adsorbents”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 75(1) (1980) 34-42.

[73] S.J.Gregg, K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2^a ed., Academic Press, Londres, 1982.

[74] M.C.B. López, A. Martínez-Alonso,J.M.D. Tascón, “Microporous textura of activated carbon fibres prepared from Nomex aramid fibres”, *Microporous and Mesoporous Materials* 34 (2000) 171-179.

[75] S. Biniak, M.Pakula, A.Swiatkowski,”Cyclic voltammetric studies of heat treated and oxidized carbon fibres in organic and aqueous solution”,*Monatshefte für Chemie* 125 (1994) 1365-1370.

[76] N. Shindo, Y. Otani, G. Inoue, K. Kawazoe, “Water treatment by pitch based activated carbon fiber”, *Desalination* 98 (1994) 155-160

[77] C. U. Pittman jr., G-R He, B. Wu, S. D. Garder, “Chemical modification of carbon fiber surfaces by nitric acid oxidation followed by reaction with TEPA”, *Carbon* 35(3) (1997) 317-331.

[78] J. -S. Lee, T.-J. Kang, “Changes in physico-chemical and morphological properties of carbon fiber by surface treatment”, *Carbon* 32(5) (1997) 209-216

[79] D. I. Shvets, “abnormal effects in irradiated carbon materials and associates composites”, *Adsorption Science and Technology* 17(9) (1999) 703-708.

[80] X. Bourrat, “Structure in Carbons and Carbon Artifacts” em “Sciences of carbon Materials”, H. Marsh, F. Rodríguez-Reinoso (edtores) Alicante, Publ. Universidade de Alicante, 2000.

[81] C. Whiston, “X-Ray Methods”, John Wiley and Sons, Chichester, 1987.

- [82] J. M. D. Tascón, “Estructuras y Formas del Carbono de Carbono en Estado Sólido”, Sebenta do curso “Introducción a la Química y Tecnología de Materials de Carbono”, Instituto Nacional del Carbón, Oviedo, España 1999.
- [83] K. Kumar, R. K. Saxena, R. Kothari, D.K. Suri, N.K. Kaushit, J.N.Bohra, “Correlation between adsorption and x-ray diffraction studies on viscoce rayon based activated carbon cloth”, Carbon 36 (1998) 1842-1844.
- [84] A. Oberlin, S. Bonnamy, K. Ladfi, “Structure and Texture of Carbon Fibers” em “Carbon Fibers, 3rd Ed.”, J-B. Donnet, T.K. Wang, S. Rebouillat, J.C. Peng (editores) Nova Iorque, Marcel Dekker Inc.,2000.
- [85] Lyklema, J., Pure Appl. Chem., 63 (1991) 895.
- [86] Noh, J. , Schwarz, J. , Proc. Int. Conf. Carbon, Newcastle,uK, (1988)7
- [87] Noh, J. , Schwarz, J. ,J. Coll Inter. Sci.,130(1989) 157.
- [88] Noh, J. , Schwarz, J. Carbon, 28/1990) 675
- [89] C.A. Leon e Leon, J.M. Solar, V. Calemma, L.R. Radovic, Evidence for the protonation of basel plane sites on Carbon, Carbon 30(5) (1992), 797-811.
- [90] C.M. Moreno-Castilla, J.Rivera-Utrilla (cap. 4), Chemistry and Physics of Carbon, Vol.27, L R. Radovic (editor), Marcel Dekker, inc., New York, USA (2000), pp 228-300.
- [91] V. A. Garten, D. E. Weiss, “ A new interpretation of the acid and basic structures in carbons”, Australian Journal of Chemistry 10 (1957) 309-328.
- [92] V. A. Garten, D. E. Weiss, “ the quinine-hydroquinone character of activated carbon and carbon black”, Australian Journal of Chemistry 8 (1955) 68-95.
- [93] M. Voll, H.P.Boehm, “Basische Oberflächenoxide auf Kohlenstoff-IV”, Carbon 9 (1971) 481-488.

[94] M. Montes-Moran, J.A. Menéndez, E.Fuente, D. Suarez, "Contribution of basal planes to carbon basicity:an ab initio study of the H_3O^+ - π interaction in cluster models", *Journal of Physical Chemistry B* 102 (1998) 5595-5601.

[95] J.A. Menéndez, D. Suárez, E. Fuente, M.A. Montes-Móran, "Contribution of pyrone-type structures to carbon basicity: theoretical evaluation of the pKa of model compounds", *carbon* 37 (1999) 1002-1006.

[96] D. Suarez, J.A. Menéndez, E. Fuente, M.A. Montes-Moran, "Contribution of pyrone type structures to carbon basicity: na ab initio study", *Langmuir* 15 (1999) 3897-3904.

[97] F. Kapteijn, J. A. Moulijn, S. Matzner, H.P.Boehm, " The development of nitrogen functionality in model chars during gasification in CO_2 and O_2 ", *Carbon* 37 (1999) 1143-1150.

[98] Boquet, R.; Chirife, J.; Iglesias, H.A. On the equivalence of isotherm equations. *Journal of Food Technology*, v. 15, p. 345-349, 1980.

[99] Chirife, J.; Iglesias, H.A. Equations for fitting water sorption isotherms of foods: Part 1 - a review. *Journal of Food Technology*, v. 13, p. 159-174, 1978.

[100] Del Valle, F.R. Efecto de la actividad del agua sobre la conservación de la calidad de los alimentos. In: *Seminário Latino Americano de ciência e Tecnologia de Alimentos*. 4. Campinas, 1982. *Anais*. Campinas: Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos, 1982.

[101] Peter Atkins, *Physical Chemistry*, W.H.Freeman & Company, NewYork, 5th ed., 1994.

[102] Freundlich, H., "Colloid and Capillary Chemistry" Methuem, London, 1996.

- [103] Hayward, D.O., and Trapnell, B.M.W., "Chemisorption" Butter-Worths, London 1964.
- [104] Y.Otake, R.G.Jenkins, Characterization of oxygen-containing surface complexes created on a microporous carbon by air and nitric acid treatment, Carbon 31(1) (1993), 109-121.
- [105] I. B. Toledo, J. R. Utrilla, M. A. F. Garcia, C. M. Castilla, Influence of the oxygen surface complexes of activated carbons on the adsorption of chromium ions from aqueous solutions: effect of sodium chloride and humic acid, Carbon 32(1) (1994), 93-100.
- [106] Skoog, D. A.; Holler, F.J.; Nieman, T. A.; Principles of Instrumental Analisis. Saunders College Publishers, 5^a ed., 1992.
- [107] J.O. Erickson y T. Surles, Amer.Lab., 1976, 8(6),50.
- [108] R. S. Juang, F.C. Wu, R.L. Tseng, Adsorption Isotherms of phenolic compounds from aqueous solutions on to activated carbon fibers, Journal of Chem. Eng. Data (41) (1996), 487-492.
- [109] F. Rodriguez-Reinoso, J. Garrido, J. M. Martin-Martinez, M. Molina-Sabo e R. Torregrosa, Carbon, 27, 23 (1989).
- [110] Burstein, R. e Frumkin, A., A., Z. Phys. Chem., A 141 :219(1929).
- [111] Shilov, N., Shatunovska, H., e Larowskaja,, D., Z. Phys. Chem., A150:421(1930).
- [112] Garten, V.A. e Weiss, D.E., Ajust J Chem., 10:309(1057).
- [113] Voll, M. e Boem, H. P., Carbon, 9:481 (1971).
- [114] Suárez D. Menéndez JA., Fuente E.,Montes-Morán MA. Langmuir 1999; 15(11):3897 – 904.

- [115] Y. Otake, R. G. Jenkins, Characterization of oxygen-containing surface complexes created on a microporous carbon by air and nitric acid treatment, *Carbon* 31(1) (1993), 109-121.
- [116] A.E.G. Candeias, J.V.Nabais, J.G.Teixeira, M. Ribeiro Carrott, P.J.M. Carrott, Determinação do ponto de carga zero de carvões, Livro de Resumos do 1º Encontro De Química-Física da SPQ, Lisboa, 1993, p 109.
- [117] V. Alexéev, *Análise Quantitativa*, Lopes da Silva Editora,(1983) 504.
- [118] P.J.M. Carrott, R.A. Roberts, K.S.W. Sing, “Standard nitrogen adsorption data for nonporous carbons”, *Carbon* 25(6) (1987) 769-770.
- [119] J.B. Tomlinson, J.J. Freeman, K.S.W.Sing, C.R. Theocharis, “Rates of activation and scanning electron microscopy of polyarylamide derived chars”, *Carbon* 33(6) (1995) 789-793.
- [120] M. El-Merraoui,H. Tamai, H. Yasuda, T. Kanata, J. Mondori, K. Nadai, K. Kaneko “Por structures of activated carbon fiber from organometallics/pitch composites by nitrogen adsorption”,*Carbon* 36(12) (1998) 1769-1776.

ANEXO A-1 – Estudo da estrutura porosa do Tecido de Carvão em análise - Isotérmica de adsorção de N₂ a 77K .

Tabela A1.1: Valores de adsorção/desadsorção de azoto a 77K para CA

ADSORÇÃO				DESADSORÇÃO			
p/p0	nads (mmol/g)	p/p0	n ads (mmol/g)	p/p0	nads (mmol/g)	p/p0 des	n des (mmol/g)
0,00001149	0,1251548	0,0001794	5,544734	0,1468006	8,552561	0,1148318	8,448042
0,00001955	0,2593444	0,0002087	5,689464	0,153769	8,568837	0,1332647	8,510195
0,00002615	0,4025463	0,0002451	5,819064	0,1587846	8,584026	0,1551943	8,577024
0,00003236	0,5218722	0,0002993	5,954016	0,1654594	8,600781	0,181883	8,641526
0,00003684	0,6580645	0,0003815	6,096006	0,1704733	8,615402	0,2143159	8,702861
0,00004213	0,7985001	0,0004818	6,218315	0,1766747	8,637686	0,2547888	8,750527
0,00004794	0,9395835	0,0006354	6,349001	0,1839317	8,642763	0,304186	8,789644
0,00005283	1,080677	0,000872	6,488869	0,1884502	8,651581	0,3654818	8,811372
0,00005903	1,221592	0,0012228	6,630017	0,1949457	8,664489	0,4395851	8,829787
0,00006433	1,351885	0,0016296	6,744823	0,1995012	8,673208	0,5298511	8,838831
0,00006657	1,488102	0,0022644	6,873816	0,2047552	8,680438	0,5851141	8,855326
0,00007014	1,630682	0,0030508	6,988118	0,2411959	8,741891	0,6450804	8,881464
0,00007463	1,775214	0,0041677	7,10756	0,274842	8,782331	0,6826906	8,865018
0,00007728	1,899322	0,0057763	7,231421	0,2995671	8,795384	0,7217325	8,860728
0,00007953	2,031775	0,0074717	7,330915	0,3338041	8,809488	0,7592131	8,895247
0,00008216	2,173875	0,0098266	7,435071	0,3647593	8,832331	0,8043504	8,869966
0,00008709	2,318238	0,0128895	7,542097	0,3995988	8,838952	0,8476433	8,891979
0,0000884	2,463296	0,0160888	7,62922	0,4326873	8,838894		
0,00009023	2,591337	0,0200485	7,717786	0,4617557	8,861872		
0,00009327	2,726398	0,0277034	7,848417	0,4960673	8,859055		
0,00009512	2,86867	0,0339216	7,930887	0,5284558	8,855207		
0,00009682	3,013232	0,0398401	7,999139	0,5576963	8,866937		
0,00009867	3,15812	0,0460489	8,056506	0,5921887	8,858449		
0,00010001	3,285022	0,0515995	8,106122	0,6225825	8,868569		
0,00010401	3,420072	0,0575281	8,150688	0,6563783	8,871003		
0,00010625	3,562992	0,0633555	8,191094	0,6769953	8,898409		
0,00010572	3,707907	0,069295	8,233022	0,7146062	8,882253		
0,00011018	3,853091	0,0754727	8,267859	0,7479904	8,87781		
0,00010976	3,998168	0,0817022	8,300884	0,7799303	8,863107		
0,00011412	4,143681	0,0879057	8,332872	0,8064559	8,896869		
0,00011368	4,289248	0,0943732	8,361296	0,8480641	8,879164		
0,00011502	4,434304	0,1007088	8,391227	0,875871	8,867275		
0,00011859	4,579499	0,1070076	8,419422	0,9053232	8,883474		
0,00012211	4,724529	0,1137563	8,443212	0,9389516	8,876876		
0,00012213	4,848828	0,119035	8,461635				
0,00012739	4,982881	0,1244244	8,479794				
0,00013457	5,125416	0,1297022	8,498312				
0,00014651	5,269857	0,1364548	8,518502				
0,00015897	5,402517	0,1416259	8,533475				

