

**PRODUÇÃO E MODIFICAÇÃO DE CARVÕES
ATIVADOS PARA APLICAÇÕES AMBIENTAIS**

Luiz Cláudio de Melo Costa

UFMG-ICEx/DQ. 00683^a

T. 0270^a

Luiz Cláudio de Melo Costa

**PRODUÇÃO E MODIFICAÇÃO DE CARVÕES ATIVADOS PARA
APLICAÇÕES AMBIENTAIS**

Tese apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Ciências - Química

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Belo Horizonte
2007**

Aos meus pais, Lúcia e Antonio, aos meus avós, Albertina e Faustino, pelo carinho, amor e apoio incondicionais.

Agradecimentos

Ao Prof. Rochel Montero Lago, meu orientador e amigo, pela amizade, confiança e orientação no desenvolvimento deste trabalho. Foram quatro de anos de muito aprendizado, conquistas e, como tudo na vida, algumas decepções. Obrigado por tudo.

Aos meus “irmãos” Augusto e Jonas pela amizade, companheirismo, paciência e apoio incondicionais em todos os momentos. Tenho orgulho de chamá-los de meus irmãos.

Aos meus amigos de toda a vida: Anízio, Léo, Roqueline pela amizade e pelo apoio em todos os momentos.

Aos amigos Fabiano, Heitor, Humberto James, João André, Juliano (UnB), Kátia, Luis Cláuzio, Luiz Carlos, Mauricio, Renata, Roberta, Rodrigão, Sue Ellen, Virginia, Vítório e Wellerson pela amizade, confiança, bom humor e companheirismo.

Ao pessoal do Grupo de Tecnologias Ambientais: Adriana, Carla, Danilo, Érika, Jamerson, Juliana, Marcelo, Mari, Valeria e Lívia.

À Mariana Garcia, pela contribuição inestimável a este trabalho. Além do trabalho de laboratório, sua amizade e doçura foram muito importantes.

À Rachel A. Rios, pelo seu apoio, amizade e companheirismo durante o ano em que permaneci na Universidad de Alicante, España. Sua ajuda foi essencial para a realização deste trabalho e para minha estadia na Espanha.

À todos os colegas, funcionários e professores do Departamento de Química da UFMG que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao CNPq e CAPES pelas bolsas de doutorado e doutorado sanduíche, respectivamente.

Ao Laboratório de Materiales Avanzados da Universidad de Alicante/España e V&M Florestal/ Fundação Cristiano Otoni pelo apoio financeiro

Agradecimientos

Al Profesor Francisco Rodríguez-Reinoso, de la Universidad de Alicante, por permitir mi entrada en su grupo y por haber compartido su conocimiento sobre carbones activados.

A los profesores,

Karim Sapag de la Universidad Nacional de San Luis-Argentina

Ana Cristina Deiana, Maria. F. Sardella e Hugo Silva de la Universidad Nacional de San Juan-Argentina.

Antonio Sepúlveda Escribano de la Universidad de Alicante-España,

Gracias por vuestra amistad y ayuda en el desarrollo de mi tesis.

Un agradecimiento especial a tres amigos: Javi, Juan Carlos y Juanma.

Me habéis enseñado mucho sobre España, su cultura y lengua. Nuestras conversaciones siempre han sido muy buenas y agradables, sean sobre deportes, política, o mismo sobre química. Tengo mucho orgullo de llamarlos de amigos y espero que lo seamos por toda la vida, aunque estemos en países distintos.

A mis amigos y amigas de Alicante, España: Ana Silvestre (chèèè), Segundo, José Manuel, Enrique, Alejandro (ale), Synøve, Richard, David, Noelia, Lived, Yoshi, Ana, Esther, Juan, Isidro, Quique, Ana Huidobro, Sean.

Vosotros hicisteis con que mi tiempo en España fuera lo mejor posible.

¡Gracias por vuestra amistad!

“... He aprendido que todo el mundo quiere vivir en la cima de la montaña, sin saber que la verdadera felicidad esta en la forma de subir la escarpada..... He aprendido que un hombre solo tiene derecho a mirar a otro hacia abajo, cuando ha de ayudarle a levantarse...”

Gabriel García Márquez
Carta Póstuma

Índice

Índice	I
Lista de Figuras	v
Lista de Tabelas	x
Símbolos e Abreviaturas	xi
Resumo	xii
Abstract	xiii
Objetivo Geral	xiv
Capítulo 1 - Introdução	
1.1. Carvão Ativado	2
1.2. Produção do CA	3
1.2.1. Processos de Ativação.....	4
1.2.1.1. Ativação Térmica ou Física	4
1.2.1.2. Ativação Química	5
1.2.1.3. Precursores Vegetais	7
1.3. Estrutura porosa de um CA	7
1.3.1. Carvões Mesoporosos	9
1.5. Referências.....	10
Capítulo 2 – Equipamentos	
2.1. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho	14
2.2. Termogravimetria.....	14
2.3 . Adsorção de Nitrogênio e CO ₂	14
2.4. Calorimetria de imersão.....	15
2.4.1. Introdução	15
2.4.2. Calorimetria aplicada a carvões ativados	19
2.6. Espectrômetro de UV/Vis	20
2.7. Tratamento Térmico para produção dos carvões	20
2.7.1. Carbonização	21
2.7.2. Ativação Térmica	21
2.8. Referências.....	22

Capítulo 3 - Produção de Peneiras moleculares à base de Carvões Ativados para adsorção de contaminantes orgânicos. Uso de xerogéis de resorcinol e formaldeído como precursores.

3.1. Introdução.....	26
3.1.1. Solução Inicial e material de partida.	27
3.1.2. Gelificação e tempo de cura.....	28
3.1.3. Processo de Secagem	29
3.2. Experimental.....	31
3.2.1. Produção do Xerogel de Resorcinol Formaldeído (XRF) e carbonização/ativação dos XRF.....	31
3.2.2. Calorimetria de Imersão.....	31
3.3. Resultados e Discussão	33
3.3.1. Produção e caracterização do xerogéis XRF	34
3.3.1.1. Caracterização dos carvões obtidos por Calorimetria de Imersão	39
3.3.2. Comparação entre as distribuições de poros obtidas por calorimetria de imersão e por adsorção de nitrogênio.....	43
3.3.3. Efeito do burn-off na area superficial	45
3.4. Conclusões.....	49
3.5. Referências.....	50

Capítulo 4 - Produção de Carvões Ativados Especiais na Forma de Brique:
Funcionalização Superficial e Produção de Mesoporos

4.1. Introdução.....	54
4.1.1. Produção dos Briqueletes.....	54
4.2. Experimental.....	55
4.2.1. Carbonização do Eucalipto e da Casca de Arroz.....	55
4.2.2. Produção dos briquetes e ativação térmica	55
4.2.3. Índice de Resistência ao Impacto - IRI.....	56

4.2.4. Funcionalização do briquetes.....	57
4.2.5. Determinação dos sítios ácidos	57
4.2.6. Testes de Adsorção	57
4.2.7. Cinética de adsorção	58
4.2.8. EDS/MEV	58
4.3. Resultados e discussão	60
4.3.1. Produção e caracterização dos Briquetes.....	60
4.3.2. Precursores Utilizados	60
4.3.3. Ativação e Caracterização dos Briquetes.....	62
4.3.4. Funcionalização utilizando o HNO ₃ concentrado	65
4.3.4.1. Efeito nas propriedades mecânicas.....	66
4.3.4.2. Efeito nos grupos superficiais - Determinação dos Sítios Ácidos	67
Termogravimetria.....	69
Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho	70
Efeitos na área superficial.....	72
4.3.5. Funcionalização utilizando o H ₂ SO ₄ .SO ₃	72
4.3.5.1. Efeito nas propriedades mecânicas.....	73
4.3.5.2. Efeito nos grupos superficiais - Determinação dos sítios ácidos	73
Termogravimetria.....	74
Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho	75
Efeitos na área superficial.....	75
4.3.6. Aplicação dos briquetes funcionalizados com HNO ₃ como adsorventes	76
4.3.6.1. Isotermas de Adsorção.....	77
4.3.6.2. Cinética de Adsorção.....	79
4.3.6.3. Estudo da distribuição de Zn(II) no briquete por meio de EDS/MEV	80
4.3.7. Controle do tamanho de poros em Briquetes de CA.....	83
4.3.7.1. Efeito do Tempo de ativação na área e porosidade dos carvões	83
4.3.7.2. Efeito da quantidade de vapor de água na área e porosidade dos carvões.....	86
4.4. Conclusão.....	88
4.5. Referências.....	90

Capítulo 5 - Um novo tipo de resina de troca aniônica baseada em compósitos de sal quaternário de amônio com materiais porosos

5.1. Introdução.....	94
5.2. Experimental.....	96
5.2.1. Cloreto de dimetildioctadecilamônio (DMDO)	96
5.2.2. Preparação dos compósitos.....	97
5.2.3. Testes de adsorção.....	97
5.2.4. Cinética de adsorção	97
5.3. Resultados e Discussão	98
5.3.1. Estudo termogravimétrico do DMDO	99
5.3.2. Caracterização dos compósitos DMDO / suporte	100
Análise Termogravimétrica.....	100
Adsorção de nitrogênio.....	104
Microscopia Eletrônica de Varredura.....	111
Testes de adsorção de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	117
5.3.3 Comparação entre os suportes utilizados	128
Estudo da interação do DMDO com o suporte via termogravimetria.....	128
Estudo do efeito do DMDO sobre as áreas superficiais dos compósitos	129
Estudo da adsorção do dicromato pelos compósitos em diversos suportes ...	130
5.4. Conclusão.....	131
5.5. Referências.....	132
Conclusão Geral.....	134
Anexo I - Artigos Publicados e submetidos.....	136

Lista de Figuras

Figura 1. 1. Esquema geral de produção de um CA por ativação química e térmica .	4
Figura 1. 2. Ilustração do processo de carbonização e a ativação de um precursor ..	5
Figura 1. 3. Ilustração do processo de ativação química e remoção do agente ativante	6
Figura 1. 4. Desenhos esquemáticos da estrutura porosa de um carvão ativado	8
Figura 1. 5. Ilustração da estrutura porosa de um carvão ativado	9
Figura 2. 1. Foto do calorímetro usada nas análises.	15
Figura 2. 2. Ilustração do processo de adsorção na superfície de um sólido.	16
Figura 2. 3. Esquema ilustrativo da acessibilidade de uma molécula ao interior de um poro, em função do seu diâmetro e do poro.	18
Figura 2. 4. Exemplos de moléculas usadas em calorimetria de imersão, com seus respectivos diâmetros em nanômetros.	19
Figura 2. 5. Esquema ilustrativo do interior de um calorímetro de imersão.	20
Figura 2. 6. Ilustração do sistema para a ativação dos briquetes em forno vertical ..	22
Figura 2. 7. Esquema do forno tubular horizontal	22
Figura 3. 1. Principais reações envolvidas na produção de géis RF	26
Figura 3. 2. Esquema simplificado das etapas envolvidas na produção e ativação de um xerogel.	32
Figura 3. 3. Isotermas de adsorção de nitrogênio, a -196°C, para os carvões obtidos com diferentes solventes de lavagem e ativados com CO ₂ por 2h	36
Figura 3. 4. Isotermas de Adsorção de nitrogênio, a -196°C, para os carvões obtidos com diferentes solventes de lavagem e ativados com CO ₂ por 4h	36
Figura 3. 5. Distribuição de poros pelo método NLDFT para as amostras C _{solvente2} e C _{solvente4}	38
Figura 3. 6. Área superficial acessível (AA) para as amostras C _{solvente2} em função do diâmetro das moléculas-sonda usadas.....	41
Figura 3. 7. Área superficial acessível (AA) para as amostras C _{solvente4} em função do diâmetro das moléculas-sonda usadas.....	42
Figura 3. 8. Distribuição de tamanho de poros obtida via adsorção de nitrogênio (A) e via calorimetria de imersão (B) para as amostras C _{solvente2}	44
Figura 3. 9. Distribuição de tamanho de poros obtida via adsorção de nitrogênio (A) e via calorimetria de imersão (B) para as amostras C _{solvente4}	44

Figura 3. 10. Gráficos da evolução da área superficial em função dos valores de burn-off para cada molécula usada sonda	46
Figura 3. 11. Valores de área superficial em função do bo e as respectivas curvas de tendência para todas as moléculas usadas como sonda para bo < 20%	47
Figura 3. 12. Valores de área superficial em função do bo e as respectivas curvas de tendência para o α -pineno, cicloexano e 2,2-dimetilbutano	48
Figura 3. 13. Valores de área superficial em função do bo e as respectivas curvas de tendência para todas as moléculas usadas como sonda para bo > 20%	49
Figura 4. 1. Esquema geral da produção e ativação de um briquete	56
Figura 4. 2. Prensa utilizada para produção dos briquetes.....	56
Figura 4. 3. Vista lateral(a) e superior(b) dos briquetes preparados.....	61
Figura 4. 4. Esquema da ativação em diferentes camadas de um briquete	62
Figura 4. 5. Esquema da divisão de um briquete em camadas	62
Figura 4. 6. Esquema da (a) produção de sítios ácidos durante a ativação e (b) titulação destes sítios com $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$	63
Figura 4. 7. Possíveis estruturas de grupos oxigenados na superfície de um carvão ativado	65
Figura 4. 8. Esquema da ação do HNO_3 na parte interna e externa durante o processo de oxidação.....	66
Figura 4. 9. Número de sítios ácidos nas diferentes camadas dos briquetes em diferentes tratamentos com HNO_3 (60min e 120°C).....	67
Figura 4. 10. Curvas (a)TG e (b)DTG referentes a camadas do briquete BEA funcionalizado e não funcionalizado (60min, 120°C).....	69
Figura 4. 11. Espectro Absorção na região do Infravermelho para a camada externa e interna dos briquetes tratados e não tratados com HNO_3 (20 mL, 60 minutos, 120°C)	70
Figura 4. 12. Curvas (a)TG e (b)DTG referentes a camada externa do briquete BAA funcionalizado e não funcionalizado(20 mL, 60min, 80°C).....	73
Figura 4. 13. Espectro Absorção na região do Infravermelho para a camada externa dos briquetes tratados e não tratado com $\text{H}_2\text{SO}_4.\text{SO}_3$	74
Figura 4. 14. Estrutura do Azul de metileno.....	75
Figura 4. 15. Ilustração do processo de troca iônica na adsorção do Cr(III) pelos grupos superficiais do CA.....	76

Figura 4. 16. Isotermas de adsorção de Cr(III) em briquete funcionalizado com HNO ₃ e não funcionalizado.....	76
Figura 4. 17. Isotermas de adsorção de azul de metileno briquete funcionalizado com HNO ₃ e não funcionalizado	77
Figura 4. 18. Ilustração da limitação por difusão de uma espécie A _(aq) em CA's na forma de pó e na forma de briquete.....	78
Figura 4. 19. Cinética de adsorção (a) e tratamento cinético de 1 ^a ordem (b) para o Cr(III) em carvão ativado na forma de pó e briquete.	78
Figura 4. 20. Cinética de adsorção(a) e tratamento cinético de 1 ^a ordem (b) para o azul de metileno em carvão ativado na forma de pó e briquete	79
Figura 4. 21. Ilustração do processo de preparação de um briquete para a análise EDS	80
Figura 4. 22. Distribuição de Zn ²⁺ em função do raio de um briquete.....	81
Figura 4. 23. Espectros EDS/MEV das camadas externa(a), média(b) e interna(c) dos briquetes adsorvidos com Zn(II).....	81
Figura 4. 24. Ilustração da formação do mesoporo pela reação da H ₂ O _{vapor} com a parede de um microporo.....	82
Figura 4. 25. Comparação entre as isotermas de N ₂ dos briquetes bo48, bo49, bo56 e bo65(bo = burn-off).....	83
Figura 4. 26. Distribuição de poros dos briquetes bo48, bo49, bo56 e bo65.....	84
Figura 4. 27. Áreas BET, microporosa e diâmetro de poro dos briquetes bo48, bo49, bo56 e bo65 em função do burn-off.....	85
Figura 4. 28. Comparação entre isotermas de N ₂ dos briquetes bo56, bo40 e bo79	86
Figura 4. 29. Distribuição de poros dos briquetes bo56, bo40 e bo79.....	86
Figura 4. 30. Distribuição de poros dos briquetes bo56, bo40 e bo79.....	87
Figura 4. 31. Áreas BET, microporosa e diâmetro dos poros dos briquetes bo56, bo40 e bo79 em função do burn-off.....	88
Figura 5. 1. Funcionalização do estireno-polivinilbenzeno para produção de uma resina de troca aniônica.....	94
Figura 5. 2. Estrutura do cloreto de dimetildioctadecilamônio (DMDO)	95
Figura 5. 3. Ilustração da adsorção do cloreto dimetildioctadecilamônio sobre a superfície de um suporte.	97
Figura 5. 4. Curva TG(a) e DTG(b) do cloreto dimetildioctadecilamônio	98
Figura 5. 5. Curvas TG(a) e DTG(b) dos CMicro5, 11, 19 e 34	99
Figura 5. 6. Curvas TG(a) e DTG(b) dos CMeso 6, 13, 19 e 23	100
Figura 5. 7. Curvas TG(a) e DTG(b e c) dos compósitos sílica e Si8, 23, 25 e 52 e DMDO.....	101

Figura 5. 8. Curvas TG(a) e DTG(b e c) dos compósitos alumina, Al12, 23, 27 e 42 e DMDO.....	102
Figura 5. 9. Isotermas de N ₂ dos compósitos CMicro, CMicro5 e11.....	103
Figura 5. 10. Variação da área BET em função da proporção de DMDO no CMicro, CMicro5, 11, 19 e 34.	104
Figura 5. 11. Isotermas de adsorção de N ₂ do CMeso e dos compósitos CMeso6 e 13.....	104
Figura 5. 12. Variação da área BET em função da proporção de DMDO no CMeso, CMeso6, 13, 19 e 23	105
Figura 5. 13. Isotermas de adsorção de N ₂ da sílica pura e dos compósitos Si8, 23, 25 e 52.....	106
Figura 5. 14. Variação da área BET em função da proporção de DMDO na sílica pura e nos compósitos Si8, 23, 25 e 52.....	106
Figura 5. 15. Isotermas de adsorção de N ₂ da alumina pura e dos compósitos Al12, 23 e 27.....	107
Figura 5. 16. Variação da área BET em função da proporção de DMDO na alumina pura e nos compósitos Al12, 23 e 27.....	107
Figura 5. 17. Distribuição de poros do CMicro, CMicro5 e11	108
Figura 5. 18. Distribuição de poros dos compósitos CMeso, CMeso6 e 13.....	109
Figura 5. 19. Distribuição de poros dos compósitos sílica, Si8, 23, 25 e 52.....	109
Figura 5. 20. Distribuição de poros dos compósitos alumina, Al12, 23, 27 e 42.....	110
Figura 5. 21. Microscopia Eletrônica de Varredura do CMicro (a) e do compósito CMicro35(b).....	111
Figura 5. 22. Microscopia Eletrônica de Varredura do CMicro(a) e dos compósitos CMicro11(b), CMicro19(c) e CMicro35(d).....	111
Figura 5. 23. Microscopia Eletrônica de Varredura do CMeso(a) e dos compósitos CMeso6(b), 13(c) e 23(d)	112
Figura 5. 24. Microscopia Eletrônica de Varredura da sílica(a) e do compósito Si52(b).....	113
Figura 5. 25. Microscopia Eletrônica de Varredura da sílica(a) e do compósito Si23(b).....	113
Figura 5. 26. Microscopia Eletrônica de Varredura da alumina(a) e dos compósitos Al23 (c) e Al42(b e d).....	114
Figura 5. 27. Microscopia Eletrônica de Varredura alumina(a) e dos compósitos Al23 (b) e Al42(c).....	115

Figura 5. 28. Ilustração do processo de troca iônica envolvendo o DMDO suportado e o íon dicromato.....	116
Figura 5. 29. Isotermas de adsorção de dicromato de potássio para CMicro e os compósitos CMicro 5, 11, 19 e 34	117
Figura 5. 30. Massa de dicromato adsorvida por grama de compósito CMicro função da % de DMDO.....	118
Figura 5. 31. Isotermas de adsorção de dicromato de potássio CMeso e dos compósitos CMeso6, 13, 19 e 23.	118
Figura 5. 32. Massa de dicromato adsorvida por grama de compósito CMeso função da % de DMDO.....	119
Figura 5. 33. Isotermas de adsorção de dicromato de potássio dos compósitos sílica, Si8, 23, 25 e 52.....	120
Figura 5. 34. Massa de dicromato adsorvida por grama de compósito Si função da % de DMDO	120
Figura 5. 35. Isotermas de adsorção de dicromato de potássio dos compósitos alumina pura, Al1, 2, 3 e 4.....	121
Figura 5. 36. Massa de dicromato adsorvida por grama de compósito Al função da % de DMDO.....	122
Figura 5. 37. Cinética de adsorção de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ em sílica pura e os compósitos Si8, 23, 25 e 52.....	122
Figura 5. 38. Cinética de 1ª ordem para os compósitos Si8, 23, 25 e 52	123
Figura 5. 39. Valores de k_{ads} em função da quantidade de DMDO nos compósitos Si8, 23, 25 e 52.....	124
Figura 5. 40. Ilustração do processo de adsorção do $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ em compósitos com baixa e alta porcentagem de DMDO.....	125
Figura 5. 41. Cinéticas de adsorção de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ para a alumina pura e os compósitos Al9, 23, 27 e 42	125
Figura 5. 42. Cinética de 1ª ordem para a alumina pura e os compósitos Al9, 27 e 42	126
Figura 5. 43. Valores de k_{ads} em função da quantidade de DMDO na alumina e nos compósitos AlSi8, 23, 25 e 52.	127
Figura 5. 44. Curvas TG(a) e DTG(b) dos compósitos CMicro , CMeso , Si e Al ..	128
Figura 5. 45. Área superficial relativa dos compósitos de CMicro, CMeso, Si e Al em função da quantidade de DMDO	129
Figura 5. 46. Massa de dicromato adsorvida por grama de compósito Cmicro, Cmeso, Si e Al em função da % de DMDO	130

Lista de Tabelas

Tabela 3. 1. Efeitos causados no gel pelo método utilizado na troca/retirada do solvente.....	33
Tabela 3. 2. Tensões superficiais para diversos solventes, em mJ m^{-2}	34
Tabela 3. 3. Relação das amostras produzidas a, com os respectivos tempos de ativação e solvente usado na lavagem do gel.....	35
Tabela 3. 4. Dados relativos a volume poroso e área BET obtidos a partir das isotermas de adsorção de N_2 , para as amostras $C_{\text{solvente}2}$	37
Tabela 3. 5.....	37
Tabela 3. 6. Entalpias de Imersão, (mJ mg^{-1}), a 30°C para as amostras $C_{\text{solvente}2}$	39
Tabela 3. 7. Entalpias de imersão, (mJ mg^{-1}), a 30°C para as amostras $C_{\text{solvente}4}$	39
Tabela 3. 8. Área superficial acessível, área superficial BET e b_0 para as amostras $C_{\text{solvente}2}$	40
Tabela 3. 9. Área superficial acessível, área superficial BET e b_0 para as amostras $C_{\text{solvente}4}$	42
Tabela 3. 10. Inclinação da reta de tendência para a evolução da área superficial em função de valores de b_0 , para valores de $b_0 < 20\%$	48
Tabela 4. 1. Características dos precursores eucalipto e da casca de arroz utilizados para a produção de briquetes.....	60
Tabela 4. 2. Condições de ativação e IRI dos briquetes de Eucalipto, Álamo e Casca de Arroz.....	61
Tabela 4. 3. Dados relativos aos sítios ácidos e área superficial BET das camadas dos briquetes produzidos.....	63
Tabela 4. 4. Condições de funcionalização com HNO_3 para os briquetes utilizados e valores de IRI.....	65
Tabela 4. 5. Dados relativos a volume de HNO_3 e número de sítios ácidos das camadas dos briquetes e tempo de funcionalização.....	67
Tabela 4. 6. Sítios ácidos, áreas BET, tempo de tratamento e volume de HNO_3 dos briquetes BEA.....	71
Tabela 4. 7. Condições de funcionalização e IRI dos briquetes utilizados e valores de IRI.....	72
Tabela 4. 8. Dados relativos a volume de H_2SO_4 . SO_3 e número de sítios ácidos das camadas dos briquetes e tempo de funcionalização.....	72

Tabela 4. 9. Sítios ácidos, áreas BET e microporosas dos briquetes tratados com H_2SO_4 SO_3 e não tratados.....	75
Tabela 4. 10. Dados de área superficial e diâmetro de poro para os briquetes ativados a 880°C com $H_2O(1,7g.g^{-1}h^{-1})$ por tempos diferentes tempos	84
Tabela 4. 11. Dados de área superficial, diâmetro de poro e burn-off para os briquetes ativados a 880°C com $H_2O(3,4g.g^{-1}h^{-1})$ por tempos diferentes tempos....	87
Tabela 5. 1. Artigos publicados sobre aplicações e preparação de resinas de troca aniônica	94
Tabela 5. 2. Valores de constante de adsorção k_{ads} para os compósitos Si8, 23, 25 e 52.....	123
Tabela 5. 3. Valores de constante de adsorção k_{ads} para a alumina e para os compósitos Al9, 27 e 42.	126

Símbolos e Abreviaturas

CA	Carvão Ativado
BET	Brunauer, Emmet e Teller
NLDFT	Non Local Density Functional Theory
UV/VIS	Ultravioleta / Visível
EDS	Espectroscopia de Dispersão de Energia ou Energy Dispersive Spectroscopy
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
RF	Resorcinol / formaldeído
XRF	Xerogel de Resorcinol / formaldeído
ΔH_{imm}	Calor de imersão
bo	<i>Burn-off</i>
IRI	Índice de Resistência ao Impacto
DMDO	Cloreto de dimetildioctadecilamônio
AA	Área acessível
AM	Azul de Metileno
V_{TOT}	Volume total de poros obtido a pressão parcial de 0,95
V_{DR}	Volume de poros segundo a equação de Dubinin-Raduskevich
P/P_0	Pressão Parcial
S_{BET}	Área superficial segundo o método BET
DMB	2,2-dimetilbutano

Resumo

Neste trabalho foi investigada a produção e caracterização de carvões ativados a partir de precursores poliméricos vegetais e sintéticos. A partir da modificação das características superficiais e estruturais foram estudadas diferentes aplicações destes carvões como adsorventes.

Numa primeira parte foram produzidos carvões com potencial aplicação como peneiras moleculares a partir de xerogéis resorcinol-formaldeído. Investigou-se o efeito de diferentes solventes orgânicos para a lavagem e secagem dos xerogéis na estrutura porosa final do carvão. A análise via calorimetria de imersão com diferentes moléculas sonda mostrou que as amostras tratadas com água e etanol apresentaram características de peneiras moleculares para compostos com dimensões ca. 0,70 nm.

Numa segunda parte foram produzidos carvões ativados em uma forma especial, os briquetes, a partir de misturas de eucalipto ou álamo carbonizado com casca de arroz e mosto de uva como ligante. A superfície dos briquetes foi funcionalizada através do tratamento com HNO_3 e $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3$. Caracterizações por adsorção de nitrogênio, termogravimetria, infravermelho, titulação de sítios ácidos e análise elementar CHN mostraram que o processo de ativação dos briquetes que em geral os sítios ácidos e a área BET diminuem da camada mais externa para interna. O tratamento com HNO_3 atinge todas as camadas do briquete, sendo a externa a mais oxidada. Por outro lado, o $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3$ não atinge sequer a camada externa, devido à sua alta viscosidade. Adsorção de diferentes espécies catiônicas, i.e. azul de metileno(AM), Cr(III) e o Zn(II) mostraram que briquetes tratados com HNO_3 são mais eficientes. Estudos por EDS/MEV mostraram que o Zn(II) se adsorve uniformemente pelo briquete.

Na última etapa deste trabalho foi estudada uma nova resina de troca aniônica, à base de compósitos do sal quaternário de amônio, cloreto de dimetildioctadecilamônio (DMDO, $[(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2(\text{CH}_3)_2]\text{N}^+\text{Cl}^-$), utilizando como suporte carvão ativado micro e mesoporoso, além de SiO_2 e Al_2O_3 . Estudos por adsorção de nitrogênio e MEV sugerem que o DMDO está disperso na superfície ocupando os poros dos materiais. Isothermas de adsorção com o ânion dicromato $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ mostraram que os compósitos com DMDO possuem alta capacidade de adsorção de dicromato. Dentre os compósitos preparados, a alumina apresentou os melhores resultados, seguido dos carvões e a sílica.

Abstract

In this work it was investigated the production and characterization of activated carbons from lignocelulosic and synthetic polymeric precursors. From the modification of surface and structural properties it was investigated different applications of these activated carbon as adsorbents.

In the first part, activated carbons with molecular sieve properties were produced from resorcinol-formaldehyde xerogels. It was investigated the effect of different organic solvents for the washing and drying steps on the porous structure of the obtained activated carbons. Immersion calorimetry analyses using different probe molecules showed that samples treated with ethanol and water presented molecular sieve properties for compounds with dimensions of ca. 0.7 nm.

In the second part, a special form of activated carbon, i.e. briquette, was produced from mixtures of eucalyptus or poplar with rice husk and grape must as binding agent. The surface of the briquettes was functionalized by the treatment with HNO_3 and $\text{H}_2\text{SO}_4\cdot\text{SO}_3$. Characterization by nitrogen adsorption, TG, IR, acid sites titration and elemental analyses CHN suggested that the acid sites and surface area of the activated briquettes decrease from the more external to the inner layers. The treatment with HNO_3 reaches all the briquette, with the more external layer more oxidized. On the other hand, $\text{H}_2\text{SO}_4\cdot\text{SO}_3$ do not react even with the more external layer likely due to its high viscosity. Adsorption with different cationic species, i.e. methylene blue, Cr(III) and Zn(II) showed that briquettes treated with HNO_3 are more efficient. Studies with EDS/SEM showed that Zn(II) is adsorbed homogeneously throughout the briquette.

In the last part of this work, it was studied a novel anionic exchange resin based on composites of a quaternary ammonium salt dimethyldioctadecylammonium (DMDO, $[(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2(\text{CH}_3)_2]\text{N}^+\text{Cl}^-$), using as support micro and mesoporous activated carbon and SiO_2 and Al_2O_3 . Nitrogen adsorption and SEM studies suggested that DMDO is dispersed over the surface occupying the pores of the material. Adsorption isotherms with the anion dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ showed that the composite with DMDO presented high anionic adsorption capacity. Among the prepared composites, alumina presented the highest efficiency, followed by carbon and silica.

Objetivo Geral

Os objetivos principais deste trabalho são:

- Modificação das características superficiais e estruturais visando aplicações destes carvões como adsorventes.
- Investigar a produção e caracterização de carvões ativados a partir de precursores poliméricos vegetais ou sintéticos.

Capítulo 1

Introdução

1.1. Carvão Ativado

Carvão ativado ou carbono ativado (CA) é o nome geral dado a um grupo de materiais carbonáceos produzidos para ter uma porosidade altamente desenvolvida e elevada área superficial.¹

O CA, devido à sua grande capacidade de adsorção e custo relativamente baixo, é um material que tem sido muito utilizado em diversas aplicações industriais e ambientais como processos de purificação, recuperação de produtos químicos, remoção de compostos orgânicos e metais, suporte de catalisadores, etc. Atualmente a indústria de CA movimentada cerca de um bilhão de dólares anuais, participando em diversos setores industriais, como o processamento de alimentos, farmacêutico, químico, petrolífero, automobilístico, etc.²

O CA é composto, basicamente, de cerca de 87 a 97 % de carbono, mas também possui outros elementos como o oxigênio, o hidrogênio, o enxofre e o nitrogênio. A proporção de cada um destes elementos depende do precursor vegetal utilizado na sua fabricação.^{3, 4, 5} O CA também pode apresentar substâncias e/ou compostos inorgânicos em quantidades que podem variar de 1 a 20%, mas elas são normalmente retiradas, através de lavagem com ácidos minerais. As propriedades adsorptivas de um CA estão diretamente associadas às suas características físico-químicas, tais como área superficial específica, estrutura de poros, grupos superficiais presentes, etc.^{6,7}

O uso de materiais carbonáceos porosos já é conhecido pela humanidade há milhares de anos. Existem registros do uso de carvão vegetal com um tipo de adsorvente em papiros egípcios que datam de 1550 a.C. O CA produzido industrialmente, utilizando madeira como precursor vegetal, surgiu na Europa em 1909, a partir de uma patente de R. von Ostrejko. Mas o grande impulso recebido pela indústria de CA ocorreu em função da Primeira Guerra Mundial. Durante esta guerra houve uma necessidade crescente de CA para ser utilizado em máscaras contra gases tóxicos. Após a guerra o desenvolvimento de novos carvões continuou crescendo, principalmente devido à tomada de consciência da população mundial em relação ao controle da poluição.

A pesquisa, acadêmica e industrial, sobre CA é muito ativa atualmente, focando o desenvolvimento de novos CA's, com diferentes propriedades, para aplicações cada vez mais específicas.

1.2. Produção do CA

O carvão ativado pode ser obtido, basicamente, de qualquer precursor rico em carbono, seja de origem vegetal, como madeira, de origem animal, como ossos, ou de origem sintética, como resinas fenólicas, furfurílicas, poliacrilonitrila, etc. Para que o precursor possa ser utilizado para a produção de CA deve apresentar algumas características, tais como: (i) não fundir na temperatura de carbonização, (ii) ter baixo conteúdo de matéria inorgânica, (iii) baixa degradação durante estocagem e (iv) fácil ativação com alto rendimento.

Nestes últimos anos têm sido relatados diversos trabalhos envolvendo a produção de CA utilizando resíduos agrícolas como caroço de damasco,^{8,9,10} pêssego,¹¹ cereja,¹² palha de trigo, cascas de feijão e arroz,¹³ cascas de noz,¹⁴ casca de milho e muitos outros (sementes de uva, casca de ameixa e amêndoas)^{15,16} Recentemente, materiais poliméricos tais como poliacrilonitrila, resinas resorcinol/formaldeído, poli(difenileno piromelitimida), poli(etilenoglicol).^{17,18} vem sendo utilizados para a manufatura de carvões ativados

Na ativação dos carvões podem ser empregados dois métodos: a ativação por processo químico ou a ativação por processo térmico, também chamado de físico. A Figura 1. 1 ilustra de maneira geral as etapas do processo de ativação pelos métodos térmico e químico.

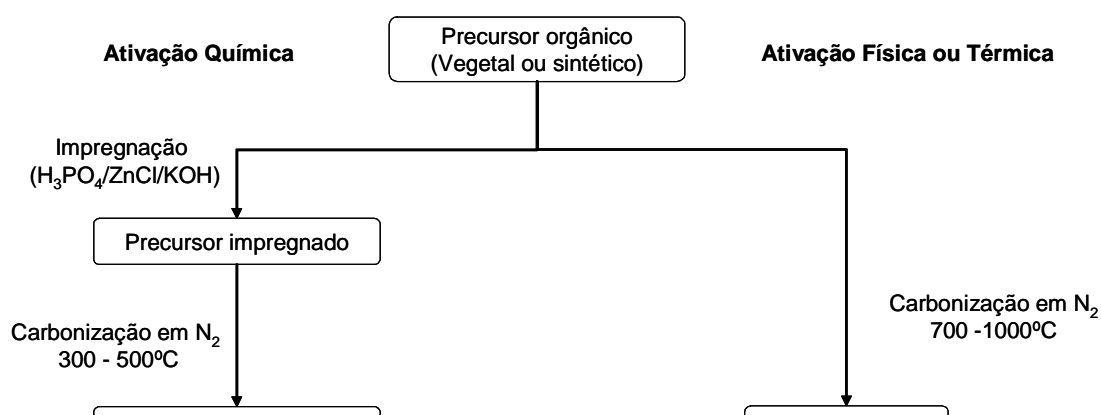


Figura 1. 1. Esquema geral de produção de um CA por ativação química e térmica

1.2.1. Processos de Ativação

1.2.1.1. Ativação Térmica ou Física

Na ativação térmica o CA é produzido a partir de um material já carbonizado, ou seja, de um precursor já tratado termicamente. A carbonização, ou pirólise do precursor orgânico na ausência de ar, é um dos passos mais importantes na produção de um CA, pois é nessa etapa que ocorre a formação da estrutura porosa mais rudimentar do material. A carbonização envolve a remoção de espécies não carbonáceas e a produção de massa carbônica. Neste estágio o material carbonáceo possui uma estrutura de poros rudimentar, poros cheios de produtos de decomposição do próprio carvão e obstruídos por carvão amorfo.¹⁹ Este material amorfo reage durante a etapa da ativação, o que resulta na abertura dos poros obstruídos e na criação de novos poros.

O material carbonizado é ativado em temperaturas que podem variar de 600 a 1200°C em fluxo de vapor de água ou gás carbônico, ou mesmo uma mistura dos dois, por tempos entre 1 a 10 horas. A gaseificação remove o material carbonáceo do interior das partículas resultando na criação e desobstrução dos poros já existentes, levando a um desenvolvimento da estrutura porosa do material (Figura 1. 2).

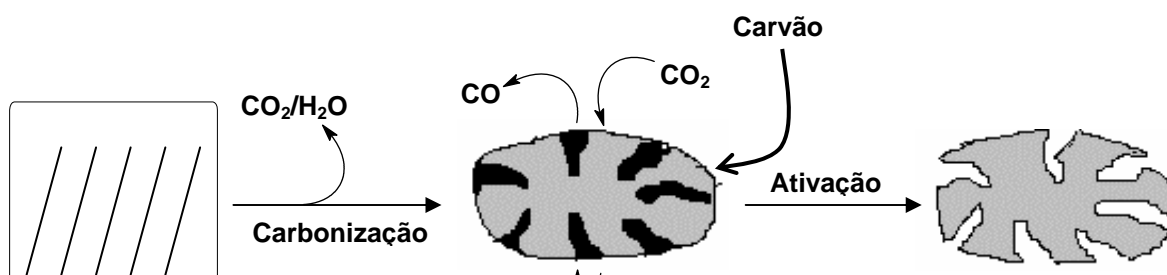
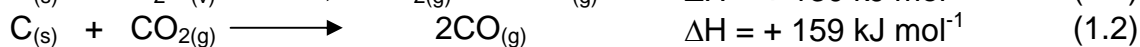
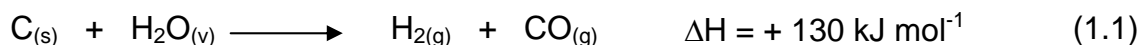


Figura 1. 2. Ilustração do processo de carbonização e a ativação de um precursor

A oxidação do carvão é um processo heterogêneo complexo que abrange o transporte de reagentes da superfície das partículas, sua difusão através dos poros, quimissorção sobre a superfície do poro, reação com o carbono, dessorção dos produtos da reação e difusão destes produtos até a superfície das partículas.

As reações envolvidas na ativação térmica utilizando-se vapor de água são basicamente as seguintes:



As Equações 1.1 e 1.2. são referentes aos processos de ativação térmica com H_2O e CO_2 , respectivamente. É interessante notar que ambas são reações endotérmicas. Esta característica é muito importante porque possibilita um controle sobre a reação.