Tabela A1.2: Valores de adsorção/desadsorção de azoto a 77K para CAO

ADSORÇÃO				DESADSORÇÃO			
p/p0	nads (mmol/g)	p/p0	n ads (mmol/g)	p/p0	nads (mmol/g)	p/p0 des (mmol/g)	n des
8,8E-06	0,2043642	0,000836	6,321766	0,14778	9,507661	0,1184581	9,368747
1,28E-05	0,39855	0,001119	6,489503	0,154213	9,541864	0,1363714	9,476232
1,46E-05	0,5894863	0,001509	6,655546	0,159456	9,568188	0,1577579	9,590274
0,000015	0,7845404	0,002038	6,819642	0,166076	9,599221	0,1832682	9,712071
1,54E-05	0,9744719	0,002737	6,978889	0,170789	9,62583	0,2136735	9,842974
1,59E-05	1,162967	0,003667	7,136536	0,17731	9,655087	0,2512257	9,968614
1,67E-05	1,35064	0,004853	7,291619	0,182288	9,676962	0,2960791	10,1008
1,86E-05	1,537682	0,006396	7,442157	0,189042	9,701684	0,3531944	10,20266
2,08E-05	1,72431	0,008298	7,587715	0,193821	9,722707	0,4249699	10,272
2,29E-05	1,910939	0,010614	7,72753	0,199913	9,75239	0,5160915	10,29131
2,51E-05	2,096952	0,013298	7,861926	0,207858	9,785591	0,5734057	10,30056
2,79E-05	2,283162	0,016453	7,98912	0,244318	9,926763	0,6373812	10,31289
3,06E-05	2,469374	0,020134	8,109649	0,276925	10,03425	0,6745639	10,31465
3,28E-05	2,654771	0,026719	8,291953	0,308031	10,11506	0,7136537	10,32704
3,62E-05	2,839742	0,033707	8,441754	0,342022	10,18536	0,7555244	10,33494
3,94E-05	3,024716	0,039618	8,554787	0,374062	10,2369	0,7993557	10,34412
3,94E-05	3,209325	0,045943	8,654392	0,397068	10,25973	0,847536	10,33113
4,2E-05	3,400453	0,051595	8,737775	0,432121	10,27873		
4,38E-05	3,586265	0,05764	8,812613	0,464564	10,29253		
4,65E-05	3,770631	0,063178	8,877433	0,496644	10,29935		
5,04E-05	3,95498	0,068694	8,94187	0,518482	10,30215		
5,66E-05	4,144829	0,074773	8,999197	0,5545	10,31972		
6,46E-05	4,330554	0,080566	9,053686	0,58995	10,32412		
7,48E-05	4,51625	0,086784	9,106432	0,624802	10,3247		
8,99E-05	4,705974	0,092529	9,159334	0,658803	10,31325		
0,000108	4,891757	0,099277	9,203984	0,690338	10,3135		
0,000135	5,082345	0,105539	9,250463	0,719909	10,32332		
0,000172	5,272996	0,111692	9,29489	0,755643	10,30437		
0,00022	5,461027	0,117994	9,336534	0,78638	10,31275		
0,000283	5,641881	0,124579	9,374213	0,816327	10,31899		
0,000367	5,815481	0,129761	9,404826	0,85023	10,31882		
0,000477	5,984611	0,135927	9,443361	0,88181	10,32802		
0,00063	6,154587	0,142588	9,479153	0,913523	10,32826		
				0,943217	10,33077		

ANEXO A-2 - Ponto de carga zero (pcz) das amostras de tecido de carvão activado

Tabela A2.1: % de carvão em estudo e respectiva massa para a titulação mássica de CA

% de Carvão	em 30 mL de água		em 30 mL de HNO ₃ 0.001M		em 30 mL de NaOH 0.001M	
	$m_{\text{carvão}}$ (g)	pH	$m_{\text{carvão}}$ (g)	pH	$m_{\text{carvão}}$ (g)	pH
0	0	2.96	0	6.08	0	10.40
0.5	0.1517	3.49	0.1512	6.83	0.1514	9.22
2.0	0.6006	5.21	0.6010	6.72	0.6006	8.16
4.0	1.2007	6.83	1.2010	6.68	1.2006	7.56
7.0	2.1017	6.66	2.1017	6.67	2.1018	6.93

Tabela A2.2: % de carvão em estudo e respectiva massa para a titulação mássica de CAO

% de Carvão	em 30 mL de água		em 30 mL de HNO ₃ 0.001M		em 30 mL de NaOH 0.001M	
	$m_{\text{carvão}}$ (g)	pH	$m_{\text{carvão}}$ (g)	pH	$m_{\text{carvão}}$ (g)	pH
0	0	5.91	0	2.82	0	10.50
0.5	0.1512	5.63	0.1506	4.6	0.1500	7.11
2.0	0.6006	5.46	0.6002	5.03	0.6003	6.57
4.0	1.2012	5.40	1.2005	5.26	1.2003	5.66
7.0	2.1030	5.42	2.1026	5.52	2.1003	5.43

ANEXO A-3 – Titulação por retorno das amostras de tecido de carvão activado

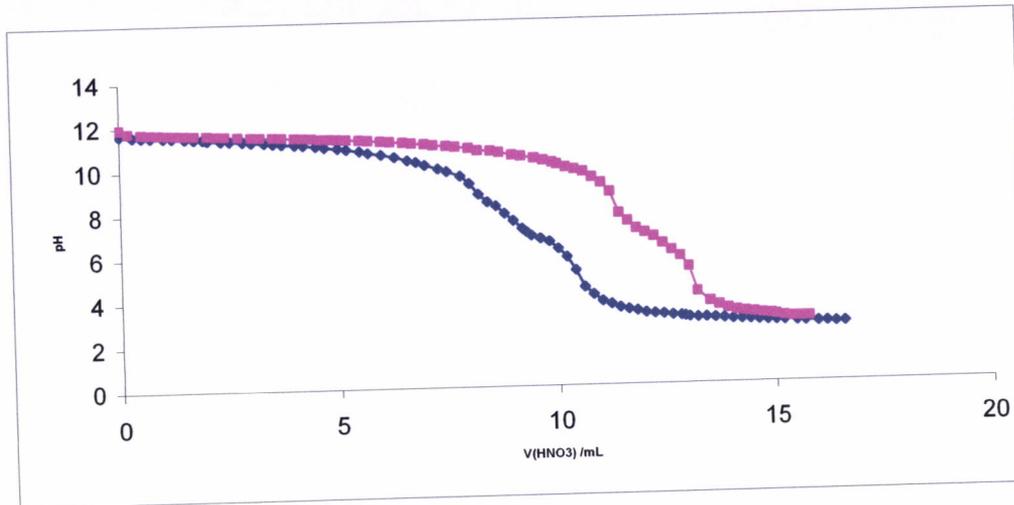


Figura A3.1: Curva de titulação do NaOH para a determinação dos centros ácidos em CA
(CA _____ Branco _____)

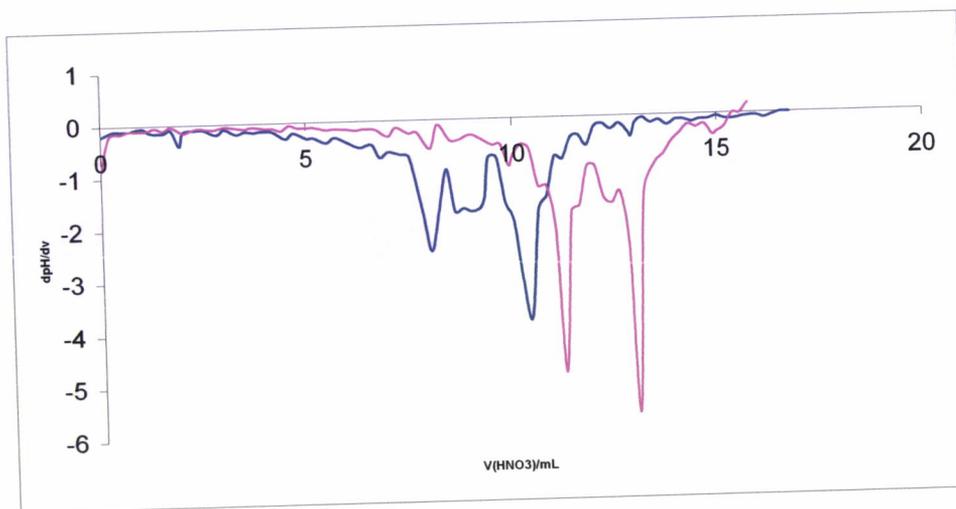


Figura A3.2: Primeira derivada da curva de titulação da figura A3.1.1

(CAO _____ Branco _____)

$V_{1\text{Suspensão}} = 8.00 \text{ mL}$ $V_{2\text{Suspensão}} = 10.4 \text{ mL}$; $V_{1\text{Branco}} = 11,2 \text{ mL}$ $V_{2\text{Branco}} = 13 \text{ mL}$

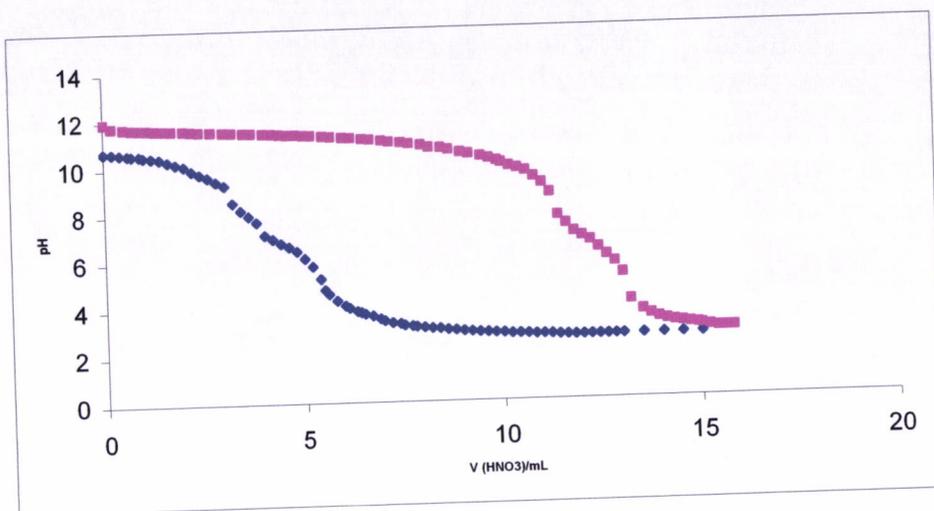


Figura A3.3: Curva de titulação do NaOH para a determinação dos centros ácidos em CAO

(CAO _____ Branco _____)

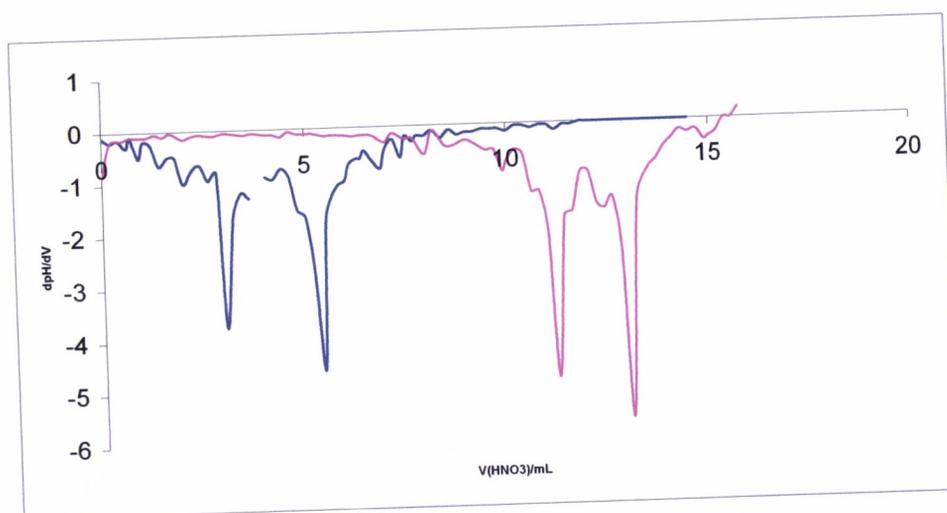


Figura A3.4: Primeira derivada da curva de titulação da figura A3.1.3

(CAO _____ Branco _____)

$V_{1_{\text{Suspensão}}} = 3,00 \text{ mL}$ $V_{2_{\text{Suspensão}}} = 5,4 \text{ mL}$; $V_{1_{\text{Branco}}} = 11,2 \text{ mL}$ $V_{2_{\text{Branco}}} = 13 \text{ mL}$

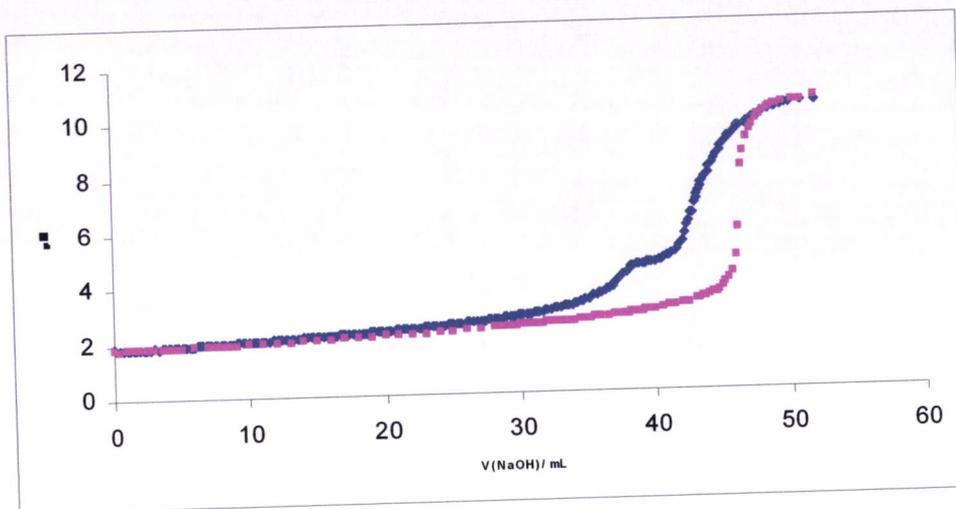


Figura A3.5: Curva de titulação do HNO_3 para a determinação dos centros básicos em CAO

(CAO _____ Branco _____)

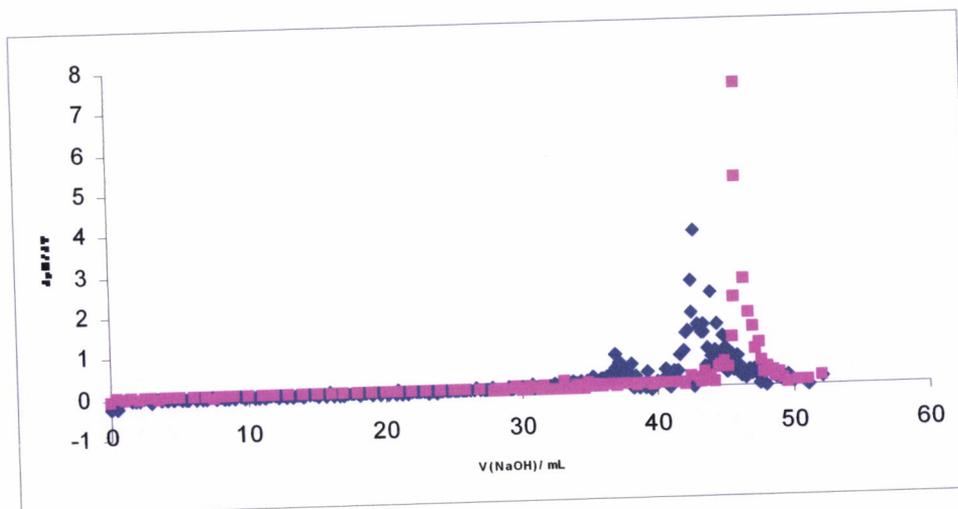


Figura A3.6: Primeira derivada da curva de titulação da figura A3.1.5

(CAO _____ Branco _____)

$$V_{1\text{Suspensão}} = 36,9 \quad V_{2\text{Suspensão}} = 42,8 \text{ mL} ; V_{\text{Branco}} = 40,2 \text{ mL}$$

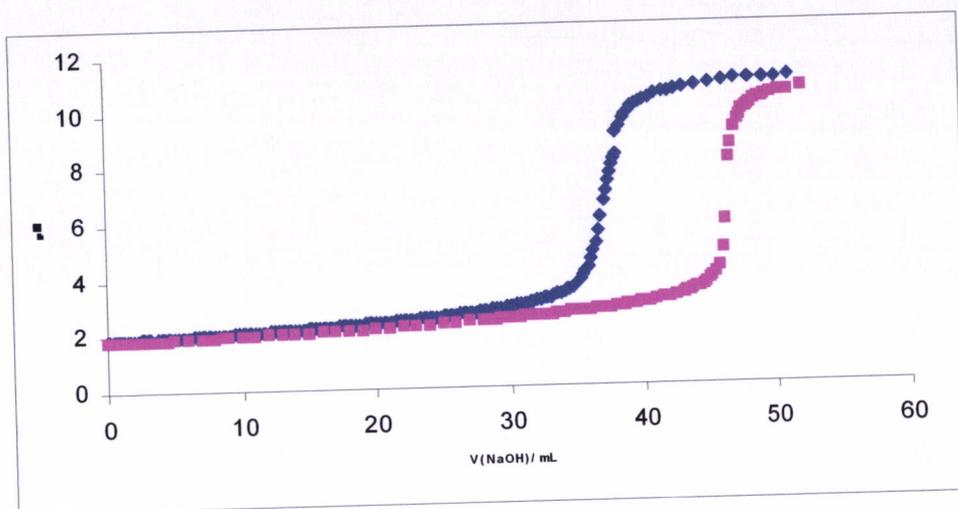


Figura A3.7: Curva de titulação do HNO_3 para a determinação dos centros básicos em CA

(CA _____ Branco _____)

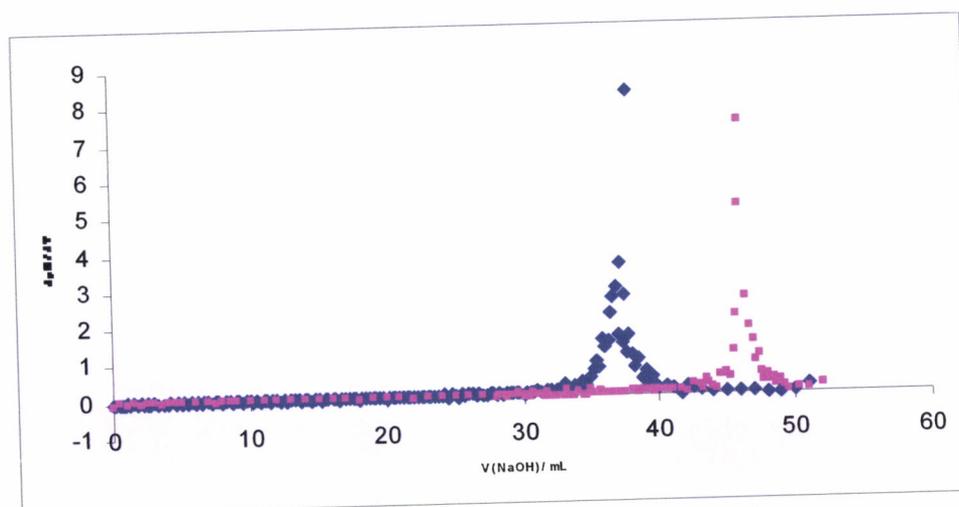


Figura A3.8: Primeira derivada da curva de titulação da figura A3.1.7

(CA _____ Branco _____)

$V_{\text{Suspensão}} = 37,9 \text{ mL}$; $V_{\text{Branco}} = 40,2 \text{ mL}$

ANEXO A-4 – Espectros de absorção UV/Visível do OCF e MNF nas diferentes condições de pH, para a escolha dos comprimento de onda de trabalho.

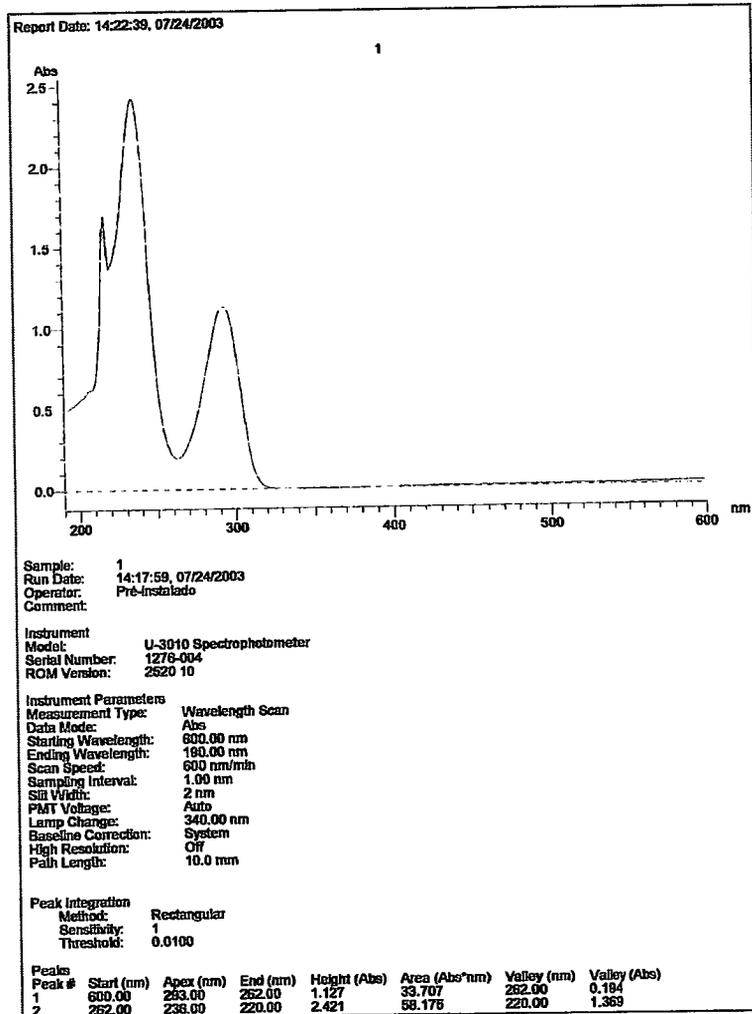


Figura: A4.1- Espectro de absorvância de UV/Visível do adsorvivo OCF em meio básico

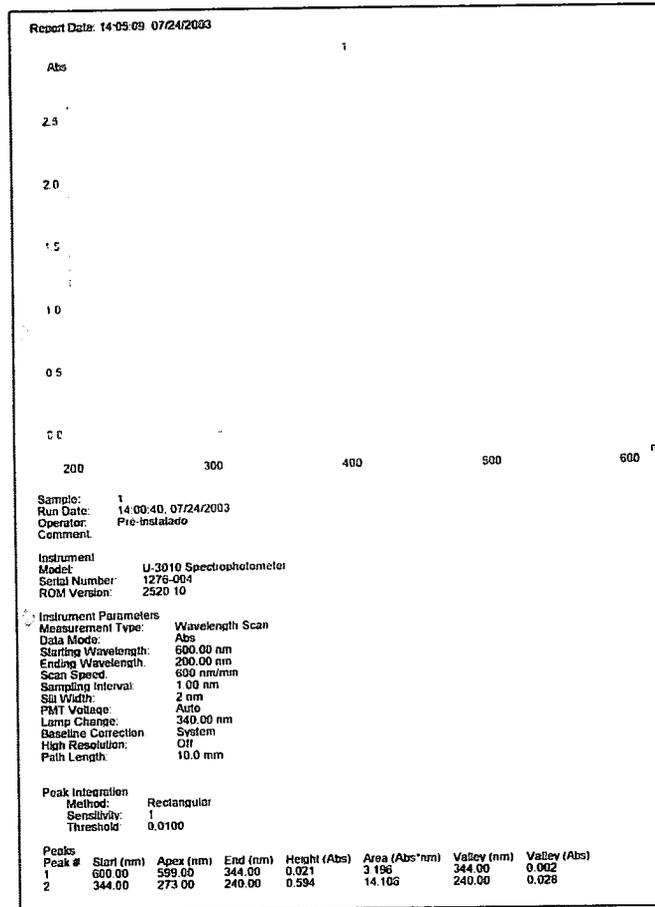


Figura: A4.2- Espectro de absorvância de UV/Visível do adsorvivo OCF, em meio ácido

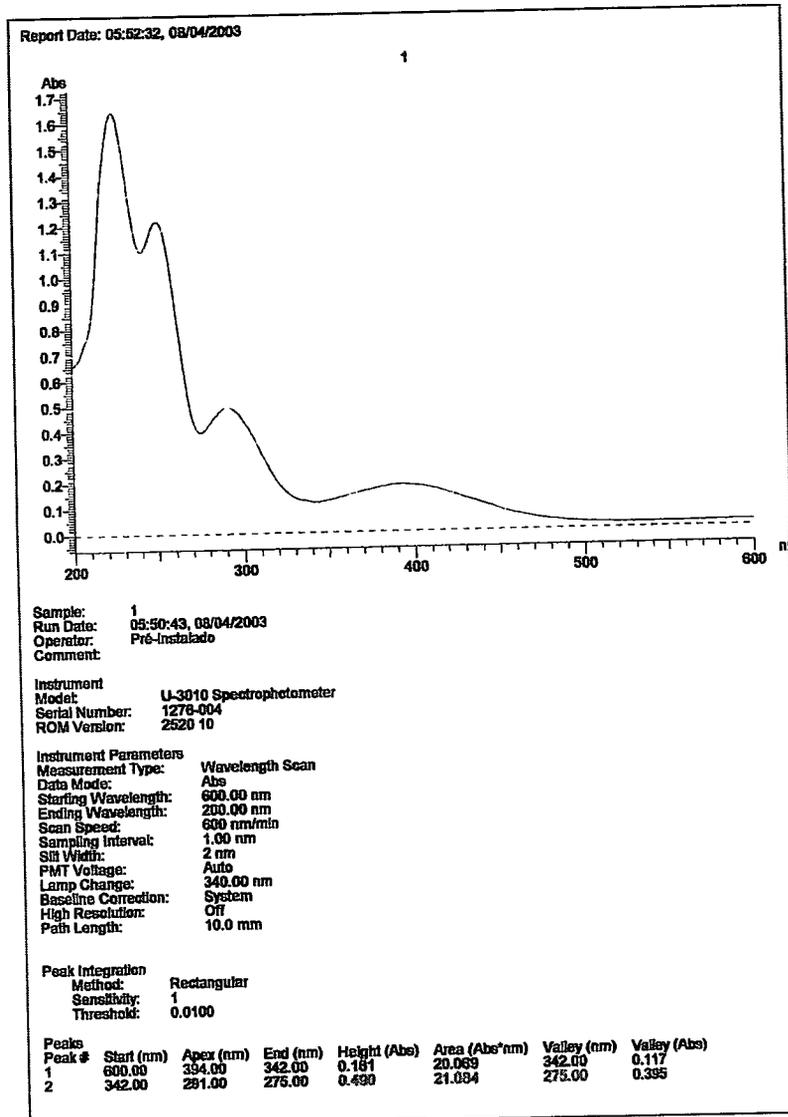


Figura: A4.3- Espectro de absorvância de UV/Visível do adsorvivo MNF, em meio básico