A Equação 1.3 mostra a oxidação do carvão pelo oxigênio. É possível ativar um carvão utilizando oxigênio, mas como a reação é altamente exotérmica, é difícil realizar uma oxidação controlada do carvão.

1.2.1.2. Ativação Química

Na ativação química a carbonização e ativação ocorrem em uma única etapa onde o precursor vegetal impregnado com um agente químico adequado (H_2SO_4 , H_3PO_4 , ZnCl_2 , hidróxidos de metais alcalinos) é carbonizado. A grande vantagem da ativação química está relacionada ao baixo custo energético, temperaturas próximas a 600°C , e à alta eficiência do processo. A Figura 1. 3 ilustra um processo de

ativação química e posterior retirada do agente ativante.

São encontrados na literatura diversos trabalhos de ativação química por agentes inorgânicos tais como ácido fosfórico²⁰, hidróxido de potássio²¹ e ZnCl_2 ²², que têm sido utilizados na ativação de precursores de resíduos agrícolas.

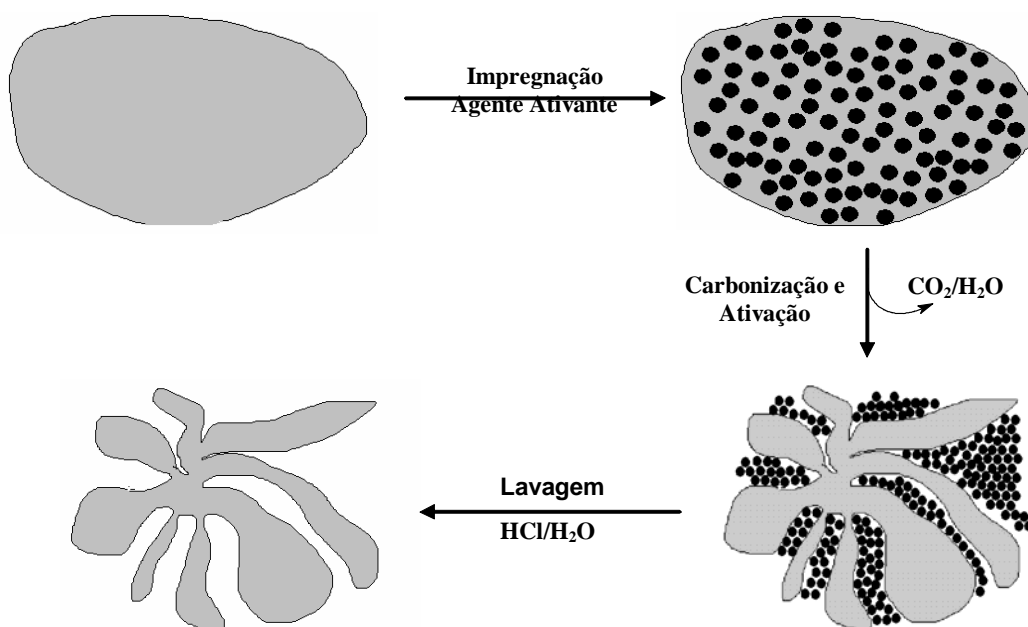


Figura 1. 3. Ilustração do processo de ativação química e remoção do agente ativante

As reações envolvidas na ativação química ainda são alvo de muita discussão, apesar das conclusões levarem a poucos avanços quanto à explicação do processo de ativação. Sabe-se que o ZnCl_2 e o H_3PO_4 catalisam algumas reações de formação e liberação de água, furanos, etc,²³ bem como reações de clivagem e formação de ligações cruzadas nos fragmentos do material carbônico. Alguns autores²⁴, afirmam que nos processo de ativação onde são utilizados H_3PO_4 e ZnCl_2 , o tamanho dos poros está correlacionado ao diâmetro das moléculas do agente ativante.

1.2.1.3. Precursores Vegetais

Os resíduos produzidos no meio rural, principalmente os orgânicos, não têm sido objetos de estudos com a mesma intensidade que os do meio urbano. Diversos materiais, como restos de colheitas e lavouras, ou mesmo as sobras de produtos

processados no ambiente rural, são dispostos de modo inadequado no meio, com conseqüências também diversas, indo desde a poluição e degradação dos solos e águas, facilitando a proliferação de vetores de doenças. Além disso o não aproveitamento total, o que pode deixar de gerar renda, bem como de servir de matéria prima para outros produtos.²⁵

A maioria destes resíduos provêm de palhas de cereais e legumes: cascas, tocos, talos, folhas de árvores; podas e restos de frutas em geral e sobras da alimentação animal.

Não existem estudos precisos que quantifiquem ou indiquem um destino adequado para esta enorme produção de resíduos e, por isso, talvez, não se tenha dado atenção às potencialidades de uso desse material. Não obstante, uma grande parte da matéria orgânica residual é tratada inadequadamente, comprometendo a capacidade de produção de alimentos no mundo e contribuindo de forma indesejável para as mudanças na biosfera. Tal situação é particularmente comum em países de baixa-renda, onde a reutilização de resíduos orgânicos não se constitui prática comum, enquanto que grandes quantidades desses produtos são queimadas nos campos, ou como combustível doméstico.

A literatura cita vários trabalhos onde produtos de origem vegetal são usados como precursores para a produção de CA. São exemplos o uso do eucalipto,^{26, 27} da casca de arroz,^{28,29,30} do caroço de azeitona,³¹ da lignina,³² e das cascas de amêndoas.³³

1.3. Estrutura porosa de um CA

De acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), os poros de um material podem ser classificados em três grupos: microporos ($d < 2$ nm), mesoporos ($2\text{nm} < d < 50$ nm) e macroporos ($d < 50\text{nm}$).³⁴ A grande maioria dos carvões ativados comerciais possui área superficial específica na ordem de 800-1500 m²/g e máximo de distribuição de volume de poros em função do raio na faixa de microporos (0.4-2 nm), sendo classificados como um material predominantemente microporoso.³⁵

Os poros do CA são comumente do tipo fenda, formados pelos planos de camadas gráficas na estrutura do CA, conforme ilustra a Figura 1. 4.

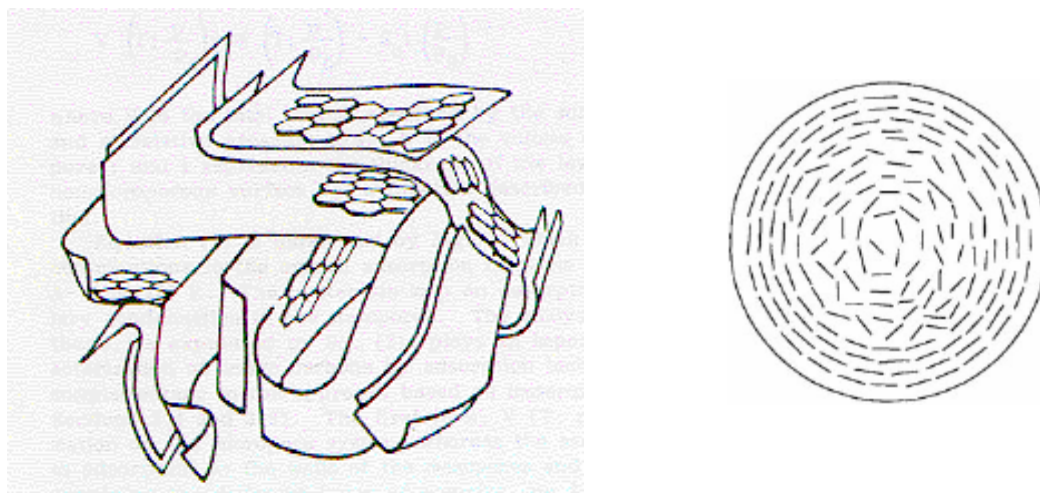


Figura 1. 4. Desenhos esquemáticos da estrutura porosa de um carvão ativado

O carvão é por natureza um material microporoso. Embora estes poros confiram alta área superficial, o diâmetro é muito pequeno, deixando os poros inacessíveis para diversos tipos de moléculas com tamanhos maiores

Mas os CA's possuem também meso e macro poros. Estes poros não possuem a mesma importância do microporos no processo de adsorção, mas agem como meios de transporte para as moléculas, especialmente os mesoporos. A Figura 1. 5 ilustra a estrutura porosa típica de um carvão ativado.

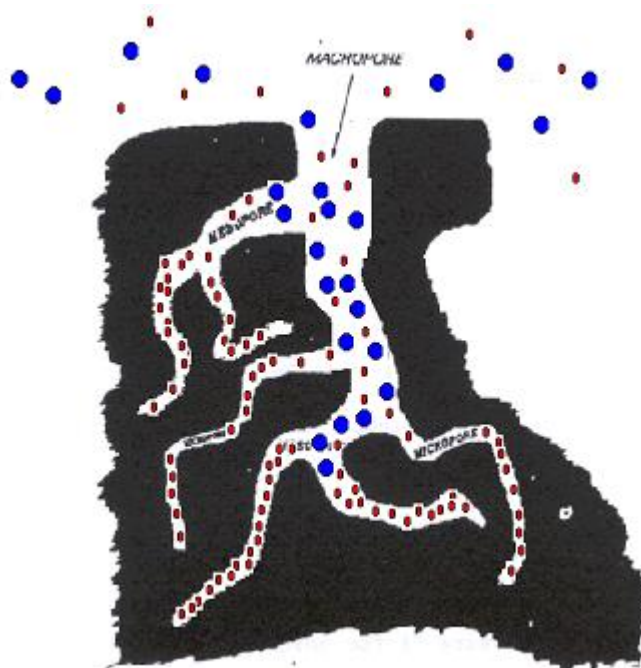


Figura 1. 5. Ilustração da estrutura porosa de um carvão ativado

1.3.1. Carvões Mesoporosos

Os mesoporos possuem uma importante função na estrutura porosa do carvão, em aplicações que envolvam moléculas de maior tamanho, como por exemplo separação e adsorção de polímeros, corantes e moléculas biológicas como vitaminas e proteínas,³⁶ em colunas de HPLC para separação de hidrocarbonetos,^{37, 38} e manufatura de eletrodos e capacitores.³⁹ Moléculas com diâmetros cinéticos maiores que 2 nm não têm acesso aos microporos do material, assim os mesoporos funcionam como um meio de transporte arterial, e estão diretamente relacionados com a capacidade de adsorção nestes processos.

Em reações utilizando o CA como catalisador ou suporte, a presença de mesoporos irá não só aumentar a disponibilidade dos sítios ativos para moléculas de maior volume, como também influenciar na efetividade e seletividade das reações.⁴⁰ Reações como, por exemplo, desidrosulfurização ou processos petroquímicos utilizam materiais mesoporosos como suportes para catalisadores.

Apesar de já existir um grande número de trabalhos envolvendo o estudo das características microporosas de carvões ativados, apenas recentemente trabalhos envolvendo os mesoporos têm sido realizados.⁴²⁻⁵²

1.5. Referências

1. 1766-1826, Wiley-VC, 2001.
2. Bansal, R.C.; Donnet, J.B.; Stoeckli, F. *Active Carbon*, Marcel Dekker, New York, 1988.
3. Jankowska, H.; Swiatkowski, A.; Choma, J. *Active Carbon*, Ellis Horwood, New York, 1991.
4. Mackay, D. M.; Roberts, P. V.; **Carbon**, v.20,p.95, 1982.
5. Rand, B.; Marsh, H.; **Carbon**, v.9, p.79, 1971.
6. Keller, G. E. **Chem. Eng. Prog** v.91(10), 56, 1995.
7. López-González, J. D.; Martínez-Vílchez, F.; Rodríguez-Reinoso, F. **Carbon** v.18, p.413, 1980.
8. Wigmans, T. **Carbon** v.27, p.13, 1989.
9. Rodriguez-Reinoso, F.; Molina-Sabino, M. **Carbon** v.30, p.1111, 1992
10. Rodriguez-Reinoso, F.; Molina-Sabino, M.; González, M.T. **Carbon** v.32, p.1407, 1994.
11. I. Milosavljevic, V. Oja, E. M. Suuborg, **Ind. Eng. Chem. Res.** v.35, p.653, 1996.
12. Wang, P. H.; Yue, L. R.; Liu, J. **J. Appl. Polym. Sci.** v.60, p.923, 1996.
13. Ko, T. H. **J. Appl. Polym. Sci.** v.43, p.589, 1990.
14. Fitzer, E.; Frohs, W.; Heine, M. **Carbon** v.24, p.387, 1996.
15. Ko, T. H.; Chiranairadue, P.; Lu, C. K.; Lin, C. H. **Carbon** v.30, p.647, 1992.
16. Peebles, L. H.; Peyser, P.; Snow, A. W.; Peters, W. C. **Carbon** v.28, p.707, 1990.
17. Bilbao, R. ; Arauzo, J.; Millera, A. **Thermochim. Acta** v.120, p121, 1987.
18. Basch, A.; Lewin, M. **J. Polym. Sci.** v.11, p.3071, 1973.
19. Everett, D.H.; Redmann, E.; Miles, A.J. **Fuel**, v.42, p.219, 1963.
20. Gonzalez-Serrano, E.; Cordero, T.; Rodriguez-Mirasol, J. **Ind. Eng. Chem. Res.** v.36, p.4832, 1997.
21. Ahmadpour, A.; Do, D. D. **Carbon** v.34, p.471, 1996.
22. Philip, C. A.; Girgis, B. S. **J. Chem. Technol. Biotechnol.** v.67, p.248, 1996.
23. Jagtoyen, M.; Derbyshire, F.J. **Carbon** v.31, p.1185, 1993.
24. Rodriguez-Reinoso, F.; Molina-Sabino, M.;Caturla, F. **Carbon** v.29, p.999, 1991.
25. Venturim, J. B. *Gestão de Resíduos Orgânicos Produzidos do Meio Rural: o Caso do Beneficiamento do Café*, Tese de Doutorado, UFSC, 2002.

26. Deiana, A.C.; Granados, D.L.; Petkovic, L.M.; Sardella, M.F.; Silva, H.S. **Braz. J. Chem. Eng.** v.21, p.585, 2004.
27. Tancredi, N.; Cordero, T.; Rodriguez-Mirasol, J.; Rodríguez, J.J. **Fuel** v.75(15), p. 1701, 1996.
28. Yalçın, N.; Sevinç, V. **Carbon** v.38, p.1943, 2000.
29. Guo, Y.; Yu, K.; Wang, Z.; Xu, H. **Carbon** v.41, p.1645, 2000
30. Baquero, M.C.; Giraldo, L.; Moreno, J.C.; Suarez-Garcia, F.; et. al. **J. Anal. Appl. Pyrolysis** v.70, p.779, 2003.
31. Gergova, K.; Eser, S. **Carbon** v.34, p.879, 1996.
32. Bota, A.; Laszlo, K.; Schlimper, H.; Nagy, L. G. **Model. Chem.** v.134, p.169, 1997.
33. Bota, A.; Laszlo, K.; **Per. Polytech.Ser. Chem. Eng.** v.41, p.19, 1997.
34. MacDonald, J.A.F.; Quinn, D.F. **J. Porous Mater.** v.1, p.43, 1995
35. Lussier, M.G.; Shull, J.C.; Miller, D.J. **Carbon** v.32, p.1493, 1994.
36. Kisler, J.M.; Dähler, A.; Stevens, G.W. **Micro. Meso. Mat.** v. 44, p.769, 2001.
37. Grün, M.; Kurganov, A.A.; Schacht, S.; Schüth, F.; Unger. K.K. **J. Chromatogr. A** v.740, p. 1, 1996.
38. Thoelen, C.; Van de Walle, K.; Vankelecom, I.F.J.; Jacobs, P.A. **Chem. Commun.** v.18, p.1841, 1999.
39. Kyotani, T. **Carbon** v.38, p.269, 2000.
40. Pârvulescu, V. I.; Bonnemann, H.; Pârvulescu, V.; Endruschat, U.; Rufinska, A. ; Lehmann,; Ch.W. ; Tesche, B.; Poncelet, G. **Applied Catalysis A: General**, v.214(2), p.273, 2001.
41. Cazorla-Amoros, D.; Ribees-Perez, D.; Roman-Martinez, M.C.; Lineares-Solano, A. **Carbon**, v.34(7), p.869, 1996.
42. Leboda, R.; Skubiszewska-Zieba, J.; Grzegorzcyk, W. **Carbon** v.36(4), p.417, 1998.
43. Liu, Z.; Ling, L.; Qiao, W.; Liu, L. **Carbon** v.37, p.2063, 1999.
44. Hisashi, T.; Masako, K.; Hajime Y. **J Colloid Interf. Science** v.275, p.44, 2004.
45. Jurui Q.; Zhi, L.; Yupeng G.; Hongding X. **Mat. Chem. and Phys.** v.87, p.96, 2004.

46. Lorenc-Grabowska, E.; Gryglewicz, G.; Gryglewicz, S. ***Microp. Mesop. Mat.*** v.76, p.193, 2004.
47. Hsin-Yu L.; Kai-Ping W.; Hsisheng T. ***Carbon*** v.43, p.559, 2005.
48. Shen, W.; Zheng, J.; Qin, Z.; Wang, J. ***J Colloid Interf. Science*** v.264, p.467, 2003.
49. Yang, J.; Shen, Z.; Hao, Z. ***Carbon*** v.42, p.1872, 2004.
50. Tamai, H.; Kouzu, M.; Yasuda, H. ***Carbon*** v.41, p.1645, 2002.
51. Ariyadejwanich, P.; Tanthapanichakoon, W.; Nakagawa, K.; Mukai, S.R. Tamon, H. ***Carbon*** v.41, p.157. 2003.

Capítulo 2
Equipamentos e
Parte Experimental Geral

2.1. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

Os espectros de infravermelho foram registrados em um aparelho Perkin-Elmer Spectrum GX FT-IR System, na região de 4000 - 370 cm^{-1} , em pastilhas de KBr.

2.2. Termogravimetria

As curvas termogravimétricas foram obtidas através da termobalança TG50 Metler STAR, em atmosfera dinâmica de nitrogênio (200 mL min^{-1}), com razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, partindo da temperatura ambiente até a temperatura de 750°C . As análises foram realizadas em cadinhos de alumina.

2.3 . Adsorção de Nitrogênio e CO_2

As isotermas de N_2 foram obtidas em dois equipamentos distintos: um sortômetro da Quantachrome modelo Autosorb-1, do Grupo de Química Ambiental da DEQ/UFMG, utilizando como gás de adsorção N_2 , em temperatura de -196°C , e um sortômetro da Micromeritics modelo ASAP 2000, do Laboratório de Meios Porosos da Universidade Nacional de San Luis, Argentina. Neste equipamento também foi usado o gás N_2 para a adsorção, em temperatura de -196°C .

As isotermas referentes às amostras produzidas a partir dos xerogéis foram obtidas em um sortômetro Coulter Omnisorb 610 system, na temperatura de -196°C para a adsorção do nitrogênio. Este equipamento pertence ao Laboratório de Materiales Avanzados da Universidad de Alicante, España.

Os dados obtidos foram analisados pelo método BET (Brunauer, Emmett e Teller) ^{1,2}, pelo método BJH ³ e DFT para determinação do diâmetro de poro, método t^4 para determinação da área microporosa e DR para determinação do volume microporoso. O volume total foi aquele obtido a $P/P_0 = 0,95$.

2.4. Calorimetria de imersão

A entalpia de imersão foi medida em um calorímetro do tipo Tian-Calvet a

temperatura de 30°C. Este equipamento pertence ao Laboratório de Materiales Avanzados da Universidad de Alicante, España.



Figura 2. 1. Foto do calorímetro usada nas análises.

A calorimetria de imersão é uma técnica que pode ser aplicada à análise de carvões ativados, porém pouco difundida, principalmente quando comparada à adsorção de gases como o N₂ ou argônio. Desta forma uma pequena introdução sobre a técnica seria oportuna. Após esta introdução serão discutidos os aspectos relativos à aplicação deste método a caracterização de carvões ativados.

2.4.1. Introdução

Quando um sólido é imerso em um determinado líquido, sem que este reaja quimicamente com a superfície do sólido, uma determinada quantidade de calor é gerada. Este calor formado é chamado de calor de imersão, ou calor de molhamento (tradução livre do termo inglês “*heat of wetting*”). Esta grandeza está relacionada com a formação de uma camada de moléculas do líquido adsorvida na superfície externa do sólido e, principalmente, na superfície dos poros do material (Figura 2. 2).

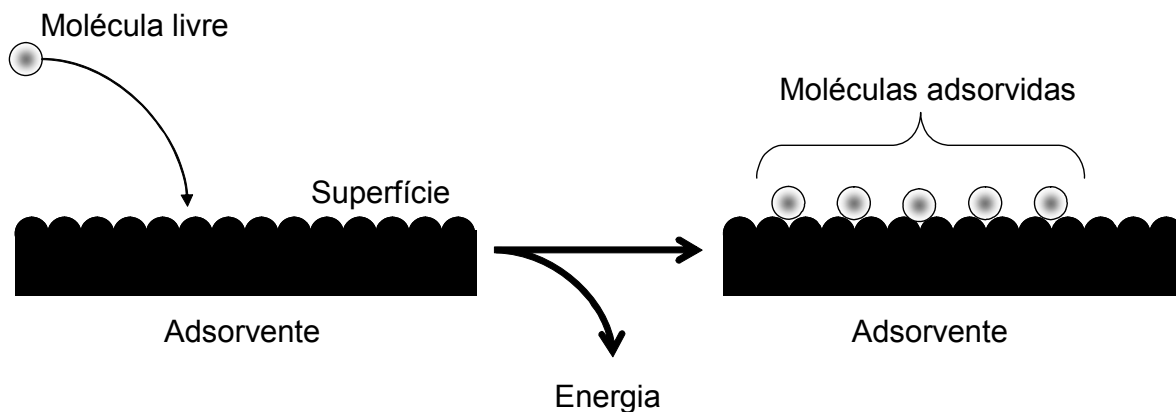


Figura 2. 2. Ilustração do processo de adsorção na superfície de um sólido.

O calor de imersão para um determinado sólido varia em função da molécula-sonda utilizado na adsorção. Entretanto, ele não está relacionado somente à superfície acessível às moléculas, mas também com a interação física ou química que há entre a superfície e a molécula adsorvente. Para sólidos com superfícies quimicamente semelhantes e com química superficial pouco desenvolvida, como carvões ativados, a medida dos calores de imersão em diferentes líquidos pode permitir a observação da distribuição de poros do material.⁵ Ou seja, desde que a adsorção entre o líquido e o sólido seja de natureza predominantemente física, o calor de imersão pode ser relacionado com a área disponível àquela molécula e, conseqüentemente, a uma distribuição de diâmetros de poros em função do tamanho das moléculas utilizadas na técnica.

Porém, quando o sólido analisado possui uma superfície polar outro fator, além da área acessível à molécula, deve ser levado em consideração em relação à mensuração do calor de imersão: a interação específica entre o agente de molhamento (tradução livre do termo *wetting agent*) e a superfície do sólido analisado. A interpretação do calor de imersão em sistemas como este é mais complexa deve ser feita com muita atenção em relação ao líquido utilizado durante a análise.⁵

A entalpia de imersão, ΔH_{imm} , é definida como a mudança de entalpia, a temperatura constante, que ocorre quando um sólido é imerso num determinado líquido, chamado líquido de imersão, no qual o sólido não se dissolve ou mesmo sobre algum tipo de reação química.⁶

A entalpia de imersão é diretamente proporcional à superfície disponível ao líquido, ou molécula usada na análise.

$$-\Delta H_{imm} = S(-h_{imm}) \quad (1)$$

onde $-h_{imm}$ é a energia areal de imersão, ou entalpia de imersão por área, característica de um sistema líquido sólido, S é a área acessível (AA) ao líquido de imersão em questão e $-\Delta H_{imm}$ é a entalpia de imersão de uma molécula sonda num determinado sólido. Entretanto, a área superficial do sólido só pode ser mensurada se o valor de h_{imm} for determinado previamente. Para isso é utilizado um material padrão, que no caso de carvões ativados é o carvão não poroso Vulcan 3G, como referência para a obtenção deste valor.⁷ Os valores de h_{imm} referentes às moléculas-sonda utilizadas neste trabalho já eram de conhecimento do grupo no qual os experimentos foram conduzidos (LMA – Laboratório de Materiales Avanzados – Universidad de Alicante Espanha), para tanto estes valores não foram medidos durante este trabalho.

A compreensão da expressão “área superficial acessível à molécula”, que chamaremos de AA, é de vital importância para este trabalho. Cada molécula tem uma dimensão, um diâmetro molecular ou raio molecular. A acessibilidade desta molécula ao interior de qualquer poro vai depender diretamente do diâmetro de abertura do poro. A Figura 2. 3 mostra a adsorção do benzeno e do 2,2-dimetilbutano em poros com diferentes diâmetros. A molécula de benzeno possui diâmetro de 0,36 nm. Esta molécula teria acesso a um poro com diâmetro de 0,40 nm, mas não penetraria em um poro com diâmetro inferior a 0,36 nm. E, claro, quanto maior que 0,36 nm for o diâmetro, maior será o acesso e conseqüentemente a quantidade de moléculas de benzeno ao seu interior, aumentando assim o calor de imersão associado a este processo.

Já a molécula de 2,2-dimetilbutano possui diâmetro de 0,56 nm, desta forma ela não entraria num poro com diâmetro de 0,40 nm, o que não produziria um calor de imersão e geraria uma área acessível nula. Já em um poro com diâmetro maior que 0,56 nm, esta molécula teria acesso ao interior do poro, gerando assim um calor de imersão e conseqüentemente uma área acessível à esta molécula-sonda.

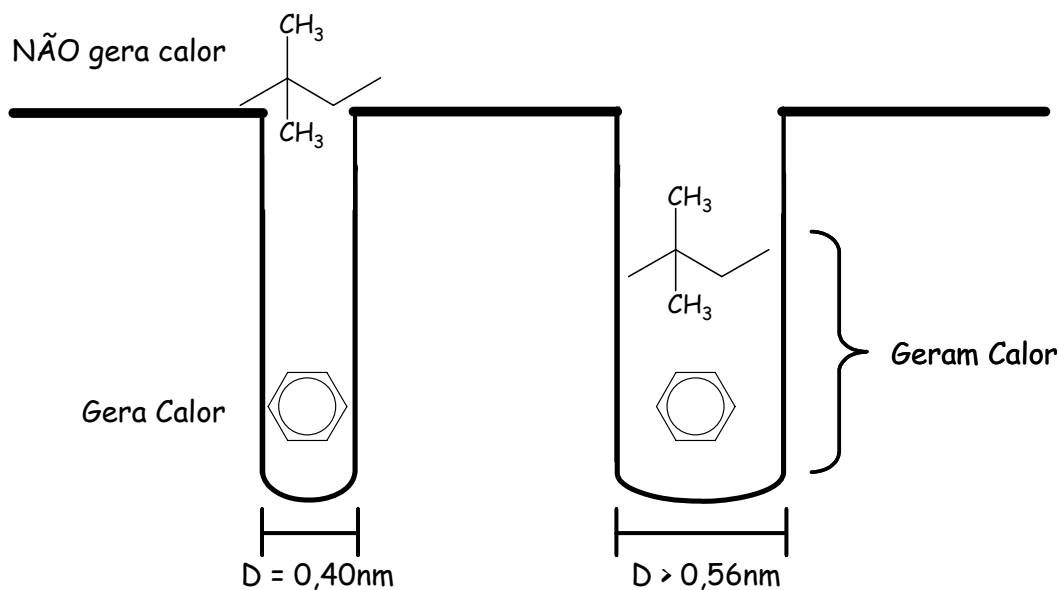


Figura 2. 3. Esquema ilustrativo da acessibilidade de uma molécula ao interior de um poro, em função do seu diâmetro e do poro.

A explicação acima pode ser estendida a qualquer molécula que seja usado como líquido de imersão. Desta forma, é possível estabelecer uma distribuição de AA em função do diâmetro da molécula, ou seja, é possível fazer uma distribuição de tamanho de poros em função do diâmetro das moléculas usadas.

As moléculas mais comumente utilizadas em calorimetria de imersão são mostradas na Figura 2. 4.

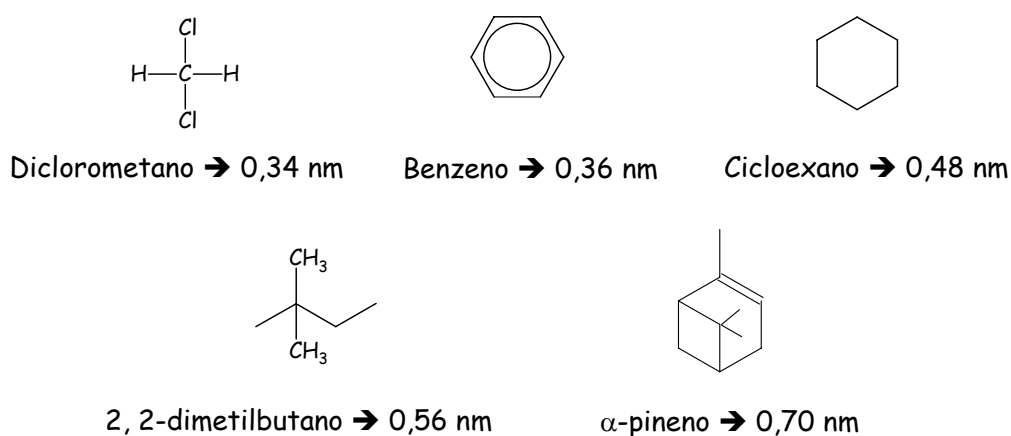


Figura 2. 4. Exemplos de moléculas usadas em calorimetria de imersão, com seus respectivos diâmetros em nanômetros.

2.4.2. Calorimetria aplicada a carvões ativados

Denoyed⁸ propôs um método para a determinação da área microporosa de carvões através da calorimetria de imersão. Este é baseado na premissa da existência de uma relação direta entre a entalpia de imersão e a área total acessível às moléculas de molhamento. Ele utilizou o carvão não poroso Vulcan 3G como referência para determinar a entalpia de imersão por área, h_{imm} , da superfície carbonácea em diferentes líquidos. O h_{imm} é obtido pela divisão entre o ΔH_{imm} e a área superficial obtida pela aplicação da equação de BET:

$$h_{imm} = \frac{\Delta H_{imm}}{\text{Área BET}} \quad (1)$$

Desta forma, e considerando que ΔH_{imm} é simplesmente proporcional a AA ao líquido usado, independente das características da estrutura porosa interna e externa, e do formato ou tamanho dos poros, ele obteve, utilizando a equação (1), a AA de um carvão em diferentes líquidos de imersão.

O aspecto mais importante desta proposição é a aceitação que a área superficial e a ΔH_{imm} são diretamente proporcionais, independente do papel desempenhado pelos microporos no aumento da energia de adsorção.⁵ Evidências teóricas e experimentais dão suporte a esta suposição, ou mesmo a aceitação de que o calor de imersão é simplesmente proporcional à área superficial disponível ao líquido de imersão utilizado, independente do tamanho do poro.⁸

Vários autores utilizam a calorimetria de imersão com diferentes moléculas-sonda para medir a evolução da abertura ou diâmetro de poros em uma série de carvões ativados e estimar a distribuição de poros destes materiais, especialmente na região dos poros com diâmetros menores que 0,8 nm.¹⁵⁻¹⁷

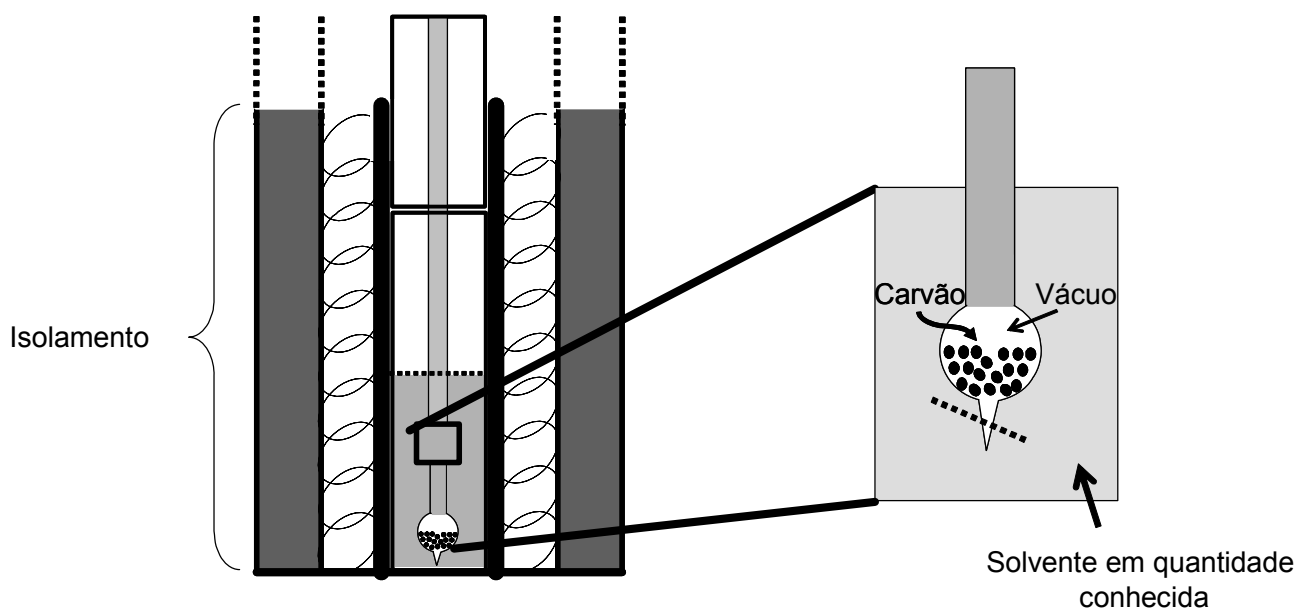


Figura 2. 5. Esquema ilustrativo do interior de um calorímetro de imersão.

2.6. Espectrômetro de UV/Vis

As medidas de absorvância do corante azul de metileno, Cr(III)EDTA e dicromato de potássio foram realizadas utilizando um espectrofotômetro UV/Vis 160 A SHIMADZU e um Espectrofotômetro 800 M – ANALYSER.

As leituras relativas ao azul de metileno foram realizadas em um comprimento de onda de 622 nm, as do complexo de Cr(III) com EDTA em 522 nm e as relativas ao dicromato de potássio em 370nm.

2.7. Tratamento Térmico para produção dos carvões

2.7.1. Carbonização

A carbonização se deu em um reator tipo retorta de aço inoxidável, com dimensões de 60 cm de altura por 50 cm de diâmetro, com controlador digital de temperatura e termopar. Este reator pertence ao Instituto de Engenharia Química da Universidade Nacional de San Juan, Argentina. A Figura 2. 6 ilustra o aparato utilizado nesta etapa.

As amostras referentes ao xerogéis foram carbonizadas em fornos

horizontais com reator de quartzo, controle interno de temperatura e controle externo da vazão de N_2 . Estes fornos pertencem ao Laboratório de Materiales Avanzados da Universidad de Alicante, España. A Figura 2. 7 mostra um desenho esquemático dos fornos utilizados.

2.7.2. Ativação Térmica

As ativações térmicas foram realizadas em um reator de aço inox utilizando-se para tratamento térmico em forno vertical, com controle externo de temperatura. A água foi injetada por uma bomba peristáltica e vaporizada por um pré-forno a cerca de $400^\circ C$. Este equipamento pertence ao Instituto de Engenharia Química da Universidade Nacional de San Juan, Argentina. A Figura 2. 6 ilustra o aparato utilizado nesta etapa.

As amostras referentes ao xerogéis foram ativadas em fornos horizontais com reator de quartzo, controle interno de temperatura e controle externo da vazão de CO_2 . Estes fornos pertencem ao Laboratório de Materiales Avanzados da Universidad de Alicante, España. A Figura 2. 7 mostra um desenho esquemático destes fornos utilizados.

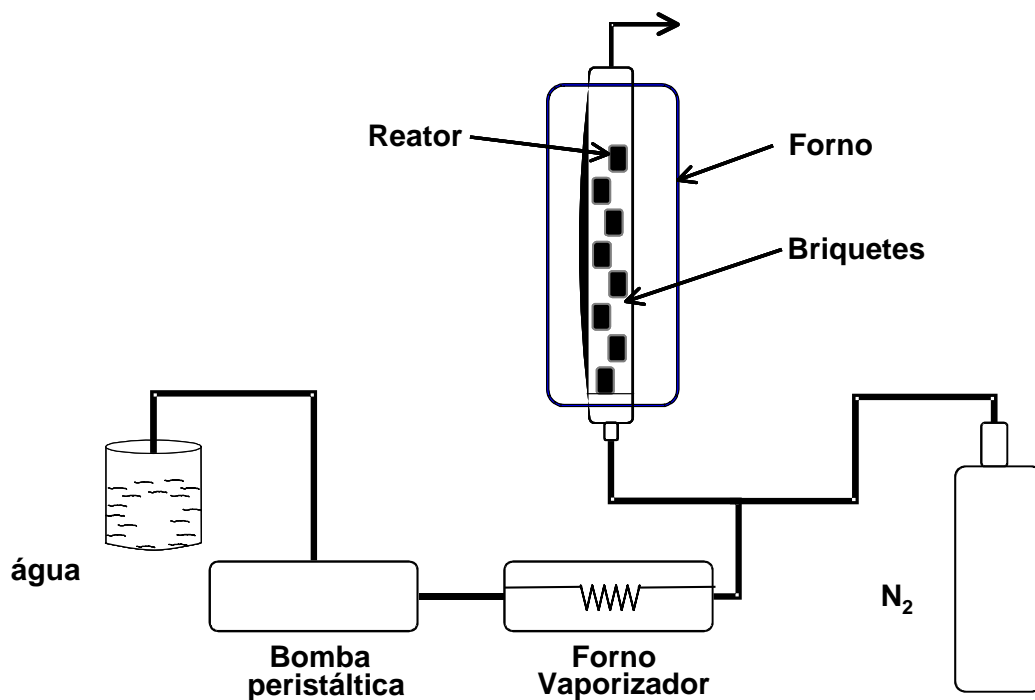


Figura 2. 6. Ilustração do sistema para a ativação dos briquetes em forno vertical

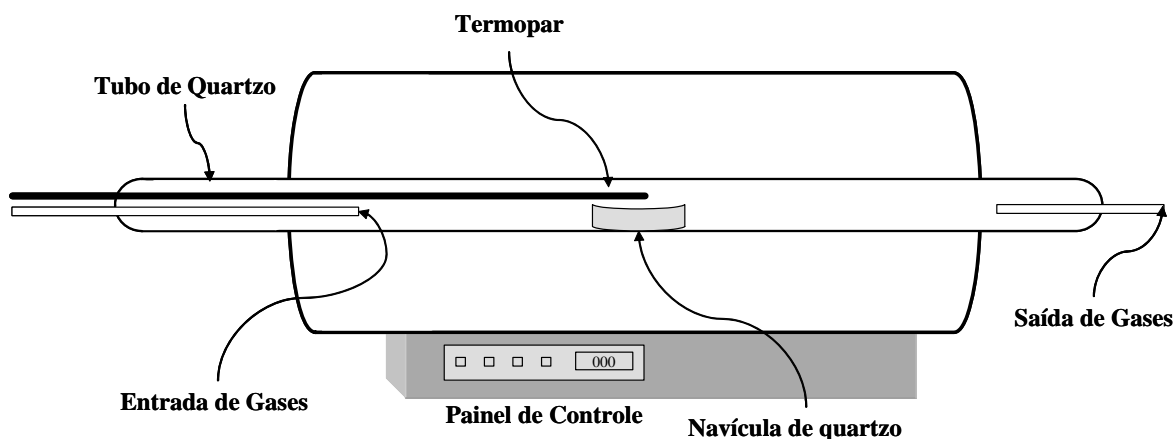


Figura 2. 7. Esquema do forno tubular horizontal

2.8. Referências

1. Brunauer, S.; Emmett, P.H.; Teller, E. **J. Am. Chem. Soc.** v.60, p.309, 1938.
2. Gregg; S. J., Sing, K. S. W. H., in *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Ed.; Academic Press, New York, 1982; Second Edition.
3. Barret, E.P.; Joyner, L.G.; Halenda, P.P. **J. Am. Chem. Soc.** v.73, p.373, 1951.
4. Halsey, G.D. **J. Chem. Phys.** v.16, p.931, 1948.
5. Rodriguez-Reinoso, F. e Marsh, H. *Activated Carbon*, Elsevier, Amsterdam. 2006. 554 p.
6. Everett, D.H. e Koopal, L.K. **Pure and Applied Chemistry**, v.31, n.4, p.579. 1972.
7. Silvestre-Albero, J., Gomez De Salazar, C., Sepulveda-Escribano, A. e Rodriguez-Reinoso, F. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.187-188, p.151. 2001.
8. Denoyel, R., Fernandezcolinas, J., Grillet, Y. e Rouquerol, J. **Langmuir**, v.9, n.2, Feb, p.515. 1993.
9. Salazar, C.G., Sepulveda-Escribano, A. e Rodriguez-Reinoso, F. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v.128, p.303. 2000.