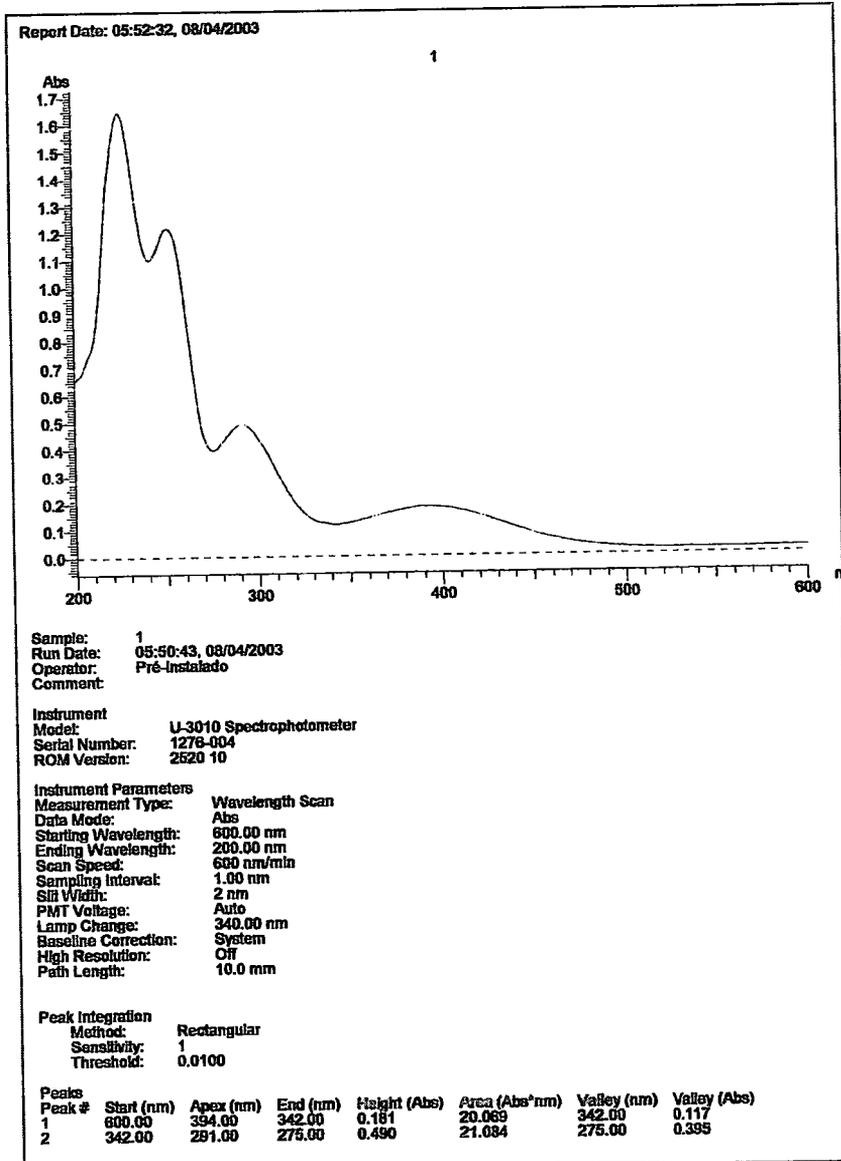


Figura: A4.4- Espectro de absorvância de UV/Visível do adsorvivo MNF, em meio ácido

**ANEXO A-5 – Cálculos auxiliares para os adsorvivos em estudo:
F, PNF, MNF, OCF, PCF, PC fundamentais para o traçado das
isotérmicas.**

A-5.1. F

Tabela A5.1.1: Valores experimentais para o traçado da curva de calibração

$[F]_i(M)$	f.d.	$[F]_r(M)$	Abs	Abs	Abs
0.03	0.1/50	6.0E-5	0,578	0,577	0,577
0.03	0.2/50	1.2E-4	1,227	1,226	1,227
0.03	0.3/50	1.8E-4	1,809	1,809	1,809
0.03	0.4/50	2.4E-4	2,46	2,459	2,461
0.03	0.5/50	3.0E-4	3,1	3,1	3,1

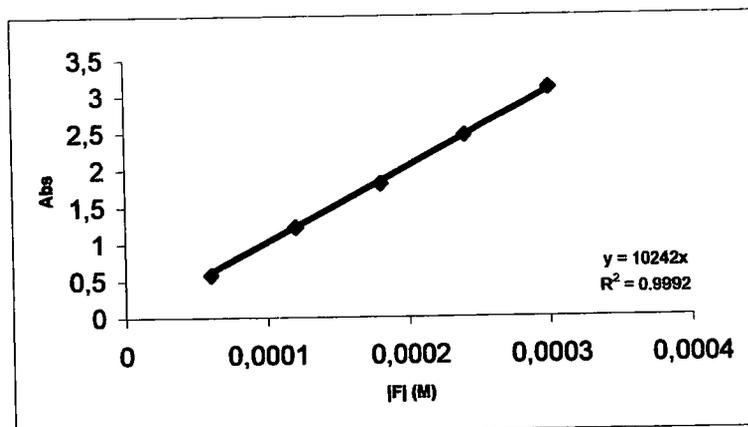


Gráfico A5.1.1: Recta de calibração da solução

Tabela A5.1.2: Preparação de soluções utilizadas para adsorção nos carvões em estudo.

CA e CAO - Meio Neutro, Ácido e Básico		
$V_{\text{solução-mão}}$ (mL)	$[F]_i$ (M)	$m_{\text{carvão}}$ (g)
0.5	3.0E-4	0.100
1.0	6.0E-4	0.100
1.5	9.0E-4	0.100
2.0	1.2E-3	0.100
2.5	1.5E-3	0.100
5.0	3.0E-3	0.100
10.0	6.0E-3	0.100
12.5	7.5E-3	0.100
15.0	9.0E-3	0.100
20.0	1.2E-2	0.100
25.0	1.5E-2	0.100
31.25	1,88E+01	0.100
37.5	2.25E-2	0.100
43.75	2.6E-2	0.100
50.0	3.0E-2	0.100

Tabela A5.1.3: isotérmica de adsorção.

CA			
Meio Neutro		Meio Ácido	
$[F]_{\text{eq}}$ (mmol/L)	n_{ads} (mmol/L)	$[F]_{\text{eq}}$ (mmol/L)	n_{ads} (mmol/L)
0	0,0001491	0	4,46E-09
0	0,0002979	0	0,0001492
3,22E-06	0,0005801	0	0,0002996
9,63E-06	0,0006985	1,06E-05	0,0005444
7,22E-05	0,0011316	1,94E-05	0,0006515
0,0002975	0,0015047	0,0001105	0,0009431
0,0001951	0,0017891	0,0001367	0,0012916
0,0001072	0,0018084	9,40E-05	0,0013978
0,0001603	0,0019904	0,000119	0,0015213
0,0001085	0,0020689	9,13E-05	0,0014297
0,0001425	0,0022407	0,0001179	0,0015932
0,0001801	0,0022342	0,0001505	0,0018414
0,0002139	0,0024172	0,0001875	0,0018655
4,13E-05	0,0082976	0,0002163	0,0022922
		0,0002349	0,0137361

Tabela A5.1.4: isotérmica de adsorção.

CAD			
Meio Neutro		Meio Ácido	
$[F]_{eq}$ (mmol/L)	n_{ads} (mmol/L)	$[F]_{eq}$ (mmol/L)	n_{ads} (mmol/L)
0	0,013497	0	0,0003499
6,35E-06	0,000117	0	0,0001142
1,75E-05	0,000211	7,42E-06	0,0001914
6,65E-05	0,000266	2,40E-05	0,0003281
8,37E-05	0,000331	3,63E-05	0,0004129
0,0001888	0,000552	8,89E-05	0,0007
8,85E-05	0,000787	0,0002157	0,0009219
0,0001081	0,001039	0,0003211	0,0009748
0,0001331	0,001166	0,0003263	0,0018791
0,0001916	0,001209	0,0003302	0,0030355
0,0002472	0,001319	0,0003349	0,0042251
0,0003353	0,007677	0,0003354	0,0056075
0,0003336	0,00952	0,0003358	0,0070751
0,0003376	0,011399	0,0003365	0,00829
0,0002487	0,002568		

A-5.2. PNF

Tabela A5.2.1: Valores experimentais para o traçado da curva de calibração

$[PNF]_i$ (M)	f.d.	$[PNF]_f$ (M)	Abs	Abs	Abs
0.020	1/200	1.0E-4	0,172	0,171	0,171
0.020	1/50	4.0E-4	0,722	0,722	0,722
0.020	1/25	8.0E-4	1,4	1,4	1,4
0.020	1/20	1.0E-3	1,76	1,759	1,76
0.020	7/100	1.4E-3	2,479	2,478	2,479
0.020	2/25	1.6E-3	2,78	2,778	2,778

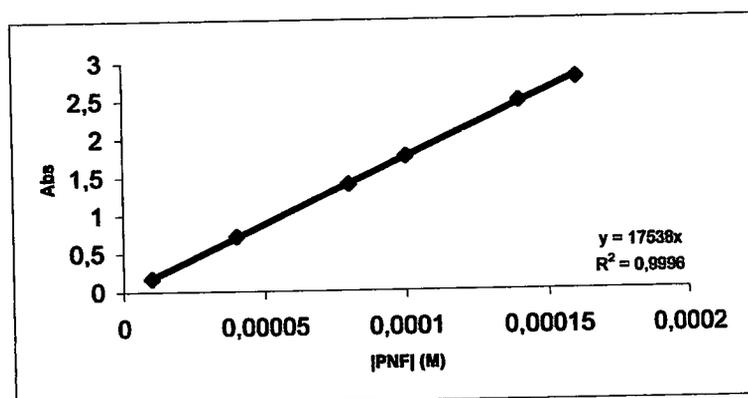


Gráfico A5.2.1: Recta de calibração da solução

Tabela A5.2.2: Preparação de soluções utilizadas para adsorção nos carvões em estudo.

CA e CAO		
Meio Ácido Básico e Neutro		
$V_{\text{solução-mão}}$	$[\text{PNF}]_i \text{ (M)}$	$m_{\text{carvão(g)}}$
1.0	2.0E-4	0,100
2.0	4.0E-4	0,100
3.0	6.0E-4	0,100
4.0	8.0E-4	0,100
5.0	1.0E-3	0,100
10.0	2.0E-3	0,100
20.0	4.0E-3	0,100
25	5.0E-3	0,100
30.0	6.0E-3	0,100
46.25	1.85E-2	0.100
48.75	1.95E-2	0.100
50	1.0E-2	0.100
62.5	1.25E-2	0.100
75	1.5E-2	0.100
87.5	1.75E-2	0.100
100	2.0E-2	0.100

Tabela A5.2.3: isotérmica de adsorção.

CA					
Meio Neutro		Meio Ácido		Meio Básico	
[PNF] _{eq} (mmol/L)	n _{ads} (mmol/L)	[PNF] _{eq} (mmol/L)	n _{ads} (mmol/L)	[PNF] _{eq} (mmol/L)	n _{ads} (mmol/L)
0	0,0001999	0	9,97E-05	3,10E-06	2,24E-05
0	0,0003	0	0,0002	6,56E-06	3,59E-05
0	0,0003973	0	0,0002989	9,41E-06	6,44E-05
0	0,009992	5,70E-07	0,0003692	1,30E-05	7,48E-05
2,85E-06	0,0004263	1,03E-06	0,0004465	1,57E-05	0,000106
7,53E-06	0,0006196	6,33E-06	0,0006785	5,70E-05	0,000575
4,68E-05	0,0008287	8,55E-05	-0,0065094	7,14E-05	0,0007103
6,68E-05	0,0008266	2,80E-05	0,0010967	0,0001711	0,0007223
9,37E-05	0,0006564	3,47E-05	0,0012609	0,0001869	0,0015708
5,64E-05	0,003699259	4,96E-5	0,0015133	0,0001949	0,0026167
0,0001591	0,00419703	6,77E-5	0,0016084	0,0001962	0,0038331
1,69E-04	0,005384706	9,27E-5	0,0016115		
0,0001076	0,005692	1,17E-01	0,001634		
0,0001652	0,0066462	1,4E-4	0,0016975		
0,0001661	0,0078949				
0,0002458	0,0087642				

Tabela A5.2.4: isotérmica de adsorção

CAO			
Meio Neutro		Meio Ácido	
[PNF] _{eq} (mmol/L)	n _{ads} (mmol/L)	[PNF] _{eq} (mmol/L)	n _{ads} (mmol/L)
0	9,98E-05	0	9,90E-05
0	0,0002	0	0,0001997
6,84E-07	0,000294	0	0,0002973
7,98E-07	0,000393	0	0,0003991
8,38E-06	0,000456	0	0,0004969
5,19E-06	0,000738	0	0,0009934
2,10E-05	-0,0000096	2,24E-05	-0,0024613
3,09E-05	0,000956	1,18E-05	0,0013202
3,86E-05	0,001067	4,12E-05	-0,0011173
5,54E-05	0,001225	4,98E-05	0,0015065
7,33E-05	0,001332	6,97E-05	0,0015047
9,70E-05	0,0014	9,57E-05	0,0014616
0,0001212	0,001432	0,0001161	0,00169
0,0001481	0,001347	0,0001408	0,0017044
6,85E-05	0,001428	0,0001714	-0,0113319

A-5.3. MNF

Tabela A5.3.1: Valores experimentais para o traçado da curva de calibração

$[MNF]_i(M)$	f.d.	$[MNF]_r(M)$	Abs	Abs	Abs
0.03	0.05/50	3.0E-5	0,432	0,433	0,434
0.03	0.1/50	6.0E-5	0,935	0,934	0,934
0.03	0.2/50	1.2E-4	1,696	1,695	1,695
0.03	0.3/50	1.8E-4	2,533	2,53	2,532
0.03	0.4/50	2.4E-4	3,512	3,412	3,412

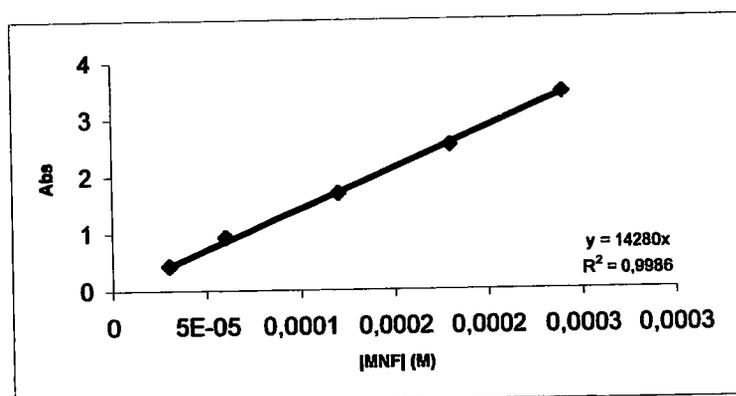


Gráfico A5.3.1: Recta de calibração da solução

Tabela A5.3.2: Preparação de soluções utilizadas para adsorção nos carvões em estudo.

CA e CAO - Meio Neutro, Ácido e Básico		
$V_{\text{solução-mão}}$ (mL)	$[MCF]_f$ (M)	$m_{\text{carvão}}$ (g)
0.5	3.0E-4	0.100
1.0	6.0E-4	0.100
1.5	9.0E-4	0.100
2.0	1.2E-3	0.100
2.5	1.5E-3	0.100
5.0	3.0E-3	0.100
10.0	6.0E-3	0.100
12.5	7.5E-3	0.100
15.0	9.0E-3	0.100
20.0	1.2E-2	0.100
25.0	1.5E-2	0.100
31.25	1,88E+01	0.100
37.5	2.25E-2	0.100
43.75	2.6E-2	0.100
50.0	3.0E-2	0.100

Tabela A5.3.3: isotérmica de adsorção

CA			
Meio Neutro		Meio Ácido	
$[MNF]_{\text{eq}}$ (mmol/L)	n_{ads} (mmol/L)	$[MNF]_{\text{eq}}$ (mmol/L)	n_{ads} (mmol/L)
0	0,000448	0	0,000447
0	0,00015	0	0,00015
0	0,0003	4,91E-07	0,000297
1,20E-05	0,000594	1,20E-05	0,000539
8,26E-06	0,000704	7,78E-06	0,00067
6,36E-05	0,000862	1,37E-05	0,000808
1,83E-04	0,00117	4,06E-05	0,000973
2,35E-04	0,001389	5,53E-05	0,000984
7,20E-05	0,000901	7,02E-05	0,000993
3,92E-05	0,001102	3,89E-05	0,001142
5,18E-05	0,001104	5,18E-05	0,001028
6,59E-05	0,001137	6,69E-05	0,001019
8,14E-05	0,001076	8,18E-05	0,001023
9,58E-05	0,001143	9,65E-05	0,001052
7,72E-05	0,005334	9,23E-05	0,003442

Tabela A5.3.4: isotérmica de adsorção

CAD			
Meio Neutro		Meio Ácido	
[MNF] _{eq} (mmol/L)	n _{ads} (mmol/L)	[MNF] _{eq} (mmol/L)	n _{ads} (mmol/L)
0	0,000449	0	0,000149
0	0,000149	2,10E-07	0,000199
0	0,000229	1,96E-06	0,000149
3,96E-04	0,000401	4,86E-06	0,000373
6,2E-04	0,00044	1,49E-05	0,000519
1,73E-03	0,000631	3,39E-05	0,000826
4,28E-03	0,000861	6,16E+05	0,00118
5,51E-03	0,000988	5,75E-05	0,001048
7,03E-03	0,000945	7,00E-05	0,001241
9,89E-03	0,001048	0,000107	0,001293
0,012747	0,001116	0,000145	0,001395
0,01645	0,001147	0,000191	0,001474
0,020287	0,001102	0,000216	0,002089
0,023992	0,001122	0,000241	0,002674
0,024189	0,002894	0,000279	0,003008
		0,000219	0,002543

A-5.4. OCF

Tabela A5.4.1: Valores experimentais para o traçado da curva de calibração

[OCF] _i (M)	f.d.	[OCF] _i (M)	Abs	Abs	Abs
0.030	0.3/50	1.8E-4	1,405	1,406	1,405
0.030	0.4/50	2.4E-4	1,968	1,968	1,967
0.030	0.5/50	3.0E-4	2,23	2,231	2,23
0.030	0.6/50	3.6E-4	2,848	2,848	2,848
0.030	0.7/50	6.0E-4	3,342	3,336	3,332
0.030	0.8/50	1.2E-3	3,389	3,4	3,4

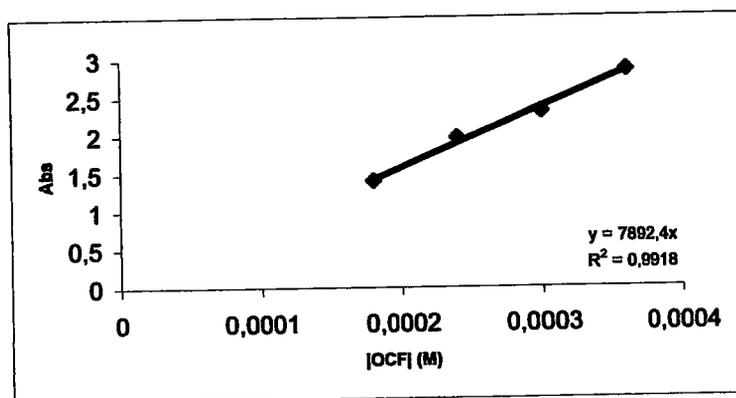


Gráfico A5.4.1: Recta de calibração da solução

Tabela A5.4.2: Preparação de soluções utilizadas para adsorção nos carvões em estudo

CA e CAO		
Meio Ácido Básico e Neutro		
$V_{\text{solução-mão}}$	$[\text{OCF}]_f \text{ (M)}$	$m_{\text{carvão}} \text{ (g)}$
0.5	3.0E-4	0.100
0.67	4.0E-4	0.100
1.0	6.0E-4	0.100
1.33	8.0E-4	0.100
1.67	1.0E-3	0.100
3.33	2.0E-3	0.100
6.67	4.0E-3	0.100
8.3	5.0E-3	0.100
10	6.0E-3	0.100
13.3	8.0E-3	0.100
16.7	1.0E-2	0.100
20.83	1.25E-2	0.100
25	1.5E-2	0.100
29.17	1.75E-2	0.100
33.3	2.0E-2	0.100
45	2.7E-2	0.100

Tabela A5.4.3: isotérmica de adsorção

CA			
Meio Neutro		Meio Ácido	
[OCF] _{eq} (mmol/L)	n _{ads} (mmol/L)	[OCF] _{eq} (mmol/L)	n _{ads} (mmol/L)
0	0,000299	0	0,000298
0	0,00015	0	0,00015
0	0,0002	0	0,000199
1,18E-06	0,000393	0	0,0003988
1,95E-05	0,000402	5,83E-06	0,0046898
2,99E-05	0,000847	2,96E-05	0,0008484
0,000248	0,000759	0,0002176	0,0009118
3,22E-05	0,000887	0,0002844	0,0010771
5,13E-05	0,000432	0,0003702	0,0011411
7,13E-05	0,000433	5,44E-05	0,0012745
9,05E-05	0,000472	7,37E-05	0,0013038
0,0001152	0,000488	9,84E-05	0,0013236
0,0001392	0,000537	0,0001211	0,0014335
0,0001643	0,000532	0,0001451	0,0014896
0,0001889	0,00055	0,0001533	0,0023274
0,0002583	0,00584	0,0002391	0,0015408

Tabela A5.4.4: isotérmica de adsorção

CAD			
Meio Neutro		Meio Ácido	
[OCF] _{eq} (mmol/L)	n _{ads} (mmol/L)	[OCF] _{eq} (mmol/L)	n _{ads} (mmol/L)
0	0,0002997	0	0,0001499
0	0,0001499	0,00E+00	0,0001633
0,00E+00	0,002	1,51E-05	0,000324
4,56E-05	0,000377	2,47E-05	0,000375
1,58E-04	0,000419	7,37E-05	0,0006291
0,000498	0,00075	0,000152	0,001229
0,00243	0,0007787	0,000241	0,001287
0,003481	0,0007582	4,68E-05	0,000657
4,15E-03	0,0009225	6,42E-05	0,0007869
6,22E-04	0,0008876	8,16E-05	0,000918
7,87E-03	0,0010605	0,0001059	0,001016
0,01019	0,0011496	0,0001264	0,0011738
0,012417	0,001286	0,0001493	0,0012839
0,01481	0,0013428	4,05E-05	0,00028
0,01761	0,001368	0,0001616	0,0019081
0,02405	0,001395	0,0002364	0,001325



A-5.5. PCF

Tabela A5.5.1: Valores experimentais para o traçado da curva de calibração

$[PCF]_i(M)$	f.d.	$[PCF]_i(M)$	Abs	Abs	Abs
0.05	0.1/50	1.0E-4	0,218	0,218	0,218
0.05	0.2/50	2.0E-4	0,455	0,455	0,455
0.05	0.3/50	3.0E-4	0,684	0,684	0,684
0.05	0.4/50	4.0E-4	0,929	0,929	0,929
0.05	0.5/50	5.0E-4	1,17	1,17	1,17
0.05	0.6/50	6.0E-4	1,372	1,372	1,372
0.05	1.0/50	1.0E-3	2,299	2,299	2,299

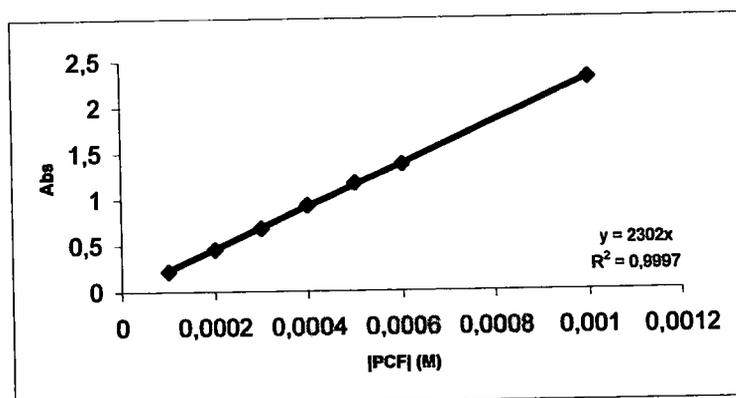


Gráfico A5.5.1: Recta de calibração da solução

Tabela A5.5.2: Preparação de soluções utilizadas para adsorção nos carvões em estudo

CA e CAO		
Meio Ácido Básico e Neutro		
$V_{\text{solução-mãe}}$	$[\text{PCF}]_i \text{ (M)}$	$m_{\text{carvão}} \text{ (g)}$
0.5	5.0E-4	0.100
1.0	1.0E-3	0.100
1.5	1.5E-3	0.100
2.0	2.0E-3	0.100
2.5	2.5E-3	0.100
5.0	5.0E-3	0.100
10.0	1.0E-2	0.100
12.5	1.25E-2	0.100
15.0	1.5E-2	0.100
20.0	2.0E-2	0.100
25.0	2.5E-2	0.100
31.2	3.12E-2	0.100
37.5	3.75E-2	0.100
43.75	4.37E-2	0.100
50	5.0E-2	0.100

Tabela A5.5.3: isotérmica de adsorção

CA			
Meio Neutro		Meio Ácido	
$[\text{PCF}]_{\text{eq}} \text{ (mmol/L)}$	$n_{\text{ads}} \text{ (mmol/L)}$	$[\text{PCF}]_{\text{eq}} \text{ (mmol/L)}$	$n_{\text{ads}} \text{ (mmol/L)}$
0	0,000747	0	0,0002494
0	0,000249	0	0,0007499
0	0,0005	0	0,0004983
3,91E-06	0,0009713	8,69E-06	0,000952
5,26E-05	0,0009736	2,56E-05	0,0011156
0,0001594	0,0016986	0,0002011	0,0014899
0,000604	0,0019736	0,0006347	0,0018134
0,000844	0,002013	0,0008818	0,0018347
0,0010747	0,0021211	0,0002318	0,0016926
0,0003251	0,0018639	0,0003304	0,0017266
0,0004044	0,0023783	0,000424	0,0018994
0,0006455	-0,0005346	0,0005515	0,0018093
0,0007854	-0,000883	0,0006735	0,0019088
0,0007932	0,0020422	0,0007824	0,0023129
0,000937	0,0015722		

Tabela A5.5.4: isotérmica de adsorção

CAD			
Meio Neutro		Meio Ácido	
[PCF] _{eq} (mmol/L)	n _{ads} (mmol/L)	[PCF] _{eq} (mmol/L)	n _{ads} (mmol/L)
1,78106E-05	0,0006559	0	0,0002496
4,03997E-05	0,0068574	0	0,0007486
5,34318E-05	0,0002311	4,17E-05	0,000291
8,34057E-05	0,0005822	9,962E-05	0,0005
0,000107298	0,0007078	0,0001177	0,0006581
0,000301622	0,0009904	0,0002961	0,0010188
0,000791775	0,0010362	0,0008012	0,0009853
0,00021141	0,000957	0,0010421	0,0010381
0,000250217	0,0012416	0,0002507	0,0012219
0,000362294	0,0009406	0,0003416	0,00146
0,000446568	0,0013337	0,0004521	0,0011946
0,000563423	0,0015063	0,0005637	0,0015061
0,000351868	0,0011546	0,0006984	0,0012903
0,000450478	-0,0006466	0,0008254	0,0012403
0,000917463	0,0020628		

A-5.6. PC

Tabela A5.6.1: Valores experimentais para o traçado da curva de calibração

[PC] _i (M)	f.d.	[PC] _f (M)	Abs	Abs	Abs
0.02	0.1/50	3.5E-5	0,029	0,029	0,029
0.02	0.3/50	1.15E-4	0,069	0,069	0,069
0.02	0.4/50	1.4E-4	0,1	0,1	0,1
0.02	0.5/50	1.75E-4	0,113	0,113	0,113
0.02	1.0/50	3.5E-4	0,244	0,244	0,244
0.02	2.0/50	7.0E-4	0,479	0,479	0,479
0.02	3.0/50	1.05E-3	0,735	0,736	0,736
0.02	10/50	3.5E-3	2,359	2,36	2,359

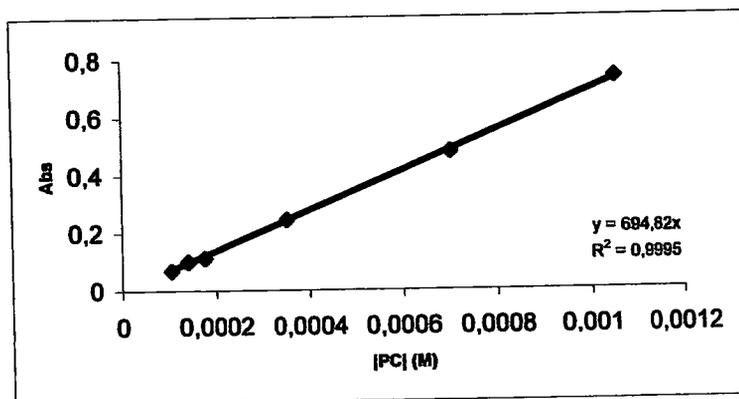


Gráfico A5.6.1: Recta de calibração da solução

Tabela A5.6.2: Preparação de soluções utilizadas para adsorção nos carvões em estudo.