10. Gonzalez, M.T., Sepulveda-Escribano, A., Molina-Sabio, M. e Rodriguez-Reinoso, F. **Langmuir**, v.11, n.6, Jun, p.2151. 1995.

Capítulo 3

Produção de Peneiras moleculares à base de Carvões Ativados para adsorção de contaminantes orgânicos. Uso de xerogéis de resorcinol e formaldeído como precursores.

Resumo

Neste trabalho foi produzido carvão ativado a partir xerogéis de resorcinol e formaldeído. Estes materiais foram ativados termicamente com a utilização de CO₂. Nestes materiais foi estudada a influência do método de secagem na estrutura porosa final do carvão, bem como sua potencial atividade como peneira molecular. Os carvões ativados produzidos foram caracterizados por adsorção de nitrogênio e calorimetria de imersão com diversas moléculas-sonda.

Os resultados obtidos mostraram que não houve uma grande influência do solvente utilizado no processo de secagem na estrutura final do carvão ativado, exceção feita para aqueles tratados com acetonitrila.

A análise via calorimetria de imersão, com as moléculas-sonda benzeno (0,37 nm), cicloexano (0,48 nm), 2,2-dimetilbutano (0,56 nm) e α -pineno (0,70 nm), mostrou que as amostras tratadas com água e etanol no processo de lavagem apresentam características de peneiras moleculares para compostos com dimensões próximas a 0,70 nm.

Foi possível estabelecer uma comparação entre a distribuição de poros feita pelos métodos NLDFT e calorimetria de imersão. Os resultados mostraram que a calorimetria de imersão é um método viável para determinação da distribuição de poros de carvões ativados.

Estudos relacionados à evolução da área superficial em função dos valores de *burn-off* mostraram a existência de três tendências distintas. Para valores de *burn-off* abaixo de 20% este fator exerce uma grande influência no desenvolvimento da área superficial. Para *burn-off* 20-40% não há muita clareza na influência exercida por este parâmetro. E para valores de *burn-off* acima de 60% há uma forte influência no aumento da área superficial, principalmente quando a área é medida com moléculas-sonda com menor diâmetro.

3.1. Introdução

Os carvões ativados obtidos por meio do processo sol-gel, produzidos a partir da reação de polimerização entre o formaldeído e o resorcinol (Figura 3. 1), têm recebido uma atenção considerável nos últimos anos.¹ O processo sol-gel permite exercer grande controle sobre a estrutura porosa final do material através da variação de algumas condições de síntese do material como, por exemplo, o pH, a temperatura de gelificação ou método de secagem/retirada do solvente.^{2,3, 4}

Os carvões obtidos a partir de géis de resorcinol-formaldeído (RF géis) têm sido produzidos através da reação entre resorcinol e formaldeído catalisada por uma base ou, em pouquíssimos casos um ácido.¹⁻⁷

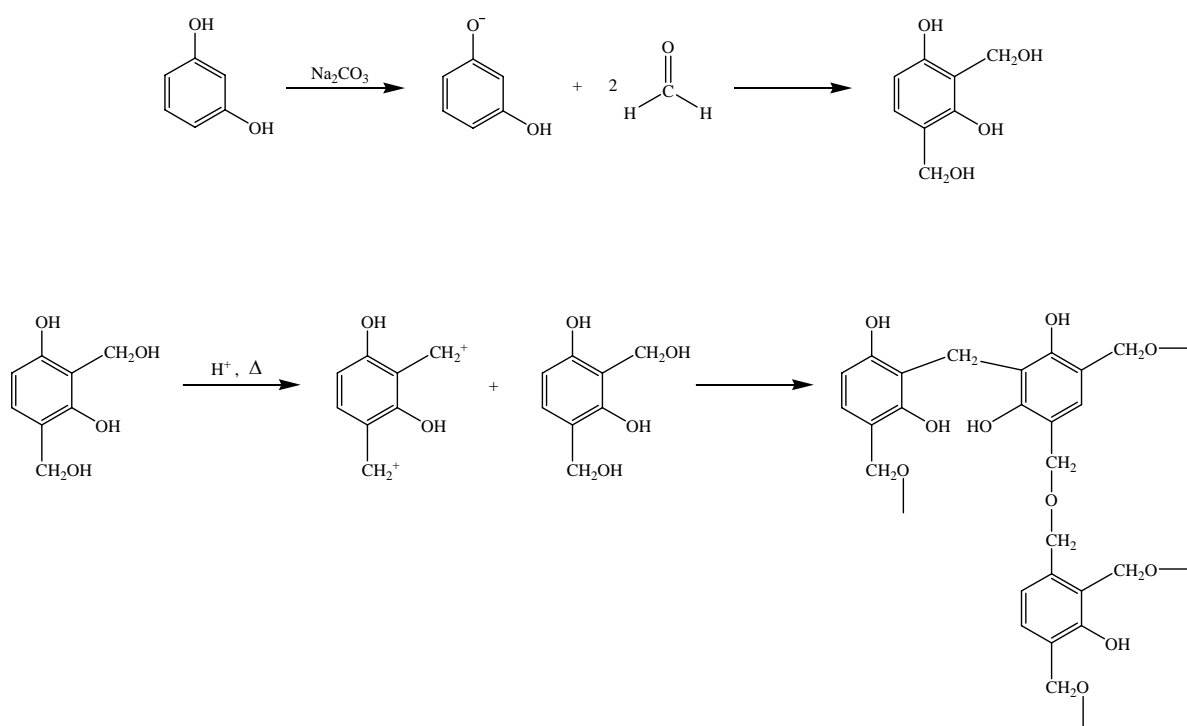


Figura 3. 1. Principais reações envolvidas na produção de géis RF

Para a obtenção do carvão ativado, estes géis são carbonizados em atmosfera de nitrogênio ou argônio, para formar carvões com uma rede porosa bem desenvolvida. A ativação pode ser realizada pelos métodos tradicionais, com dióxido de carbono ou vapor de água. Alguns outros métodos podem ser utilizados na

ativação destes materiais, mas poucos deles têm sido testados com carvões de géis RF.

As variáveis de síntese afetam profundamente as propriedades do gel produzido e, conseqüentemente, do carvão gerado. Dentre as principais podem ser citadas a solução inicial e os materiais de partida, a gelificação (processo de produção do gel), a cura (tempo necessário para estabilização do gel) e o processo de secagem. Cada uma destas etapas será abordada a seguir.

3.1.1. Solução Inicial e material de partida.

O resorcinol (1,3-diidroxibenzeno, $C_6H_4(OH)_2$) é um composto fenólico capaz de adicionar o formaldeído (HCHO) nas posições 2, 4 e 6 no anel aromático. A variação da relação molar entre estes compostos tem um profundo efeito sobre as propriedades do gel. A relação mais usada na literatura é R:F 1:2, onde R= resorcinol e F= formaldeído.

Para a solubilização dos reagentes, os solventes mais utilizados são a água, destilada ou deionizada, ou solventes orgânicos como a acetona ou metanol. Os géis produzidos com água são denominados hidro ou aquogéis e aqueles produzidos com solventes orgânicos são chamados de liogéis. Na grande maioria dos trabalhos o solvente utilizado é a água.⁷

O catalisador básico ou alcalino mais comumente usado é o carbonato de sódio. Ele atua sobre a reação de polimerização do resorcinol com o formaldeído. A proporção molar entre o resorcinol e o Na_2CO_3 (R/C) oscila entre 50 e 300 na maioria das publicações.⁷ De uma maneira geral, a estrutura final e as propriedades do gel formado são muito influenciadas pela quantidade relativa do catalisador no sol. Baixas relações R/C levam à formação de partículas poliméricas da ordem de 3-5 nm, que se interconectam formando uma longa cadeia, dando ao gel a aparência fibrosa e gerando uma alta densidade. Em contrapartida, altas relações R/C levam à formação de partículas com diâmetros da ordem de 16-200 nm. Quando uma relação R/C acima de 1500 for usada, pode haver a formação de micrõesferas do gel. Estes dois tipos de géis são normalmente chamados de polimérico e coloidais, respectivamente.⁷

O pH é um parâmetro inicial que altera significativamente todo o processo de produção dos géis RF.^{2, 5, 7} Variações da ordem de 0,20 no valor do pH levam a

mudanças significativas no material. Por exemplo, a gelificação realizada com a solução em pH 7,00 termina entre 40 e 48 horas de reação. Para um pH de 6,80 este tempo fica entre 26 e 34 horas. De forma geral, quanto menor o pH do meio, mais rápida é a reação. Em pH <3,00 a polimerização ocorre em 1 ou 2 horas apenas. Géis produzidos com pH=7,00 têm aspecto mais gelatinoso e pouco denso, tornando-se de difícil manuseio. Já em pH=6,40 o material já possui um aspecto mais sólido e quebradiço, além de mais denso, podendo ser facilmente pulverizado.⁷

3.1.2. Gelificação e tempo de cura

O principal fator na etapa de gelificação é a reação de policondensação e polimerização dos precursores, R e F, sob condições controladas, para formar a estrutura do polímero. A estrutura e propriedades finais do gel dependem fortemente desta reação e das condições nas quais ela é realizada.

A maioria das reações entre o resorcinol e o formaldeído inclui a reação de substituição para formar derivados hidroximetil, e depois a reação de condensação para a formação de derivados metilênicos e éter metilênicos, e assim por adiante até a formação do macropolímero (Figura 3. 1).

O catalisador é importante na formação inicial dos ânions na molécula de resorcinol. Estes “R ânions” são muito mais reativos em relação à adição do formaldeído para formar os derivados hidroximetil, passo este que é importante para as reações de condensação que se seguem.

Esta etapa de condensação, que possui um mecanismo de várias etapas, resulta em clústeres altamente interconectados. Depois desta etapa, as partículas coloidais do gel começam a se agregar em uma estrutura localmente interconectada, que se assemelha, em forma, a uma colar de pérolas.

O preparo da gelificação consiste basicamente na mistura entre R e F com o catalisador C e o solvente. Esta mistura é então agitada por um curto período, normalmente entre 5 e 30 minutos. Normalmente os aditivos, caso sejam utilizados, são adicionados nesta fase. Mas a inserção destes aditivos altera a taxa de gelificação, aumentando ou diminuindo a velocidade da reação, afetando assim a formação do gel RF. Um exemplo de aditivos são os sais quaternários de amônio, que tem por função servir como um direcionador para a formação do gel com um tamanho de poro mais uniforme.^{8,9}

O aquecimento é um fator importante na etapa de gelificação porque fornece a energia necessária para o processo de polimerização.⁷ É possível realizar gelificações a temperaturas próximas a 25°C, mas isso leva a um tempo maior (de 6 a 8 dias) para o fim da reação de polimerização, quando comparado a reações realizadas a 80°C (entre 2 e 24 horas).

3.1.3. Processo de Secagem

Uma vez que a estrutura interconectada do gel é formada, torna-se necessária a retirada do solvente utilizado no meio reacional.⁷ Existem diferentes métodos para a remoção do solvente, porém estes métodos causam efeitos drásticos sobre a estrutura do gel.

A remoção do líquido de dentro dos poros é um evento problemático num processo envolvendo géis, porque os géis tendem a se deformar e mesmo se quebrar durante a secagem, tendo como consequência o encolhimento do material e aumento na densidade. Seria necessária uma taxa de secagem inconvenientemente lenta para resolver este problema.¹⁰

Este fenômeno de encolhimento ocorre devido às forças capilares formadas no interior dos poros durante o processo de secagem, em função da coexistência entre as fases líquida e gasosa do solvente.⁴ Se o solvente for removido da estrutura do gel sem a formação de tensão no interior dos poros, a estrutura é mantida, não havendo encolhimento ou aumento na densidade. Conseqüentemente géis secos altamente porosos podem ser obtidos, e esta estrutura afetará diretamente a estrutura porosa final do carvão obtido.¹¹

O mais comum é que inicialmente a água seja substituída por um solvente orgânico (com menor tensão superficial em relação à água), comumente metanol, etanol, isopropanol ou acetona, através de repetidas lavagens, normalmente em temperatura ambiente (apesar de o aquecimento acelerar a taxa de difusão do solvente tornando a troca mais efetiva e rápida).

Um método eficiente é a secagem supercrítica de géis. Géis tratados por este método recebem o nome de Aerogéis. Esta secagem supercrítica consiste na aplicação de CO₂ em condições supercríticas para substituição do solvente da estrutura do gel e posterior retirada do próprio CO₂ da estrutura.⁷ Outro meio conhecido é a secagem por congelamento ou liofilização. Neste procedimento, após

o congelamento do solvente, o mesmo é retido por sublimação sob baixa pressão, obtendo-se assim os chamados Criogéis.⁴ Este dois métodos são eficientes na manutenção da estrutura porosa original do gel. Porém, ambos os métodos são caros e relativamente complexos.⁴ Alguns trabalhos publicados falam na utilização de métodos mais simples e baratos, chamados de subcríticos, que consistem basicamente na substituição do solvente inicial por outro de menor tensão superficial e posterior evaporação deste à temperatura e pressão ambientes (existem algumas variações na preparação e execução e evaporação). Os materiais obtidos por este método são chamados Xerogéis.

Será estudado neste trabalho um possível efeito de peneira molecular nos carvões produzidos. Peneiras moleculares de carbono¹² (PMC) são uma classe especial de materiais microporosos usadas como adsorventes em processos de separação. Devido a homogeneidade na distribuição do tamanho de seus poros, as PMC possuem uma grande aplicação no campo da separação como, por exemplo, a separação de oxigênio e nitrogênio do ar, ou CO₂ e metano a partir de suas misturas.¹³ Existem na literatura relatos de peneiras moleculares de carbono produzidas a partir de resinas fenólicas.^{14, 15}

3.2. Experimental

3.2.1. Produção do Xerogel de Resorcinol Formaldeído (XRF) e carbonização/ativação dos XRF

Os xerogéis foram produzidos pela polimerização do resorcinol com formaldeído utilizando-se carbonato de sódio como catalisador.

Primeiramente 5,00g de resorcinol e 0,100g de carbonato de sódio foram dissolvidos em 94 mL de água destilada. Após a dissolução foram adicionados 2,40 mL de formaldeído. Após cerca de 10 minutos de agitação o pH foi ajustado para 5,40 utilizando-se uma solução de HCl a 10%. Após 30 minutos de agitação a solução foi colocada em um frasco, que então foi fechado e colocado em uma estufa a 85°C por 72 horas, sem agitação. Após este tempo foi observada a formação de uma mistura, constituída por um sólido róseo e um líquido de coloração amarelada.

A lavagem do gel resultante foi feita utilizando-se 6 solventes distintos, a saber: água, metanol, etanol, propanol, acetona e acetonitrila. O procedimento de lavagem consistiu inicialmente na filtração da mistura obtida anteriormente, à pressão reduzida. Posteriormente, eram adicionados 100 mL do solvente e a mistura resultante deixada sob agitação por 24 horas. Este procedimento se repetiu durante 3 dias, com a troca diária do solvente. Após 72 horas a mistura era filtrada e o sólido obtido colocado em estufa a 70°C por 8 horas a pressão reduzida e posteriormente resfriado a temperatura ambiente. O produto final foi um sólido róseo facilmente pulverizável chamado de xerogel. Este procedimento foi repetido para cada conjunto amostra+solvente, formando um total de 6 amostras, uma para cada solvente utilizado.

Os XRF's foram carbonizados em cadinhos de quartzo, a 900°C, por 2 horas em um fluxo de nitrogênio de 100 mL min⁻¹, com velocidade de aquecimento de 5 °C min⁻¹. A ativação térmica foi efetuada em atmosfera de CO₂, com fluxo de 100 mL min⁻¹, com velocidade de aquecimento de 5 °C min⁻¹ e tempo de 120 e 240 minutos. O desenho dos fornos utilizados para a carbonização e ativação térmica está na página 23 do Capítulo 2, Figura 2. 1.

3.2.2. Calorimetria de Imersão

Cerca de 0,100 g de carvão ativado obtido foi colocado em um bulbo de quartzo. E desgaseificadas a 250°C, sob pressão reduzida de 10^{-5} torr, por 4 horas. Após este tratamento, o bulbo foi selado com a ajuda de um maçarico e colocado num porta-amostra com cerca de 7 mL do solvente a ser utilizado como molécula-sonda.

Foram utilizadas as seguintes moléculas-sonda: benzeno (0,37 nm), cicloexano (0,48 nm), 2,2-dimetilbutano (0,56 nm) e α -pineno (0,70 nm)

Então o porta-amostras foi colocado dentro do calorímetro e assim que o equilíbrio térmico era atingido, a ponta do bulbo era rompida para que o líquido entrasse em contato com a amostra. As medidas do calor gerado durante o processo foram realizadas em triplicata.

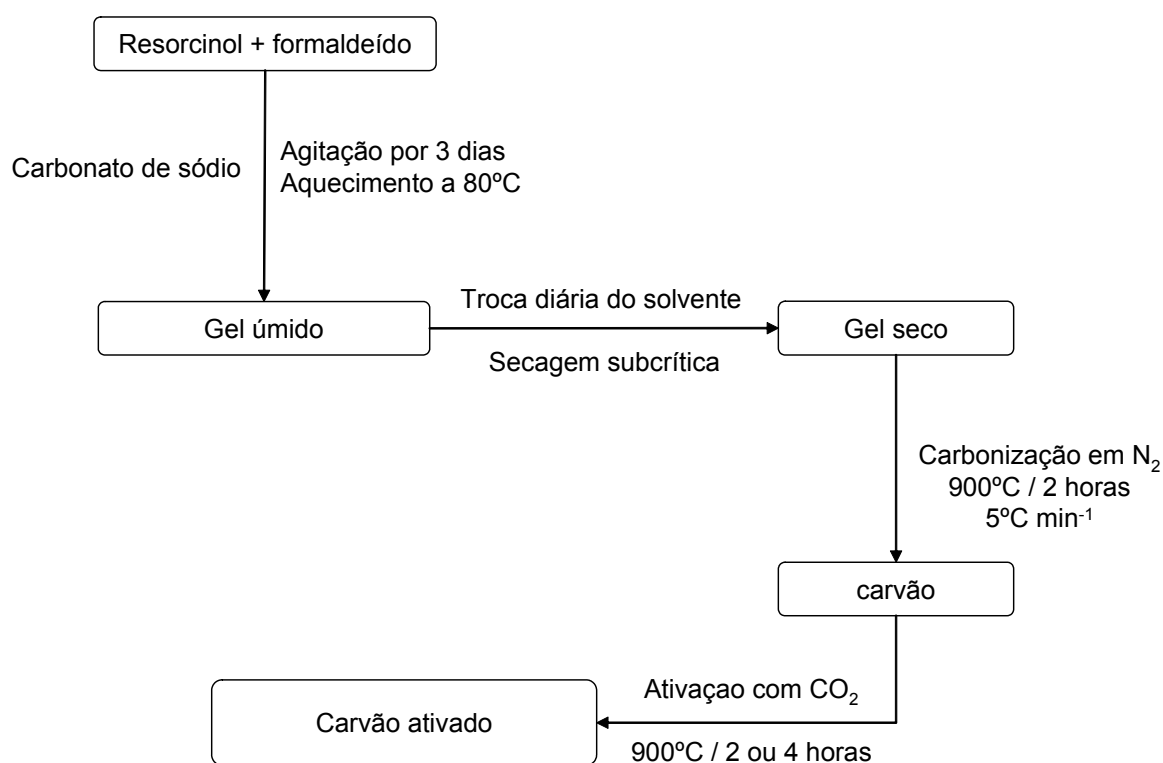


Figura 3. 2. Esquema simplificado das etapas envolvidas na produção e ativação de um xerogel.

3.3. Resultados e Discussão

Este trabalho se propõe a estudar como secagem/retirada do solvente da estrutura do gel afeta a estrutura final do carvão ativado produzido a partir deste gel.

Segundo a literatura, a remoção do líquido de dentro dos poros é um evento problemático num processo envolvendo géis, porque os géis tendem a se deformar.¹⁰ Este fenômeno leva ao encolhimento do material e aumento na densidade. Este encolhimento causa um colapso na estrutura porosa do material, destruindo e obstruindo os poros.

A Tabela 3. 1 faz um resumo dos efeitos causados pelos distintos métodos de secagem.

Tabela 3. 1. Efeitos causados no gel pelo método utilizado na troca/retirada do solvente.

Processo de Retirada do Solvente	Vantagens	Desvantagens
Troca do solvente	Facilidades de troca do meio de secagem	Requer outro método de secagem
	Redução da tensão superficial na secagem subcrítica	
Secagem Subcrítica	Produção de xerogéis	Encolhimento significativo para poros maiores
	Não requer altas pressões e não há dano térmico no gel	
Secagem Supercrítica com CO ₂	Produção de aerogéis	Requer altas pressões e longos tempos para a troca do solvente pelo CO ₂
	Encolhimento insignificante	
	Alta área superficial e volume de poros	
Secagem por congelamento ou liofilização	Elimina a troca do solvente pelo CO ₂	
	Em geral, a estrutura resultante é semelhantes aos aerogéis	

A evaporação convencional em condições atmosféricas leva a uma drástica mudança na tensão superficial do solvente, em função da formação de uma interface líquido/vapor. A grande diferença entre a tensão superficial das duas fases coexistentes gera uma tensão mecânica muito elevada que acaba levando ao colapso da estrutura porosa.⁷

Existem duas formas viáveis de se contornar este problema:

- i) substituir o solvente original por um com menor tensão superficial (γ);
- ii) remover o líquido em condições supercríticas, ou seja, acima de sua temperatura e/ou pressão críticas.

A primeira via exposta, necessariamente leva a um segundo processo de secagem. Apesar de ser um método mais demorado e sensível às condições utilizadas, têm um custo inferior à secagem supercrítica, uma vez que não necessita de equipamentos específicos. Este foi o método adotado neste trabalho.

Neste trabalho foram usados solventes com tensão superficial menor que a água como, por exemplo, a acetona, acetonitrila, metanol, etanol e propanol.

A Tabela 3. 2 mostra os valores da tensão superficial para os solventes utilizados, em diversas temperaturas.

Tabela 3. 2. Tensões superficiais para diversos solventes, em mJ m^{-2}

Solvente	Temperatura/ $^{\circ}\text{C}$			
	10	25	50	75
Água	74,23	71,99	67,94	63,57
Acetona	-	23,46	20,66	-
Acetonitrila	28,66	25,51	-	-
Metanol	23,23	22,07	20,14	-
Etanol	23,22	21,97	19,89	-
1-Propanol	24,48	23,32	21,38	19,43

Fonte: Handbook of Physical Properties of Liquids and Gases: Pure Substances and Mixtures, 1996.

Os carvões produzidos foram caracterizados por duas técnicas, a adsorção isotérmica de nitrogênio e a calorimetria de imersão. A adsorção de nitrogênio é o principal método para determinação de área superficial em carvões ativados, já a calorimetria de imersão é um método pouco difundido, desta forma uma pequena introdução sobre esta técnica está presente no Capítulo 2 desta tese, na página 16.

3.3.1. Produção e caracterização do xerogéis XRF

Neste trabalho será estudada a produção de peneiras moleculares, para a adsorção de contaminantes orgânicos, modelados pelo processo sol-gel. Duas

variáveis serão investigadas:

- i) a lavagem do gel molhado com diferentes solventes;
- ii) o efeito do *burn-off* (bo) nos carvões produzidos.

Nesta primeira parte, será discutido o efeito do solvente de lavagem nas propriedades dos carvões obtidos. Aspectos mais detalhados quanto ao procedimento de secagem dos géis foram abordados no item 3.2.1, página 28.

Tabela 3. 3. Relação das amostras produzidas , com os respectivos tempos de ativação e solvente usado na lavagem do gel.

Carvão Ativado	Solvente de lavagem	Tempo de ativação / horas
C_{acet2}	Acetona	2
$C_{água2}$	Água	2
C_{met2}	Metanol	2
C_{et2}	Etanol	2
C_{prop2}	Propanol	2
$C_{acetnit2}$	Acetonitrila	2
C_{acet4}	Acetona	4
$C_{água4}$	Água	4
C_{met4}	Metanol	4
C_{et4}	Etanol	4
C_{prop4}	Propanol	4
$C_{acetnit4}$	Acetonitrila	4

A Tabela 3. 3 mostra a codificação das amostras preparadas com os diferentes solventes e submetidas a carbonização a 900°C por 2 horas, com taxa de aquecimento de 5°Cmin⁻¹ e depois ativada com CO₂ por 2 ou 4 horas.

Para facilitar a compreensão do texto, a amostras serão descritas (Tabela 3. 3) como $C_{solvente}$ sendo que o número colocado a frente se refere ao tempo, em horas, utilizado na ativação e a palavra subscrita indica o solvente utilizado na etapa de lavagem.

Os resultados que serão discutidos a seguir se referem aos materiais já carbonizados e ativados a 900C° em atmosfera de CO_2 e por distintos tempos de ativação.

A Figura 3. 3 e a Figura 3. 4 mostram as isotermas de adsorção de nitrogênio para os carvões ativados obtidos com diferentes solventes de lavagem e ativados por 2 e 4 horas, respectivamente.

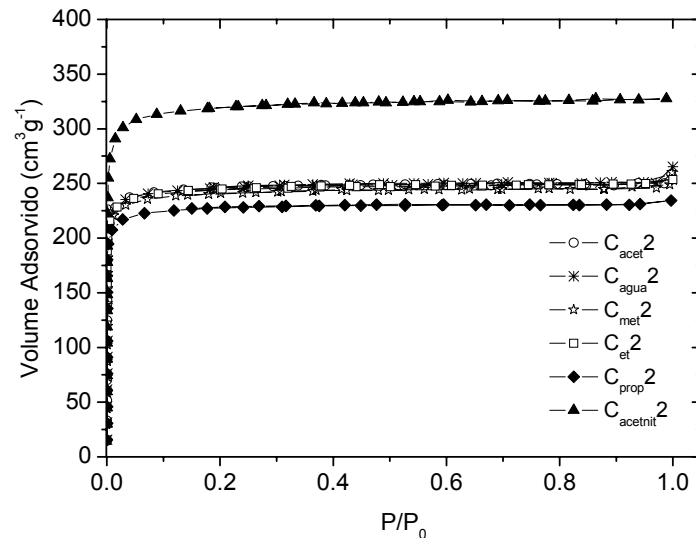


Figura 3. 3. Isotermas de adsorção de nitrogênio, a -196°C , para os carvões obtidos com diferentes solventes de lavagem e ativados com CO_2 por 2h .

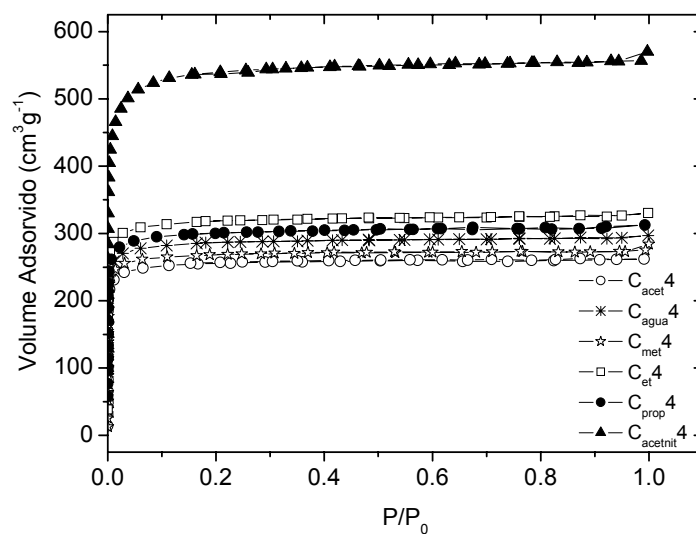


Figura 3. 4. Isotermas de Adsorção de nitrogênio, a -196°C , para os carvões obtidos com diferentes solventes de lavagem e ativados com CO_2 por 4h .

As isotermas apresentadas nas Figura 3. 3 e a Figura 3. 4 são predominantemente do Tipo I. Este tipo de isoterma sugere a formação de um material essencialmente microporoso.

A Tabela 3. 4 e a Tabela 3. 5 mostram resultados quantitativos derivados das isotermas de adsorção de nitrogênio.

Tabela 3. 4. Dados relativos a volume poroso e área BET obtidos a partir das isotermas de adsorção de N₂, para as amostras C_{solvente2}

Amostra	S _{BET} /m ² g ⁻¹	Vol _{TOT} /cm ³ g ⁻¹	Vol _{DR} /cm ³ g ⁻¹
C _{acet2}	972	0,39	0,39
C _{água2}	980	0,39	0,39
C _{met2}	960	0,38	0,38
C _{et2}	987	0,38	0,38
C _{prop2}	913	0,36	0,36
C _{acetnit2}	1055	0,45	0,42

Tabela 3. 5. Dados relativos a volume poroso e área BET obtidos a partir das isotermas de adsorção de N₂, para as amostras C_{solvente4}

Amostra	S _{BET} /m ² g ⁻¹	Vol _{TOT} /cm ³ g ⁻¹	Vol _{DR} /cm ³ g ⁻¹
C _{acet4}	1020	0,40	0,40
C _{água4}	1143	0,45	0,45
C _{met4}	1075	0,42	0,42
C _{et4}	1275	0,50	0,50
C _{prop4}	1206	0,48	0,47
C _{acetnit4}	2100	0,86	0,86

É possível notar que, com exceção da acetonitrila, o solvente utilizado na etapa de lavagem não afeta de maneira significativa a área BET e/ou o volume microporoso em relação aos resultados provenientes das análises.

As amostras tratadas com acetonitrila na etapa de lavagem ativadas por 2 horas, por exemplo, possuem valores de área BET ao redor de 970 m²g⁻¹ e as amostras C_{acetnit2} não estão muito distantes deste valor, mas os valores de volume microporoso total e microporoso para as amostras C_{acetnit2} estão frequentemente acima dos outros.

Para as amostras ativadas por 4 horas esta diferença se mostra superior. Enquanto que a média dos valores de área BET está próxima a 1100 m²g⁻¹ a amostra C_{acetnit4} possui área de 2100 m²g⁻¹. O mesmo comportamento pode ser

notado em relação aos dados relativos a volume total e microporoso.

Estes resultados indicam claramente que as amostras C_{acetnit} possuem um grau de ativação mais elevado, resultando em uma estrutura microporosa mais desenvolvida.

A Figura 3. 5 mostra as distribuições de poros feitas pelo método NLDFT.

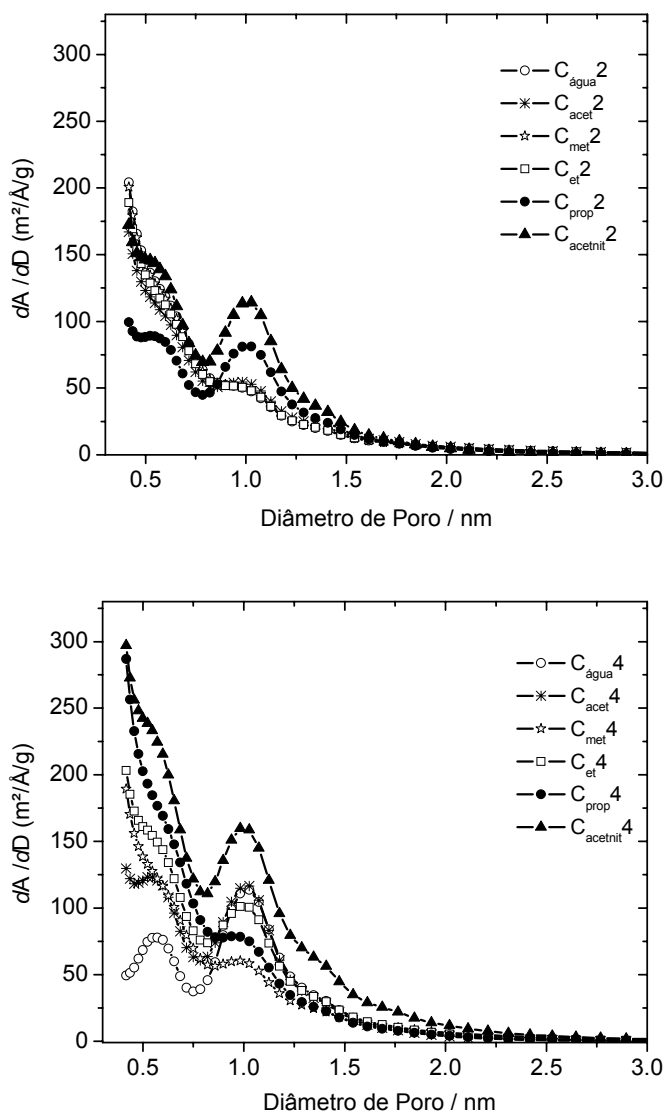


Figura 3. 5. Distribuição de poros pelo método NLDFT para as amostras $C_{\text{solvente}2}$ e $C_{\text{solvente}4}$

Os métodos DFT (Density Functional Theory) baseados na aproximação não local da densidade eletrônica (NLDFT – Non Local Density Functional Theory) são usualmente considerados como uma ferramenta adequada ao cálculo de distribuições de poros em materiais micro e mesoporosos,²² principalmente devido

aos recentes avanços na modelagem molecular de fenômenos de adsorção por meio de simulações de Monte Carlo e métodos derivados da DFT, que levam a uma melhor compreensão da interação entre espécies adsorvidas e carvões porosos.²³

A distribuição de poros pelo método DFT, ou simplesmente DTP-DFT, mostra que tanto os carvões ativados por 2 horas quanto os ativados por 4 horas apresentam poros menores que 2 nanômetros, o que os caracteriza como materiais microporosos.

3.3.1.1. Caracterização dos carvões obtidos por Calorimetria de Imersão

A Tabela 3. 6 e a Tabela 3. 7 mostram as entalpias de imersão obtidas para os carvões ativados obtidos a partir de xerogéis preparados segundo a variação do solvente de lavagem destes géis. Foram escolhidas como moléculas-sonda o benzeno (0,37 nm), cicloexano (0,48 nm), 2,2-dimetilbutano (0,56 nm) e α -pineno (0,70 nm), com o objetivo de caracterizar estes carvões como materiais na faixa de diâmetros de poros abaixo de 0,80 nm.

Tabela 3. 6. Entalpias de Imersão, (mJmg⁻¹), a 30°C para as amostras C_{solvente}2

Amostra	Área BET /m ² g ⁻¹	ΔH_{imm} / mJmg ⁻¹			
		C ₆ H ₆	C ₆ H ₁₂	2,2-DMB	α -pineno
C _{acet} 2	972	129,5	53,9	52,0	15,1
C _{água} 2	980	151,7	96,2	75,9	60,6
C _{met} 2	960	130,4	43,4	46,0	1,60
C _{et} 2	987	156,6	107,7	94,9	94,8
C _{prop} 2	913	140,3	99,4	78,3	60,3
C _{acetnit} 2	1055	155,8	80,8	72,8	66,6

Tabela 3. 7. Entalpias de imersão, (mJmg⁻¹), a 30°C para as amostras C_{solvente}4

Amostra	Área BET /m ² g ⁻¹	ΔH_{imm} / mJmg ⁻¹			
		C ₆ H ₆	C ₆ H ₁₂	2,2-DMB	α -pineno
C _{acet} 4	1020	151,8	134,0	119,7	74,86
C _{água} 4	1143	155,6	126,1	98,72	78,79
C _{met} 4	1075	139,3	105,8	98,44	68,78
C _{et} 4	1275	171,0	161,5	140,3	105,8
C _{prop} 4	1206	144,9	124,0	109,7	84,42
C _{acetnit} 4	2100	249,2	193,9	174,8	159,1

Pode-se observar que os valores de ΔH_{imm} para um mesmo carvão são

distintos para as diferentes moléculas-sonda utilizadas. O ΔH_{imm} aumenta no sentido:



O mesmo comportamento é observado para os valores de área superficial acessível, AA , obtidas a partir dos valores de ΔH_{imm} (Tabela 3. 8 e Tabela 3. 9).



Tabela 3. 8. Área superficial acessível, área superficial BET e bo para as amostras $C_{solvente2}$

Amostra	BET /m ² g ⁻¹	bo /%	Área Acessível à molécula-sonda /m ² g ⁻¹			
			C ₆ H ₆	C ₆ H ₁₂	2,2-DMB	α -pineno
C _{acet2}	972	16	1136	472	456	132
C _{água2}	980	17	1330	843	666	531
C _{met2}	960	15	1144	381	403	14.7
C _{et2}	987	19	1374	945	832	832
C _{prop2}	913	11	1230	872	687	529
C _{acetnit2}	1055	24	1366	708	638	584

A quantidade de moléculas adsorvidas é o fator preponderante no cálculo do ΔH_{imm} e da área superficial. Sendo assim, quanto menor a molécula, maior a quantidade de moléculas adsorvida e conseqüentemente maior o ΔH_{imm} e a área superficial acessível àquela molécula.

A Tabela 3. 8 mostra os valores de AA para os carvões ativados por 2 horas. Para a menor molécula-sonda, o benzeno, foi obtido um valor próximo a 1200 m²g⁻¹, enquanto que para moléculas com diâmetro intermediário, como o cicloexano e 2,2-dimetilbutano, os valores estão entre 400 e 700 m²g⁻¹. Os valores obtidos para o α -pineno, que possui o maior diâmetro, foram inferiores a todas as outras moléculas.

A Figura 3. 6 mostra a AA para cada carvão produzido em função do diâmetro da molécula-sonda utilizada, ou seja, a distribuição de tamanho de poros em função da área obtida via calorimetria de imersão, para os carvões ativados por 2 horas.