CA e CAO Meio Ácido Básico e Neutro		
$V_{\text{solução-mãe}}$	$[PC]_f$ (M)	$m_{\text{carvão}}$ (g)
0.5	1.75E-4	0.100
1.0	3.5E-4	0.100
1.5	5.25E-4	0.100
2.0	7.0E-4	0.100
2.5	8.75E-4	0.100
5.0	1.75E-3	0.100
10.0	3.5E-3	0.100
12.5	4.37E-3	0.100
15	5.25E-3	0.100
20	7.0E-3	0.100
25	8.75E-3	0.100
31.25	1.09E-2	0.100
37.5	1.3E-2	0.100
43.75	1.53E-2	0.100

Tabela A5.6.3: isotérmica de adsorção

CA			
Meio Ácido		Meio Neutro	
[PC] _{eq} (mmol/L)	n _{ads} (mmol/L)	[PC] _{eq} (mmol/L)	n _{ads} (mmol/L)
0	0,0002604	0	0,0002615
0	8,74E-05	0	8,72E-05
0	0,0001748	7,20E-06	0,0001385
0	0,0003491	1,01E-05	0,0002975
2,88E-06	0,004326	1,30E-05	0,0042867
2,88E-05	0,0007275	6,62E-05	0,0005422
0,0001271	0,0011118	0,00019	0,000796
0,0002101	0,0011274	0,0002663	0,0008527
0,0002663	0,0012868	0,0003195	0,0010223
0,0004102	0,0014471	0,0004749	0,0011235
0,0006333	0,0011991	0,0006692	0,0010286
0,0008117	0,0013871	0,0010204	0,0003467
0,0009887	0,0015415	0,0010636	0,0011803
0,0012224	0,0015372	0,0010458	0,002416

Tabela A5.6.4: isotérmica de adsorção

CAO			
Meio Neutro		Meio Ácido	
[PC] _{eq} (mmol/L)	n _{ads} (mmol/L)	[PC] _{eq} (mmol/L)	n _{ads} (mmol/L)
0	8,74E-05	0	8,71E-05
8,64E-06	0,0001313	0	0,0001749
1,25E-05	0,0002863	0	0,0002617
8,64E-06	0,004325	0	0,0003472
7,20E-05	0,000512	1,30E-05	0,0043068
0,0002125	0,000687	7,77E-05	0,0004852
0,0002864	0,000747	0,0002231	0,0006341
0,000347	0,000885	0,0003186	0,0005908
0,000499	0,0010675	0,0003934	0,0006567
0,000684	0,0010501	0,0005675	0,0006577
0,000875	0,001067	0,000723	0,0007568
0,001089	0,00105	0,0009408	0,000745
0,001278	0,00125	0,001166	0,0005976
1.1E-05	0,000211	0,0013817	0,0007402

ANEXO A-6 – Equação de Langmuir aplicada à adsorção dos fenóis em estudo: azul meio neutro, rosa meio ácido, amarelo meio neutro.

A-6.1. F

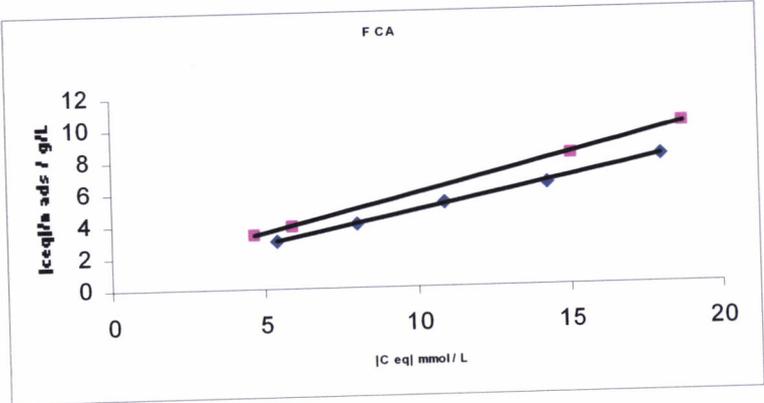


Gráfico A6.1.1. Aplicação da equação de Langmuir para a absorção de F em CA

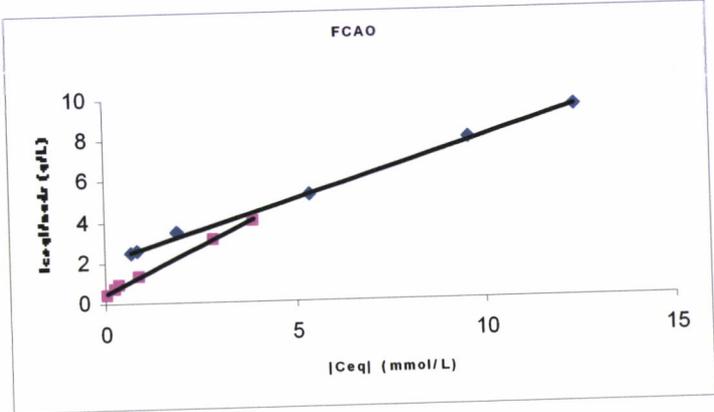


Gráfico A6.1.2. Aplicação da equação de Langmuir para a absorção de F em CAO

A-6.2. PNF

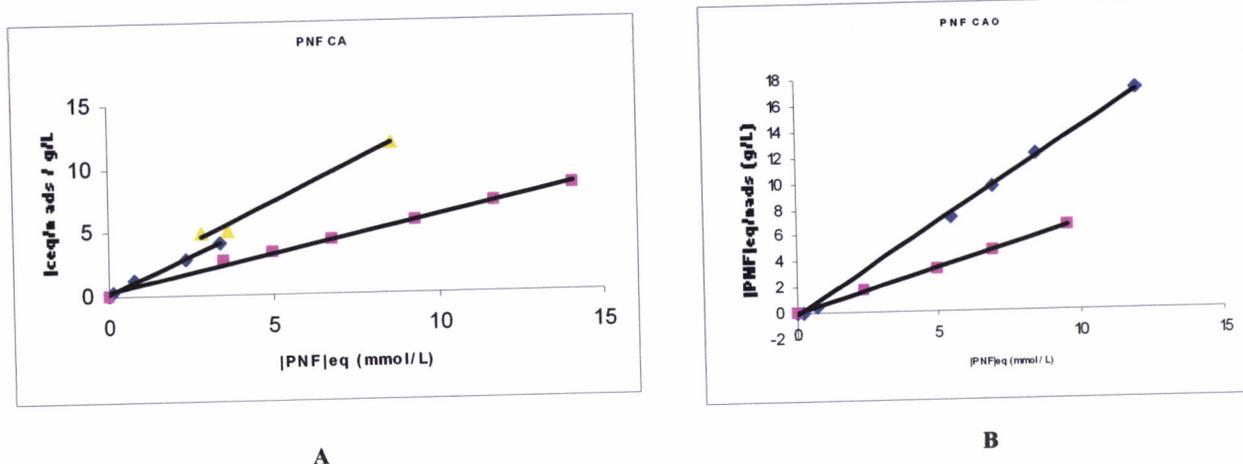


Gráfico A6.2. 1. Aplicação da equação de Langmuir para a absorção de PNF em CA (A) e CAO (B)

A-6.3. MNF

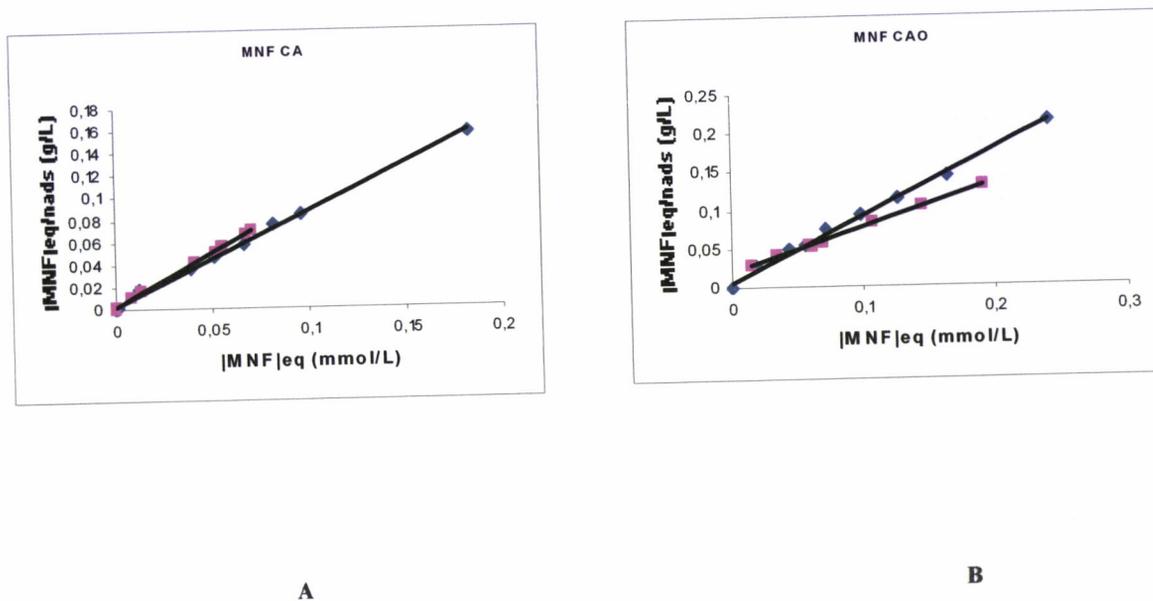


Gráfico A6.3.1. Aplicação da equação de Langmuir para a absorção de MNF em CA (A) e CAO (B)

A-6.4. OCF

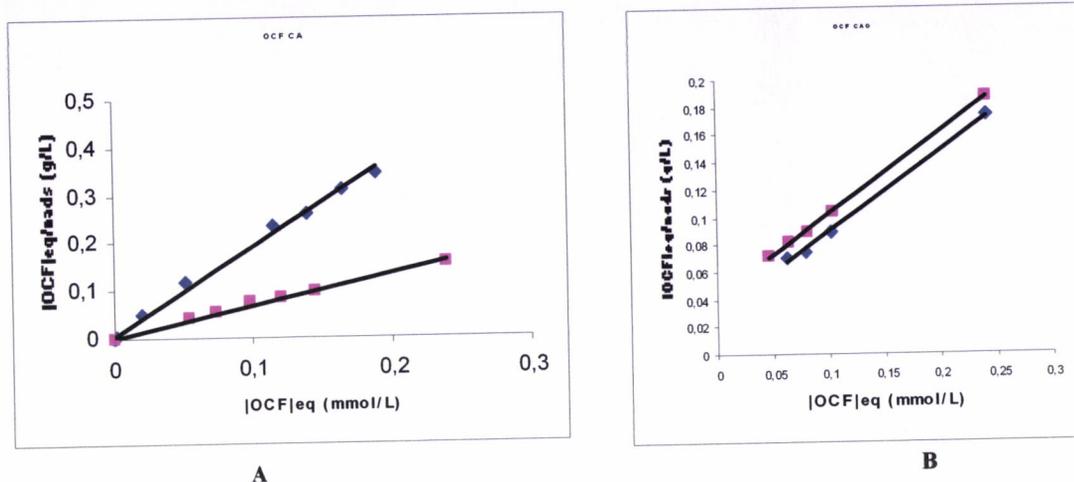


Gráfico A6.4.1. Aplicação da equação de Langmuir para a absorção de OCF em CA (A) e CAO (B)

A-6.5. PCF

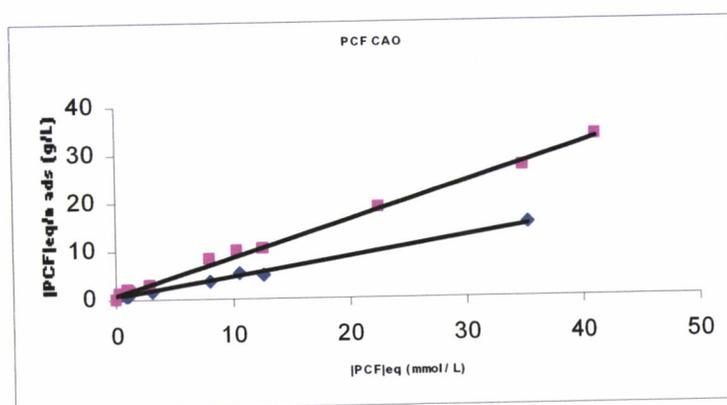


Gráfico A6.5.1. Aplicação da equação de Langmuir para a absorção de PCF em CAO

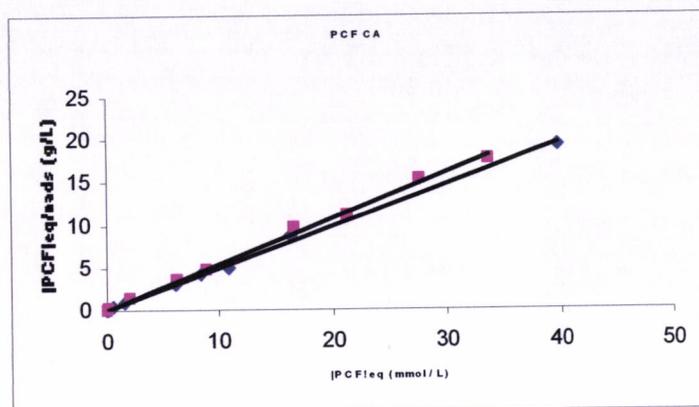
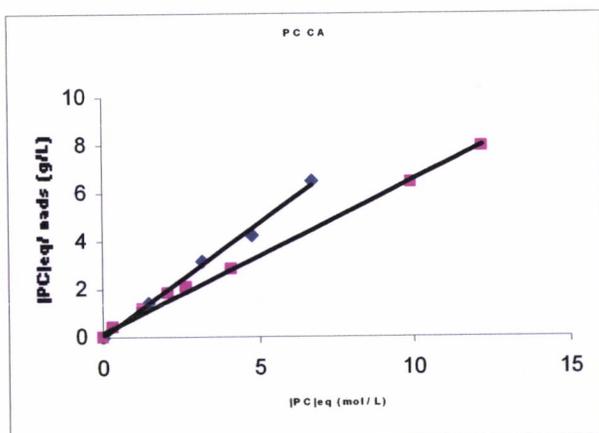
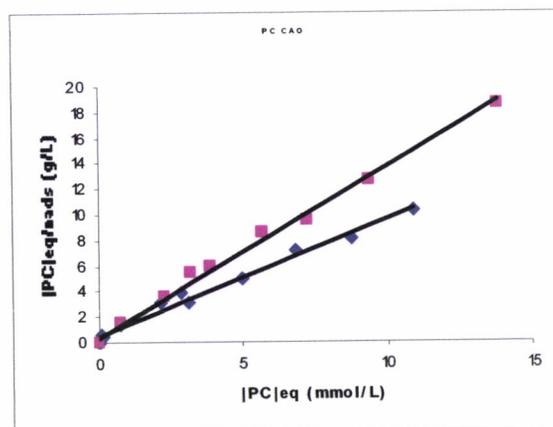


Gráfico A6.5.2. Aplicação da equação de Langmuir para a absorção de PCF em CA

A-6.6. PC



A

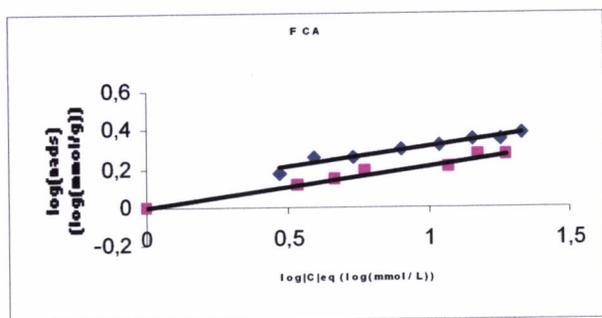


B

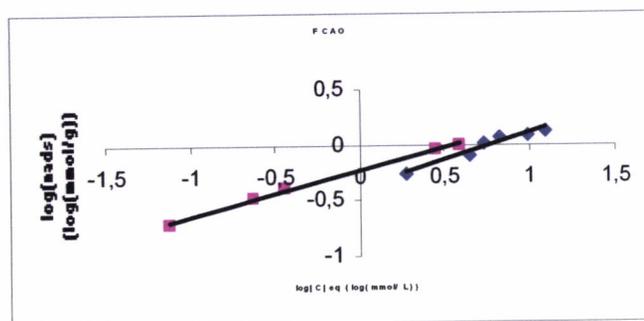
Gráfico A6.6.1. Aplicação da equação de Langmuir para a absorção de PC em CA (A) e CAO (B)

ANEXO A-7 – Equação de Freundlich aplicada à adsorção dos fenóis em estudo.

A-7.1. F



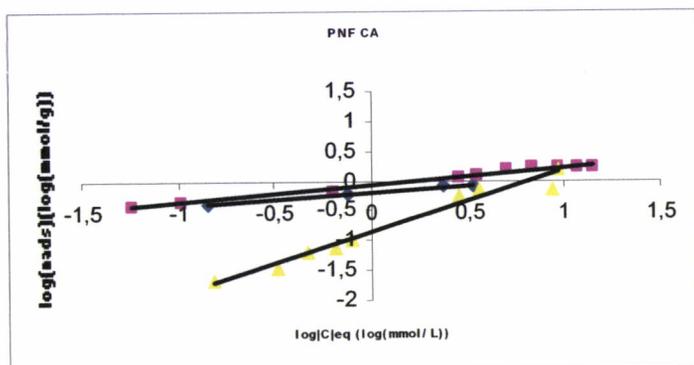
A



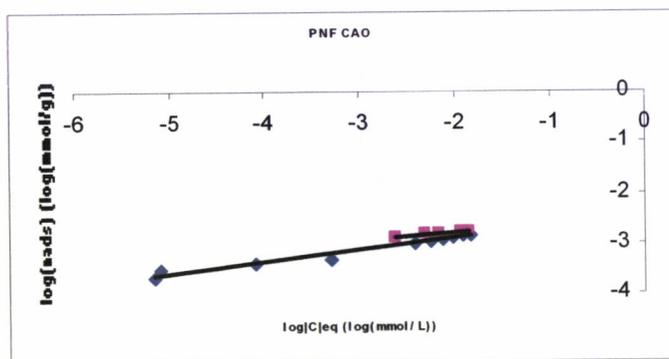
B

Gráfico A7.1. Aplicação da equação de Freundlich para a absorção de F em CA (A) e CAO (B)

A-7.2. PNF



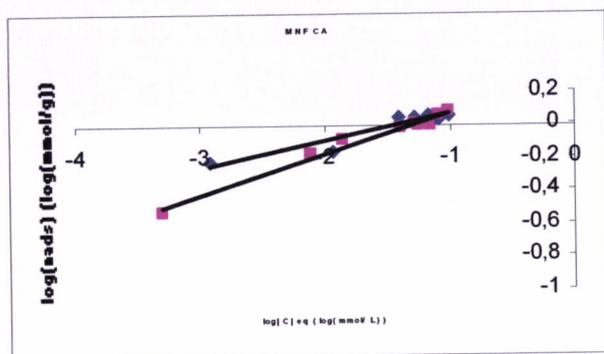
A



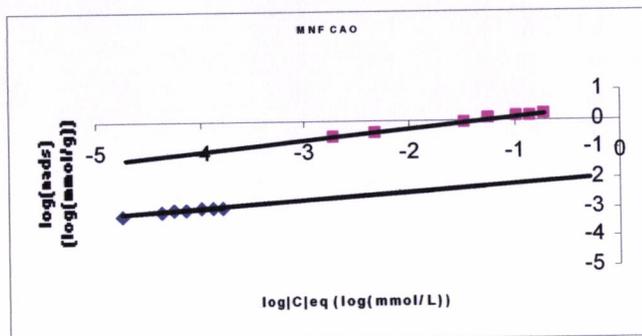
B

Gráfico A7.2. Aplicação da equação de Freundlich para a absorção de PNF em CA (A) e CAO (B)

A-7.3. MNF



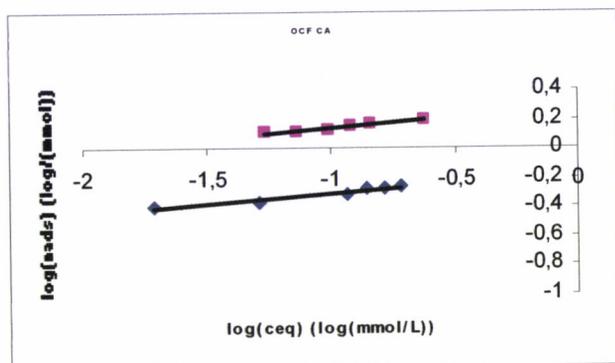
A



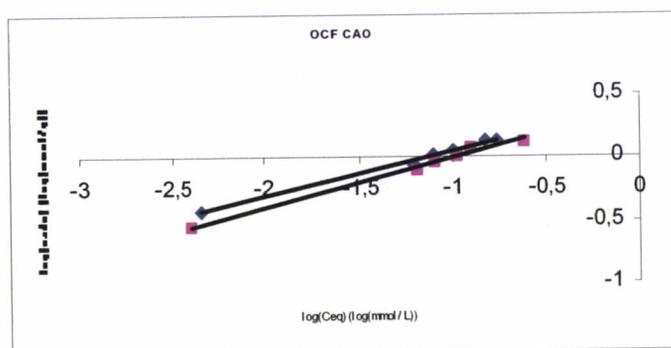
B

Gráfico A7.3. Aplicação da equação de Freundlich para a absorção de MNF em CA (A) e CAO (B)

A-7.4. OCF



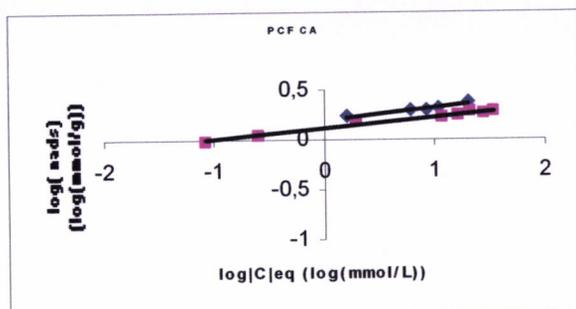
A



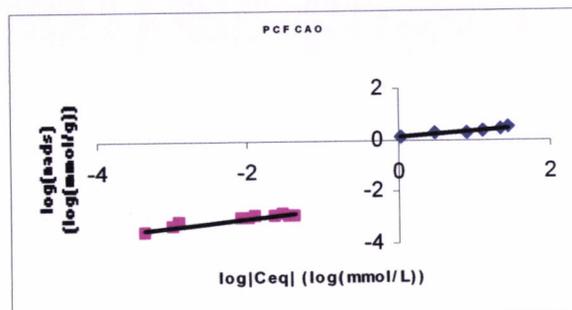
B

Gráfico A7.4. Aplicação da equação de Freundlich para a absorção de OCF em CA (A) e CAO (B)

A-7.5. PCF



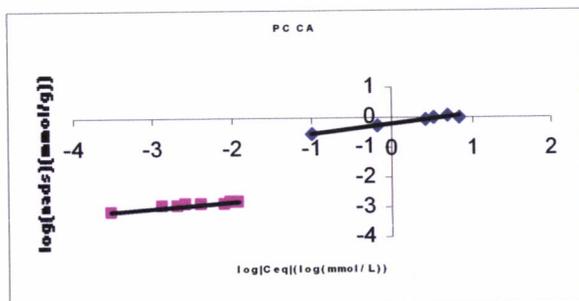
A



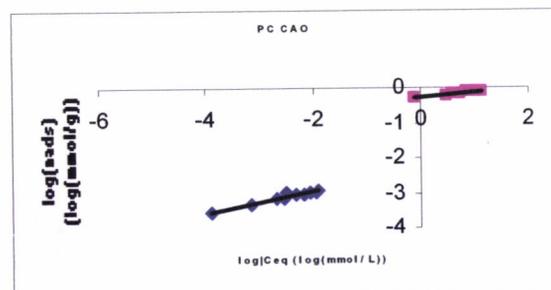
B

Gráfico A7.5. Aplicação da equação de Freundlich para a absorção de PCF em CA (A) e CAO (B)

A-7.6. PC



A



B

Gráfico A7.6. Aplicação da equação de Freundlich para a absorção de PC em CA (A) e CAO (B)

ANEXO A-8 – Lei de Lambert – Beer .

A espectrofotometria de UV-Vis mede a quantidade de radiação, na gama UV-Vis, absorvida por uma amostra.

A fracção de luz incidente, que é absorvida por uma solução, depende da espessura da amostra, da concentração do composto absorvente e da sua natureza química. A absorção de radiação electromagnética por uma substância obedece a uma lei exponencial.

A relação entre a concentração, o comprimento do percurso óptico e a quantidade de radiação absorvida por uma substância em particular é expressa matematicamente pelas equações diferenciais:

$$\frac{dP}{P} = -kcdl \quad \text{e} \quad \frac{dP}{P} = kl dc \quad (1)$$

onde dP corresponde a uma variação infinitesimal da potência de radiação incidente devido a uma variação infinitesimal de dl do percurso óptico mantida a uma concentração constante; ou uma variação infinitesimal da potência de radiação incidente devido a uma variação infinitesimal da concentração mantido o percurso óptico constante. k é uma constante de proporcionalidade. O sinal negativo indica uma variação negativa da potência radiante já que dP/P corresponde à fracção de luz incidente que é absorvida.

As equações diferenciais anteriores podem ser integradas entre quaisquer espessuras ou entre quais quer valores de concentração.

Se integrarmos a segunda equação entre 0 e c temos:

$$\int_{P_0}^P \frac{dP}{P} = -kl \int_0^c dc$$

$$\ln \frac{P}{P_0} = -klc$$

$$\ln \frac{P_0}{P} = klc$$

$$2,3 \log \frac{P_0}{P} = klc$$

$$\log \frac{P_0}{P} = \frac{k}{2,3} lc$$

$$\log \frac{P_0}{P} = \frac{k}{2,3} lc$$

$$\log \frac{P_0}{P} = alc \quad (2)$$

em que a é o coeficiente de absorvidade, uma constante fundamental para uma espécie química específica a um determinado comprimento de onda. Se a concentração for expressa em mole/dm³, a é chamada absorvidade molar e tem unidades de dm³/mol.cm. O termo $\log \frac{P}{P_0}$, designa-se por absorvância (A). Assim, podemos escrever a equação anterior na forma,

$$A = alc \quad (3)$$

A última equação traduz uma lei fundamental que rege a absorção de todos os tipos de radiação electromagnética, mais conhecida por lei de Lambert-Beer.

Como se pode inferir a partir da equação, a absorvância é directamente proporcional à concentração da espécie absorvente, mantendo o percurso óptico constante ou directamente proporcional ao percurso óptico mantendo a concentração constante (Segel, I.H., 1976, Pulmer, d:T., 1978, Braun, R.D., 1987 cit. in Ferreira, R., 1996).

A lei de Lambert-Beer é aditiva, isto é, aplica-se a mais do que uma espécie absorvente, desde que não haja interferência entre as várias espécies. Assim,

$$A_{\text{total}} = a_1 b c_1 + a_2 b c_2 + \dots + a_n b c_n \quad (4)$$

Nem P nem P_0 , tal como estão definidos, podem ser facilmente medidos em laboratório, uma vez que a solução em estudo tem que ser colocada em células de absorção. Assim, o feixe incidente, com uma potência radiante P_0 , deverá passar através da célula contendo a solução antes de ser medido.

A interacção entre a radiação e as quatro paredes da célula é inevitável e conduz a uma perda de potência em cada interface devido a reflexão ou a absorção. Existem ainda outros factores que podem diminuir a potência do feixe durante a sua passagem pela solução: efeitos de difusão provocados quer por soluções de concentração elevada, quer por soluções não homogéneas [Skoog et al, p.301].