Observa-se que a distribuição de poros das amostras C_{água2} e C_{met2} são

bastante similares. Estes carvões mostraram um forte efeito de peneira molecular. Moléculas com diâmetro acima de 0,70 nm não são adsorvidas por estes materiais, enquanto moléculas menores, como o benzeno, são fortemente adsorvidas. De fato, para estes materiais a AA ao benzeno é superior a $1100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

Por outro lado, os carvões obtidos com os outros solventes mostraram áreas maiores, porem com uma menor seletividade em função do diâmetro das moléculas. Isto mostra que estes materiais possuem poros maiores quando comparados às amostras $C_{\text{agua}2}$ e $C_{\text{met}2}$. De forma geral, pode-se dizer que o diâmetro dos poros destas amostras ativados por 2 horas é inferior a 0,70 nm.

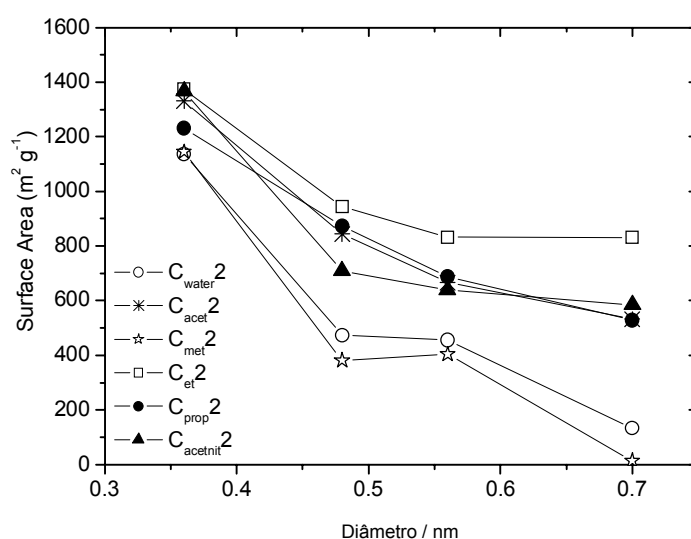


Figura 3. 6. Área superficial acessível (AA) para as amostras $C_{\text{solvente}2}$ em função do diâmetro das moléculas-sonda usadas

A Tabela 3. 9 mostra os valores de AA para os carvões ativados por 4 horas. Assim como àqueles ativados por 2 horas, para uma dada amostra, a AA diminui à medida que o tamanho da molécula-sonda aumenta, mas para estes materiais, tratados por 4 horas, a diminuição é menos intensa. Tome-se como exemplo as amostras C_{met} e C_{acet} . A área acessível ao \square -pineno às amostras $C_{\text{solvente}2}$ é aproximadamente 95% menor do que aquelas obtidas em relação ao benzeno. Mas, em relação as amostras $C_{\text{met}4}$ e $C_{\text{acet}4}$ esta diferença é inferior a 50%. A distribuição de poros destes materiais consta da Figura 3. 7.

Tabela 3. 9. Área superficial acessível, área superficial BET e *bo* para as amostras $C_{\text{solvente}4}$

Amostra	BET /m ² g ⁻¹	<i>bo</i> /%	Área Acessível à molécula-sonda /m ² g ⁻¹			
			C ₆ H ₆	C ₆ H ₁₂	2,2-DMB	α-pineno
$C_{\text{acet}4}$	1020	39	1331	1175	1050	656
$C_{\text{água}4}$	1143	36	1365	1106	866	691
$C_{\text{met}4}$	1075	28	1222	928	863	603
$C_{\text{et}4}$	1275	31	1500	1417	1231	928
$C_{\text{prop}4}$	1206	26	1271	1088	962	740
$C_{\text{acetnit}4}$	2100	60	2185	1701	1533	1396

Observa-se também que os valores de AA das amostras $C_{\text{solvente}4}$ são superiores àqueles obtidos para as amostras ativados por 2 horas e de uma maneira mais intensa para as amostras C_{acetnit} , onde a amostra ativada por 4 horas possui AA relativa ao benzeno de quase o dobro daquela obtida para a amostra ativada por 2 horas.

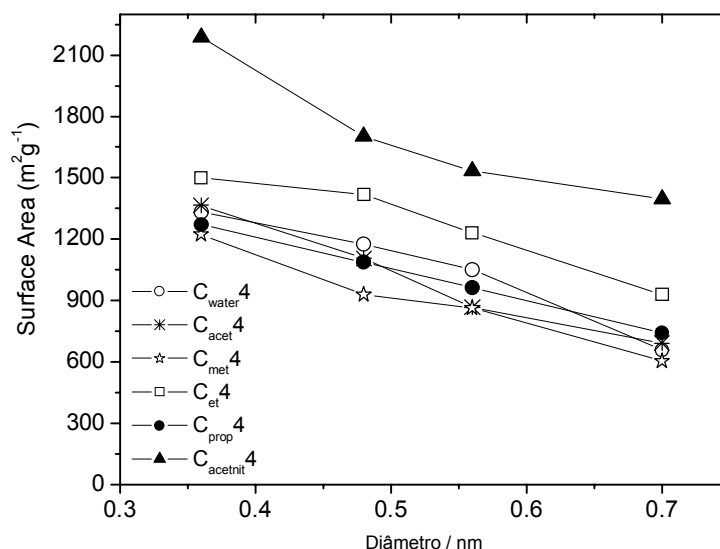


Figura 3. 7. Área superficial acessível (AA) para as amostras $C_{\text{solvente}4}$ em função do diâmetro das moléculas-sonda usadas

As amostras ativadas por 4 horas têm um *bo* maior quando comparadas àquelas ativadas por 2 horas. A quantidade de carbono consumida nesta reação é chamada de *burn-off* (*bo*). Assim, um *bo* de 50% significa que 50% do carbono original foi consumido, ou “queimado”, durante a reação com o CO₂.

Como o bo indica um consumo de material, quanto maior o seu valor maior será o desenvolvimento da estrutura porosa do carvão o que leva, necessariamente, a um aumento tanto do número de poros quanto do diâmetro médio deles. Poros mais abertos possibilitam o acesso, ao mesmo tempo, de um número maior de moléculas e de moléculas com diâmetros mais elevados, aumentando assim a AA àquela molécula.

Como já foi mencionado, nesta técnica a ΔH_{imm} é simplesmente proporcional a área acessível a molécula-sonda. Desta forma um aumento no bo leva a um aumento na área superficial acessível a uma determinada molécula. Duas observações estão de acordo com a explicação acima:

- i) os valores de AA quando se utilizou o α -pineno é de pelo menos $600 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ em todas as amostras C_{solvente} , quando para as amostras ativadas por 2 horas estes valores eram bem inferiores, e em alguns casos próximos de zero;
- ii) a AA a todas as moléculas é maior nas amostras ativadas por 4 horas do que nos seus correspondentes ativados por 2 horas.

3.3.2. Comparação entre as distribuições de poros obtidas por calorimetria de imersão e por adsorção de nitrogênio

Um aspecto interessante a ser abordado é a comparação da distribuição de poros (DTP) obtida por calorimetria de imersão e adsorção de nitrogênio.

Estas duas técnicas partem de um princípio em comum, que é a interação de uma molécula com a superfície dos carvões ativados. A distribuição de poros via adsorção de nitrogênio advém de uma derivação matemática mais complexa, seja através do modelo BJH ou NLDFIT, o que implica em algumas limitações técnicas e matemáticas, além de considerações teóricas inerentes ao modelo adotado. Já na calorimetria de imersão, a distribuição é feita diretamente a partir dos valores de calor obtidos, sem a necessidade de aplicação de modelos matemáticos, ainda que existam algumas considerações que devem ser observadas em relação a este método.

As Figura 3. 8 e a Figura 3. 9 mostram a comparação entre as DTP obtidas a partir das técnicas de calorimetria de imersão e adsorção de nitrogênio.

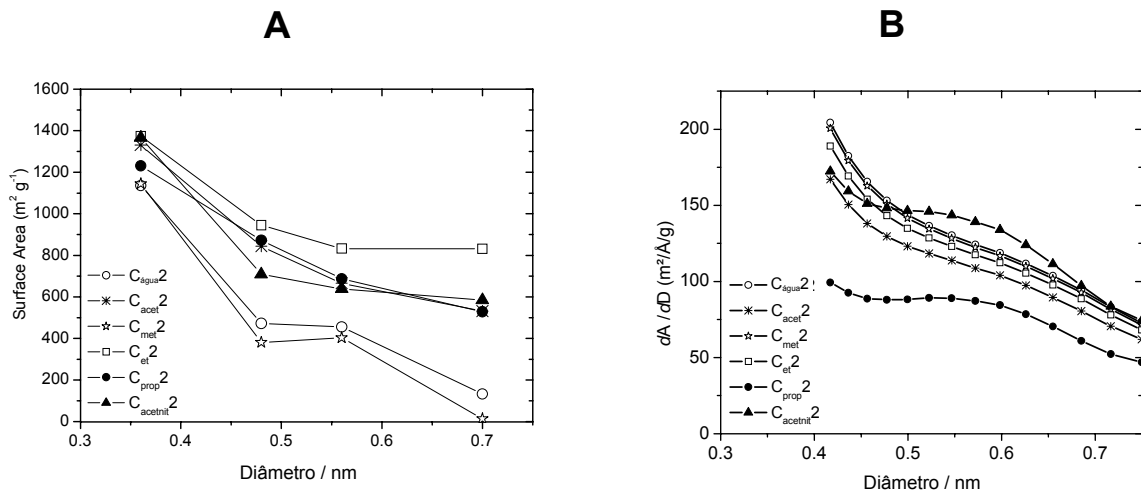


Figura 3. 8. Distribuição de tamanho de poros obtida via adsorção de nitrogênio (A) e via calorimetria de imersão (B) para as amostras C_{solvente2}.

Observa-se que as duas distribuições de tamanho de poros indicam que os materiais possuem poros menores que 1 nm, tendendo a poros com diâmetros próximos a 0,40 nm. No entanto observa-se algumas discrepâncias importantes entre os dois métodos para algumas amostras. Por exemplo, as amostras C_{agua2} e C_{met2}, que por calorimetria de imersão, não possuem poros maiores que 0,70 nm, pela adsorção de N₂ mostram ainda um importante volume de poros. Outro ponto importante é que existe uma diferença na ordem de porosidade obtida pela calorimetria e pela adsorção de nitrogênio.

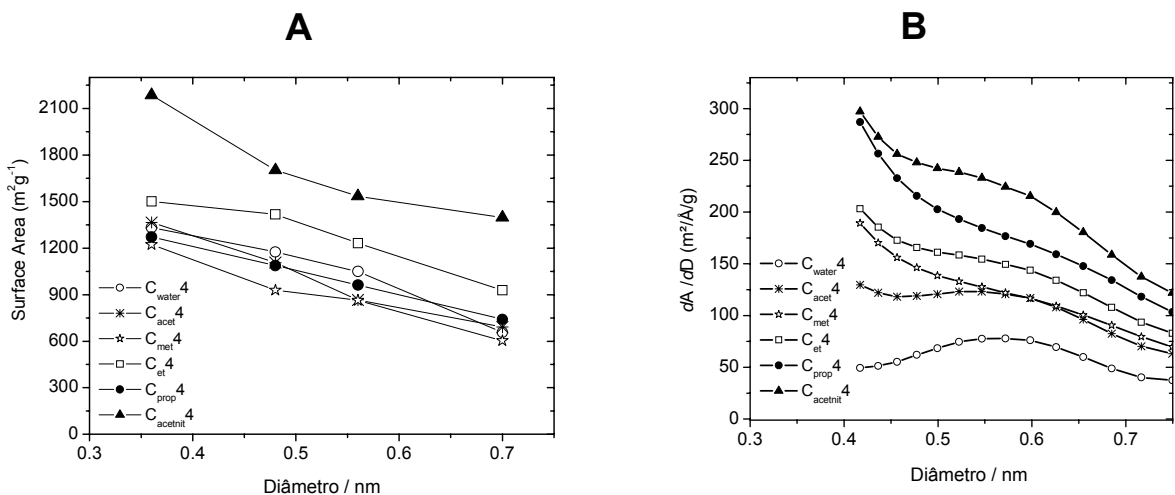


Figura 3. 9. Distribuição de tamanho de poros obtida via adsorção de nitrogênio (A) e via calorimetria de imersão (B) para as amostras C_{solvente4}.

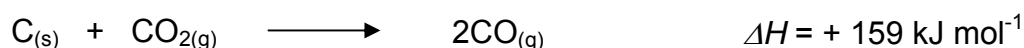
No entanto, para as amostras C_{solvente2} (Figura 3. 8), as curvas de

distribuição de poros, por ambas as técnicas, possuem um comportamento similar. Esta similaridade é ainda mais interessante quando se leva em conta que na calorimetria de imersão, a ΔH_{imm} é simplesmente proporcional à área superficial acessível a uma determinada molécula-sonda, independente do tamanho ou forma do poro analisado.¹⁹ Já o modelo NLDFT assume um modelo de poro no formato de fenda.²³

Já para as amostras $C_{solvente4}$ (Figura 3. 9) não foi verificada a mesma semelhança daquela verificada para as amostra ativadas por 2 horas.

3.3.3. Efeito do *burn-off* na area superficial

A ativação dos carvões produzidos neste trabalho foi realizada através da reação com o CO_2 , a partir da reação geral abaixo:



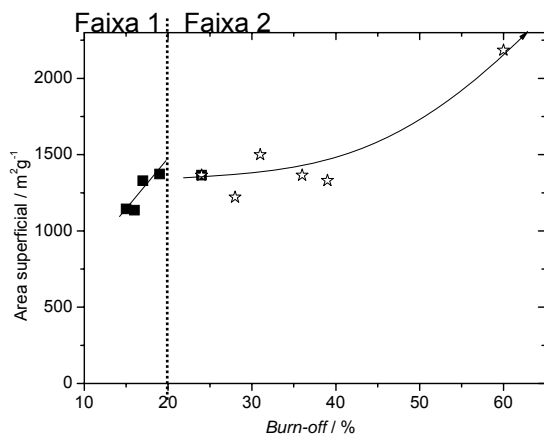
Durante a ativação é que ocorre a formação e desenvolvimento da estrutura porosa de um carvão ativado. Portanto, o *bo* tem um papel importante na definição da estrutura porosa de um carvão ativado, como por exemplo o diâmetro e o volume dos poros.

Nesta parte do trabalho será investigado o efeito do *bo* na área superficial obtida para as amostras $C_{solvente2}$ e $C_{solvente4}$, tanto pela calorimetria de imersão, quanto pela adsorção de nitrogênio. Os valores de *bo* constam das Tabela 3. 8 (página 40) e Tabela 3. 9 (página 42).

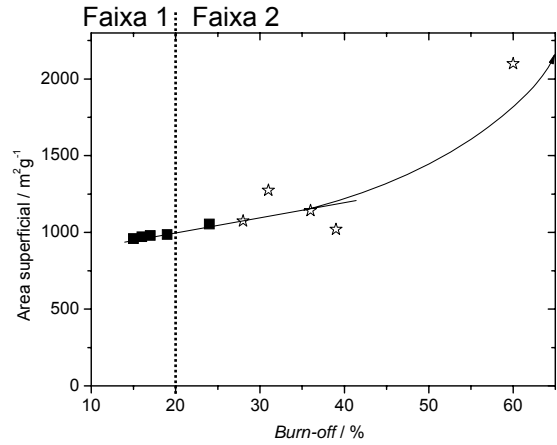
A Figura 3. 10 mostra a variação da área superficial em função do valor de *bo*, segundo a molécula usada na análise, para todas as moléculas usadas.

Numa primeira análise dos gráficos, é possível notar que a evolução da área superficial depende das dimensões das moléculas usadas na análise. Para o benzeno e principalmente para o cicloexano, 2,2-dimetilbutano e o α -pineno existem duas tendências distintas em relação à evolução da área, que foram divididas em duas faixas:

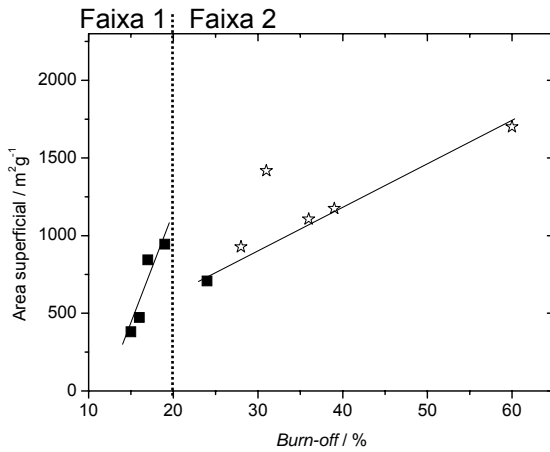
- i) Faixa 1 → para valores abaixo de *bo* 20% ;
- ii) Faixa 2 → para valores superiores a *bo* de 20%.



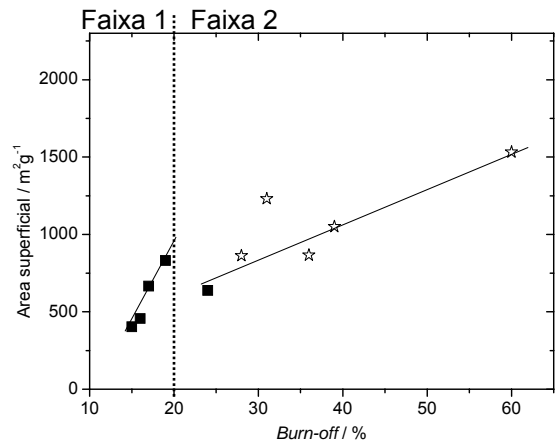
Benzeno



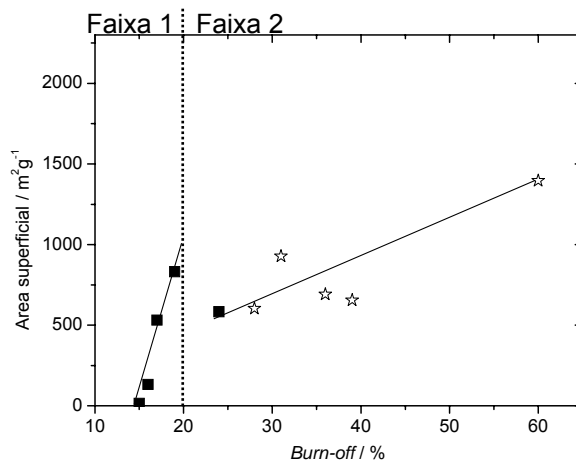
Nitrogênio



cicloexano



2,2-dimetilbutano



α-pineno

Figura 3. 10. Gráficos da evolução da área superficial em função dos valores de *burn-off* para cada molécula usada sonda

Faixa 1 → Abaixo 20%

Para a Faixa 1 observa-se uma tendência linear mostrando o efeito da variação no *bo* na área superficial (Figura 3. 11).