Perante estes factos a lei de Lambert-Beer, tal como foi apresentada, não é directamente aplicável à análise química. A sua aplicação experimental requer a correcção dos efeitos atrás referidos. Na prática, faz-se uma comparação entre a potência de um feixe de radiação que passa através da solução em estudo e a potência de um feixe que passa através de uma

célula idêntica contendo um branco da amostra. A absorvância lida terá então um valor aproximado do valor da absorvância verdadeira (definida pela lei de Beer) [Skoog et al, p.302].

$$A \sim \log \frac{P_{\text{solvente}}}{P_{\text{solução}}} \sim \log \frac{P_0}{P} \quad (4)$$

A partir desta Lei foi possível traçar uma curva de calibração. As absorvâncias de uma série de amostras de concentração conhecida foram medidas e foi representada uma curva de calibração em função da absorvância versus concentração para cada um dos compostos em estudo. No Apêndice 1 são mostradas as respectivas curvas de calibração.

Transmitância

Também relacionada com a absorção de radiação, está a grandeza transmitância que se representa por T, e é definida matematicamente por

$$T = \frac{P}{P_0} \quad (5)$$

ou seja, corresponde à razão entre as potências dos feixes transmitido pela solução e incidente. Este valor é normalmente expresso em %.

A transmitância está relacionada com a absorvância pela relação:

$$A = -\log T \quad (6)$$

A lei de Beer assume que cada partícula absorvente, absorve independentemente de todas as outras partículas absorventes; que as espécies em medição se mantêm inalteráveis e que a concentração das espécies absorventes se mantêm constante.

Sob estes pressupostos verifica-se proporcionalidade directa entre a absorvância lida e a concentração da amostra. Contudo, na prática, são detectados frequentemente desvios a essa proporcionalidade.

Existem limitações reais e aparentes à lei de Beer.

i) Limitações reais

A lei de Lambert-Beer descreve com sucesso a absorção de radiação em soluções diluídas. A concentrações elevadas (>0.01M), a distância entre as espécies absorventes diminui e a absorção por parte de cada espécie deixa de ser independente das espécies vizinhas. Este fenómeno provoca desvios á relação linear entre a absorvância e a concentração.

As elevadas concentrações podem também alterar o índice de refração do meio e, desta forma, alterar o comprimento de onda da radiação que atravessa a solução (este facto é raro para concentrações inferiores a 0,01 M) [Analytical Instrumentation, II, p.6].

ii) Limitações aparentes

Para este tipo de limitações contribuem dois tipos de desvios:

Desvios químicos

Devidos a alterações na natureza ou concentração das espécies absorventes por:

- Reacção com o solvente
- Diluição
- Alterações de pH
 - Alterações do estado de equilíbrio [Analytical Instrumentation, II, p.6].

Desvios instrumentais

Devidos a limitações dos instrumentos:

- Radiação policromática em vez de monocromática;
- Radiação parasita;
 - Abertura de fendas não apropriada;
- Ruído (limitações na resolução de leitura, regiões de baixa sensibilidade, ruído no detector, posicionamento das células, luz morta) [Analytical Instrumentation, II, p.6].

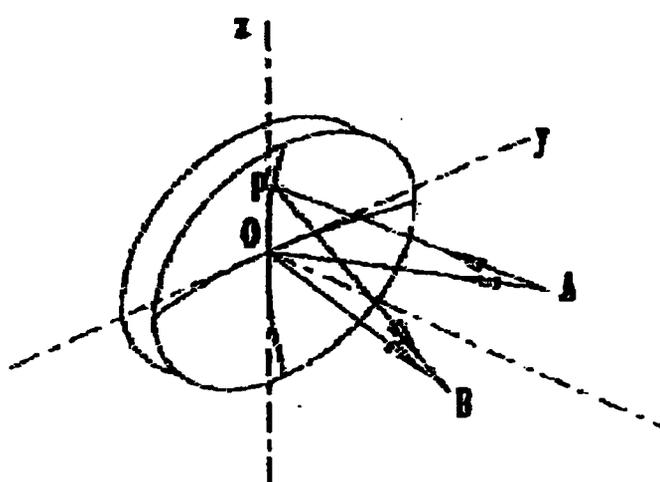
ANEXO A-9 – Considerações sobre o Espectrofotômetro de feixe duplo utilizado: modelo U-3010 .

Neste trabalho utilizamos um espectrofotômetro de feixe duplo modelo “U-3010” da HITACHI. Este modelo foi concebido para análises de absorção de amostras líquidas, sólidas e gasosas nas regiões espectrais do UV-Vis.

Quando a radiação emitida pela fonte de luz (lâmpada de deutério para a região UV e lâmpada de tungstênio/iodo para a região VIS) é alimentada à montagem do monocromador Seya-Namioka que utiliza uma rede de difracção côncava (com nivelamento constante de $1/600$ mm, um comprimento de onda de 250 nm e uma área de grelha de 20 mm×25 mm), e onde é transformada num feixe monocromático) [Manual de Instruções do Aparelho].

A rede de difracção óptica combina as funções de imagem e de difracção num único elemento óptico e, como tal, pode simplificar o alinhamento e a focagem dos sistemas reduzindo o número de elementos ópticos e montagens requeridas para a obtenção de um dado espectro [Agilent Technologies, p1].

A rede de difracção côncava é constituída por um conjunto de linhas finamente espaçadas, produzidas na face côncava de um superfície esférica (figura 1).



P – Ponto da superfície esférica

P (x,y,z) será tal que : $AP=BP=$ constante

A – Fonte de luz

B – Imagem formada pela rede

FiguraA. 9.1 – Rede de difracção Côncava [Agilent Technologies, Informação Técnica].

A moderna correcção holográfica das aberrações das redes de difracção côncavas é o resultado da aplicação da tecnologia laser com capacidade de modular materiais fotorresistentes de forma a desenhar as linhas hiperbólicas descritas no século XIX por Rowland. Segundo ele, podiam-se conseguir imagens livres de aberrações, numa rede de difracção côncava se a forma das ranhuras pudesse ser conseguida de forma a seguir a intercepção de uma família de hipérbolos com a superfície da grelha [Agilent, Informação Técnica].

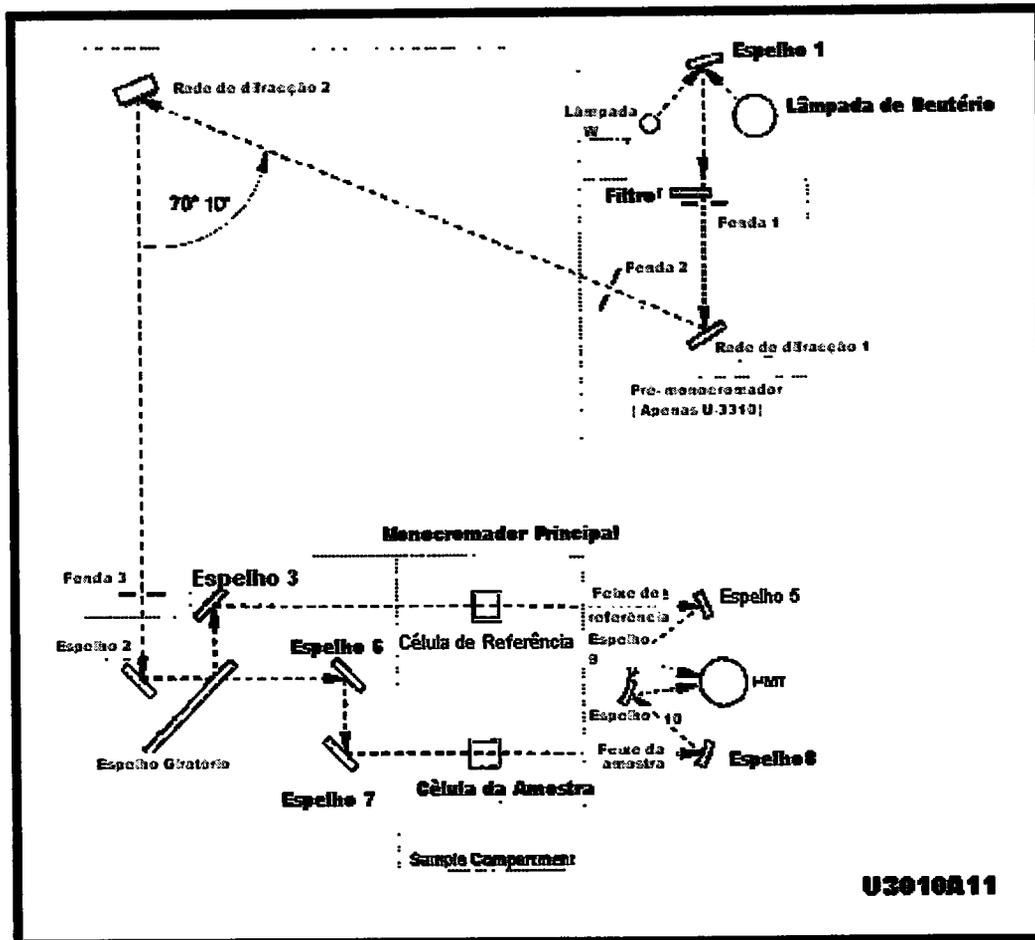


Figura A. 9. 2 – Diagrama óptico representativo do modelo U-3010 [Manual de Instruções, p.4].

Neste espectrofotómetro, o sistema óptico consiste numa rede de difracção côncava destinada a focar o espectro de uma fenda de entrada com posição fixa para uma fenda de saída por simples rotação da grelha [Manual de Instruções]. Este tipo de monocromador foi proposto em 1954 por Seyna e Namioka (os grandes mentores das redes holográficas de difracção côncavas) e é representado na figura 9.3.

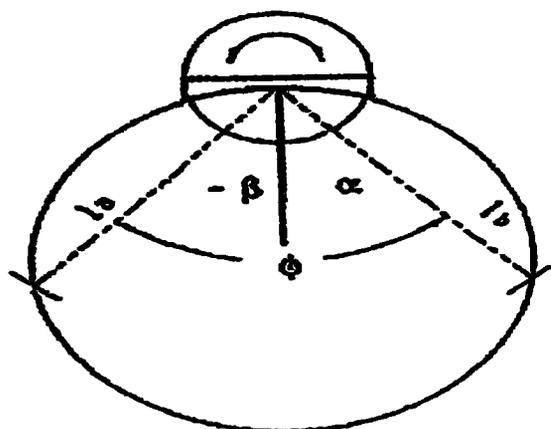


Figura A. 9.3 – Esquema de um monocromador de Seya-Namioka. As distâncias l_a , l_b e o ângulo f , são fixos para o “scan” dos comprimentos de onda. A grelha roda à volta do seu eixo vertical [Agilent, Informação Técnica].

O feixe enviado para o monocromador passa por um filtro (F), é reflectido pelo espelho côncavo (M2) e, depois é separado nos feixes de referência e da amostra pelo meio espelho (HM).

Os dois feixes depois de passarem pelas células contendo a referência e a amostra, respectivamente são focados por lentes e, depois irradiados para os detectores (D1 e D2) onde são convertidos em sinal eléctrico. Os detectores são do tipo fotodíodo de silício.

O sistema óptico deste espectrofotómetro apresenta uma série de inovações no “design” que o distinguem de outros espectrofotómetros de feixe duplo:

- uma rede de difracção côncava de precisão numa montagem Seya-Namioka, para criar um monocromador caracterizado por uma elevada eficiência energética e por uma reduzida radiação parasita;
- o feixe de radiação é separado, no monocromador, usando um meio espelho em vez de um espelho rotativo (mais comum nos espectrofotómetros de feixe duplo). Este meio espelho elimina partes móveis, aumentando a estabilidade e a fiabilidade do monocromador.

Além das inovações descritas, neste aparelho o percurso óptico dos feixes da amostra e da referência são os mesmos, o que se traduz numa aquisição de dados extremamente estável. O sinal eléctrico convertido do sinal óptico, no detector, entra no amplificador LOG onde é convertido de forma a fornecer resultados em absorvância. Estes resultados são

amplificados, e depois são convertidos de analógicos para digitais de forma a serem processados como valores digitais.

Os resultados processados aparecem no monitor e podem ser impressos com a ajuda de uma impressora.

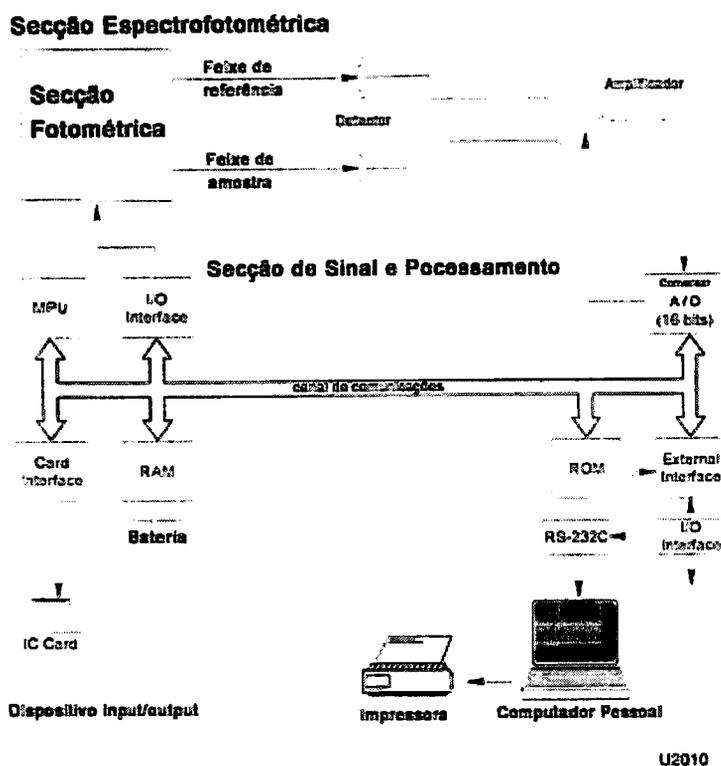


Figura A.9.4 Esquema do o processamento e o sistema de controlo do espectrofotómetro modelo U – 3010.