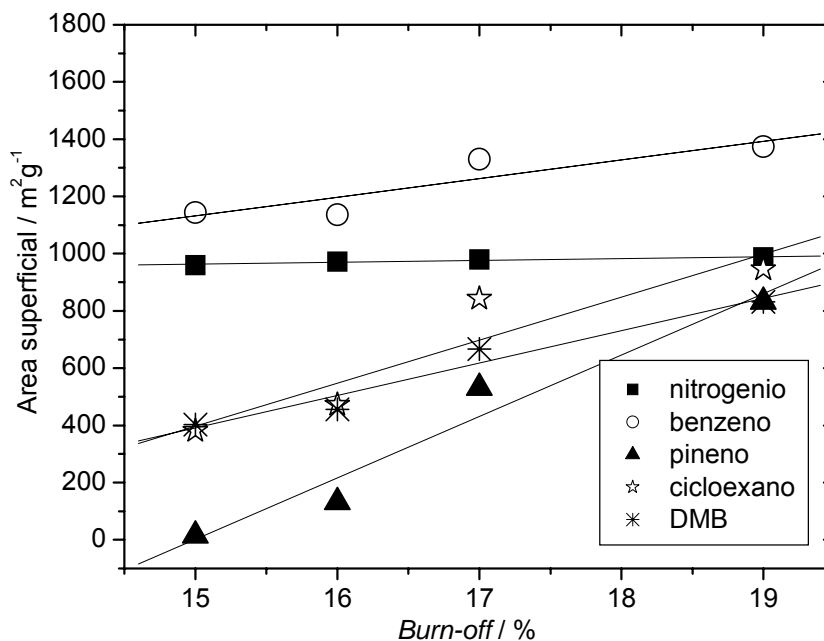


Figura 3. 11. Valores de área superficial em função do *bo* e as respectivas curvas de tendência para todas as moléculas usadas como sonda para *bo* < 20%

Observa-se que um aumento de *bo* de 15% para 19% não afeta de maneira significativa a área superficial em relação ao nitrogênio. Já para o benzeno observa-se que um pequeno aumento nos valores de *bo* causa um aumento na área superficial, mas não muito pronunciado.

Por outro lado, para o cicloexano, 2,2-dimetilbutano e α -pineno um pequeno no *bo* causa um forte incremento na área superficial.

Os coeficientes lineares constantes da Tabela 3. 10 permitem uma melhor visualização do efeito do *bo* na área superficial.

Tabela 3. 10. Inclinação da reta de tendência para a evolução da área superficial em função de valores de bo , para valores de $bo < 20\%$

Molécula	Inclinação da reta / $m^2g^{-1}/\%$	Diâmetro da molécula /nm
α -pineno	187	0,70
Cicloexano	141	0,48
2,2,-dimetilbutano	100	0,56
Benzeno	46	0,36
Nitrogênio	6	0,37

Estes dados indicam que um bo de até 15% gera a maior parte dos poros próximos a 0,36-0,37 nm, poros estes que somente o benzeno e o nitrogênio têm acesso. Para valores de bo entre 15-20% os poros gerados são maiores, que permitem a entrada de moléculas como as do α -pineno (0,70 nm).

Faixa 2 → Acima 20%

Para a faixa 2 a tendência existente mostra que um aumento no bo também causa um aumento na área superficial, porém com uma intensidade muito menor que aqueles observados para a faixa 1 (Figura 3. 12). Estes resultados indicam que o efeito do bo na faixa 1 é mais importante para a geração de poros com diâmetro próximo a 0,36 nm e que para valores de bo maiores que 20% na há a formação significativa de poros destes poros, havendo também o aumento o diâmetro daqueles já existentes.

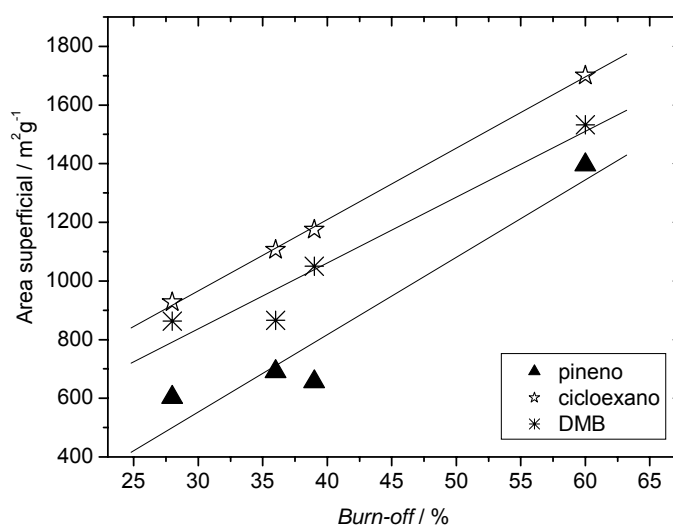


Figura 3. 12. Valores de área superficial em função do bo e as respectivas curvas de tendência para o α -pineno, cicloexano e 2,2-dimetilbutano

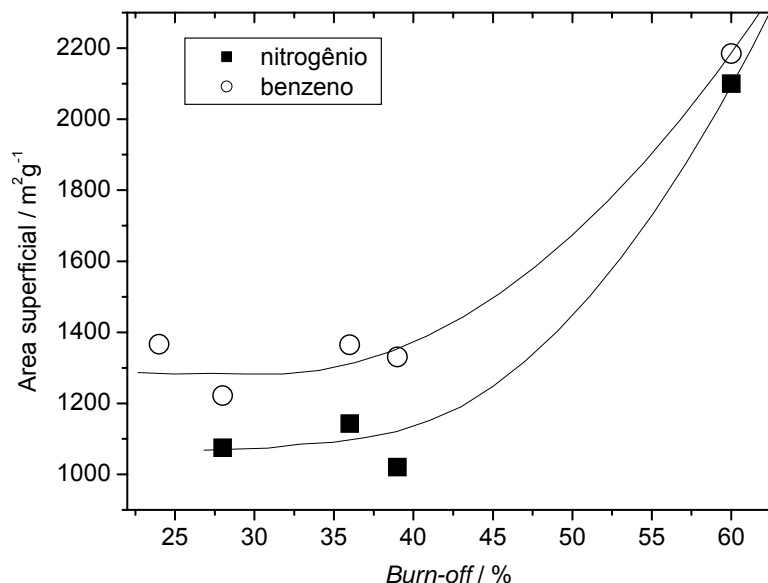


Figura 3. 13. Valores de área superficial em função do *bo* e as respectivas curvas de tendência para todas as moléculas usadas como sonda para *bo* > 20%

Já para o nitrogênio e para o benzeno, foi verificado novamente na faixa 2 que o *bo* não afeta significativamente a área superficial. A Figura 3. 13 mostra esta relação.

3.4. Conclusões

Foram produzidos neste trabalho xerogéis a partir da reação entre resorcinol e formaldeído e também foram produzidos carvões ativados a partir destes xerogéis.

Todos os materiais obtidos são microporosos. Foi verificado um comportamento anormal da amostra C_{acetnit} em todos os parâmetros estudados, mas infelizmente nada foi descoberto que justificasse este comportamento. De uma maneira geral as amostras ativadas por 4 horas apresentaram maiores área BET e volume total de poros.

A análise com a calorimetria de imersão permitiu o estabelecimento de distribuição de poros para todos os materiais analisados especificamente na região entre 0,36 e 0,70 nanômetros. Foi possível notar que os valores de ΔH_{imm} à medida em que aumenta o grau de ativação, ainda que uma comparação mais ampla entre as amostras obtidas seja inviável se tratar de series distintas de materiais. Além disso,

foi possível verificar que os carvões C_{met2} e C_{agua2} podem ser utilizados como peneira molecular para compostos com dimensões próximas a 0,7 nm.

Apesar de ser usada por diversos autores para a caracterização de materiais carbonáceos, ainda existe alguma dúvida em relação à validade da calorimetria de imersão como um método para a determinação da estrutura porosa de carvões ativados. Entretanto, os resultados aqui obtidos, em comparação com os dados de DTP advindos da isoterma de nitrogênio, mostram que a calorimetria de imersão é um método viável para efetuar a distribuição de poros de um carvão ativado, principalmente na faixa de diâmetros de poros inferior a 0,80 nm.

A evolução da área superficial em função do *burn-off* mostrou que para o intervalo de *bo* menor que 20% existe uma clara e forte influência deste parâmetro no aumento da área superficial. No intervalo entre 20 e 40% não há muita clareza na influenciado *bo* na área superficial e para valores acima de 60% foi possível notar que o *bo* exerce uma clara influência no aumento da área superficial, principalmente para as moléculas com menor diâmetro.

3.5. Referências

1. Pekala, R.W. **Journal of Materials Science** v.24, p.3221. 1989.
2. Job, N.; Pirard, R.; Marien, J.; Pirard, J.P. **Carbon** v.42, n.3, p.619, 2004.
3. Job, N.; Pirard, R.; Marien, J.; Pirard, J.P. **Carbon** v.42, n.15, p.3217. 2004.
4. Job, N.; They, A.; Pirard, R.; Marien, J.; Kocon, L.; Rouzaud, J.N.; Beguin, F. Pirard, J.P. **Carbon** v.43, n.12, p.2481, 2005.
5. Lin, C.; Ritter, J.A. **Carbon** v.35, n.9, p.1271, 1997.
6. Lin, Y.P.; Lin, H.P.; Chen, D.W. ; Liu, H.Y.; Teng, H. e Tang, C.-Y. **Materials Chemistry and Physics** v.90, n.2-3, p.339, 2005.
7. Al-Muhtaseb, S.A.; Ritter, J.A. **Advanced Materials** v.15, n.2, p.101, 2003.
8. Matos, I.; Fernandes, S.; Guerreiro, L.; Barata, S.; Ramos, A.M.; Vital, J.; Fonseca, I.M. **Microporous and Mesoporous Materials** v.92, p.38, 2006.
9. Lee, K.T. e Oh, S.M. **Chemical Communications** v.22, p.2722, 2002.
10. Scherer, G.W. **Journal of the American Ceramical Society** v.73, n.1, p.3, 1990.
11. Yamamoto, T.; Nishimura, T.; Suzuki, T.; Tamon, H. **Drying Technology** v.19, n.7, p.1319, 2001.
12. Oliveira, E.C.D.; Pires, C.T.G.V.M.T.; Pastore, H.O. **Journal of Brazilian**

- Chemical Society** v.17, n.1, p.16, 2006.
13. Moreira, R.F.P.M.; José, H.J.; Rodrigues, A.E. **Carbon** v.39, p.2269, 2001.
 14. Weia, W.; Hua, H.; Youa, L.; Chen, G. **Carbon** v.40, p.445, 2002.
 15. Zhang, X., Hu, H., Zhu, Y. e Zhu, S. **Separation and Purification Technology** v.52, p.261, 2006.
 16. Rodriguez-Reinoso, F. e Marsh, H. *Activated Carbon*, Elsevier, Amsterdam. 2006. 554 p.
 17. Everett, D.H.; Koopal, L.K. **Pure and Applied Chemistry** v.31, n.4, p.579, 1972.
 18. Silvestre-Albero, J.; Gomez De Salazar, C.; Sepulveda-Escribano, A.; Rodriguez-Reinoso, F. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects** v.187-188, p.151, 2001.
 19. Denoyel, R.; Fernandez-Colinas, J.; Grillet, Y.; Rouquerol, J. **Langmuir** v.9, n.2, Feb, p.515, 1993.
 20. Salazar, C.G.; Sepulveda-Escribano, A.; Rodriguez-Reinoso, F. **Studies in Surface Science and Catalysis** v.128, p.303, 2000.
 21. Gonzalez, M.T.; Sepulveda-Escribano, A.; Molina-Sabio, M.; Rodriguez-Reinoso, F. **Langmuir** v.11, n.6, Jun, p.2151, 1995.
 22. Neimark, A.V.; Ravikovitch, P.I.; Grün, M.; Schüth, F.; Unger, K.K. **Journal of Colloid and Interface Science** v.207, p.159, 1998.
 23. Ravikovitch, P.I.; Vishnyakov, A.; Russo, R.; Neimark, A.V. **Langmuir** v.16, n.5, p.2311, 2000.

Capítulo 4

Produção de Carvões Ativados Especiais
na Forma de Briquete: Funcionalização
Superficial e Produção de Mesoporos

Resumo

Neste trabalho foi produzido CA em uma forma especial, os briquetes, utilizando misturas de eucalipto ou álamo carbonizado com casca de arroz e o mosto de uva como ligante. Foi utilizado o método térmico de ativação, com vapor de água. Os briquetes foram funcionalizados com HNO_3 e $\text{H}_2\text{SO}_4\text{SO}_3$ e suas propriedades físicas e químicas estudadas. Os briquetes foram separados em 3 camadas: externa, média e interna, que foram analisadas por adsorção de nitrogênio, termogravimetria, infravermelho, titulação de sítios ácidos e análise elementar de CHN.

Os resultados obtidos mostraram que o processo de ativação para os briquetes de carvão de eucalipto (BEA) ocorre de maneira uniforme, tanto na camada externa quanto nas camadas média e interna. Para os briquetes de carvão ativado de álamo (BAA) a ativação se mostrou mais heterogênea. O número de sítios ácidos e a área BET diminuem da camada externa para interna.

Os BEA's foram tratados com HNO_3 a 120°C e os BAA's tratados com $\text{H}_2\text{SO}_4\text{SO}_3$ a 80°C . A determinação dos sítios ácidos nas camadas mostrou que o HNO_3 atingiu todas as camadas do briquete, sendo a externa a mais oxidada e que o $\text{H}_2\text{SO}_4\text{SO}_3$ não atingiu sequer a camada externa, devido à sua alta viscosidade.

Os BEA foram utilizados em testes de adsorção com o azul de metileno (AM), Cr(III) e o Zn(II). Os briquetes tratados com HNO_3 se mostraram mais eficientes para a adsorção tanto do Cr(III) quanto do AM, se comparados aos briquetes não tratados. Estudos por EDS/MEV mostraram que o Zn(II) se adsorve uniformemente pelo briquete. Também foi estudada a produção controlada de mesoporos nos briquetes, através do controle das variáveis de ativação, como o tempo, o fluxo de agente ativante (H_2O) e a temperatura.

Os estudos das condições de ativação mostraram que a quantidade de vapor de água utilizada é a variável mais efetiva na produção de mesoporos.

4.1. Introdução

Adsorventes são materiais de suma importância na indústria atual, e o carvão ativado tem papel de destaque neste campo. Porém na forma de pó ele sofre forte compactação no leito de adsorção e por isso mostra vários problemas, tais como perda de carga, resistência ao fluxo e difícil manipulação, os quais limitam sua utilização em várias aplicações.

A produção de briquetes com alta área superficial possibilita a utilização do CA em aplicações industriais sem que ocorra perda de carga ou problemas de manipulação. Neste sentido, intensa pesquisa tem sido realizada nos últimos anos para o desenvolvimento de novas formas de carvões ativados que mostrem vantagens sobre o material pulverizado.

4.1.1. Produção dos Briquetes

Segundo o dicionário Aurélio, briquete é uma massa ou tijolo composto de carvão em pó e de um aglutinante e usada como combustível.

Neste trabalho o briquete é uma pastilha de carvão, com cerca de 10 mm de diâmetro e 13 mm de altura, pesando cerca de 1 grama. Após a ativação, esta pastilha tem cerca de 6 mm de diâmetro e 9 mm de altura, com aproximadamente 500 mg.

O processo de produção do briquete envolve a mistura e a prensagem, ou conformação, dos materiais carbonizados. Este processo aumenta consideravelmente a resistência mecânica final do material.¹ Existem apenas alguns trabalhos na literatura descrevendo diversos métodos para a preparação dos briquetes a partir de carvões ativados^{2, 3, 4} e de carvão para uso como combustível^{5, 6}. Trabalhos anteriores discutem a preparação e ativação de briquetes em outras condições.^{1,7}

4.2. Experimental

4.2.1. Carbonização do Eucalipto e da Casca de Arroz

O processo de carbonização foi realizado pelo aquecimento do material, galhos secos de álamo, eucalipto e casca de arroz, a 520°C por 2 horas a uma taxa de 1,4 °Cmin⁻¹ sob atmosfera de nitrogênio. Partiu-se de cerca de 2 kg de matéria seca de cada matéria prima, todas carbonizadas separadamente.

O produto obtido foi moído, peneirado e separado em duas frações. A primeira fração com partículas maiores que 0,85 mm (20 mesh ASTM) e a segunda com granulometria inferior a 0,18 mm (80 mesh ASTM). Os briquetes foram produzidos utilizando-se a fração menor que 0,18 mm.

4.2.2. Produção dos briquetes e ativação térmica

A base para preparar o briquete consiste em uma mistura de carvão de eucalipto (CE) ou álamo (CAL) e carvão de casca de arroz (CCA) numa proporção de 85% CE e 15%CCA. À mistura foi adicionado mosto de uva concentrado (MU), a temperatura ambiente, numa proporção 75% de mistura e 25% de MU. A mistura foi feita manualmente em um gral. O ligante utilizado foi o mosto de uva concentrado fornecido por indústrias vinícolas da região de San Juan, Argentina. O mosto é o líquido liberado após a maceração da uva, sem que haja começado a fermentação. O mosto de uva concentrado é obtido pela desidratação parcial do mosto de uva. Ele possui alta viscosidade e elevado teor de açúcares, cerca de 860gL⁻¹, na sua maioria glucose e frutose.⁸ Possui ainda em sua composição, em pequenas quantidades, potássio, sódio, ferro e fósforo. A alta concentração de carboidratos torna o mosto de uva um muito eficiente para a produção de briquetes.⁶

Para produzir o briquete coloca-se cerca 1 g da mistura final sob uma pressão de 1200 kgcm⁻², por seis minutos, em uma prensa hidráulica (Figura 4. 2).

A ativação foi feita em temperaturas de 880 e 920 °C, por tempos de 105, 180, 270 e 390 minutos e fluxo de 1,7, 3,4 e 5,1 g_{vapor} (g_{briquete}h)⁻¹. Depois da ativação os briquetes foram resfriados em fluxo de nitrogênio.

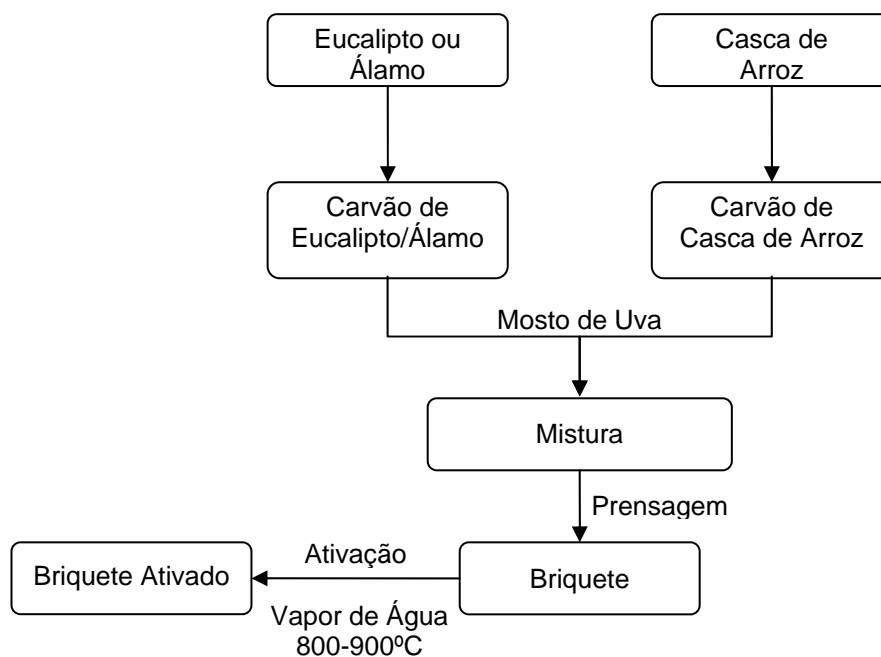


Figura 4. 1. Esquema geral da produção e ativação de um briquete



Figura 4. 2. Prensa utilizada para produção dos briquetes

4.2.3. Índice de Resistência ao Impacto - IRI

Para estudar a resistência física dos briquetes foi determinado o IRI.^{9, 10} O teste consiste deixar o briquete cair de uma altura de 2 metros contra uma superfície plana e resistente, como um bloco de concreto. Deve-se contar quantas vezes o briquete foi lançado (A) até que ele se rompa, e em seguida contar-se o número de

fragmentos produzidos (B). O índice de resistência ao impacto (IRI) é calculado através da seguinte fórmula.

$$\text{IRI} = \frac{A}{B} \times 100$$

4.2.4. Funcionalização do briquetes

Os briquetes foram funcionalizados utilizando-se ácido nítrico concentrado (HNO₃) da Synth e ácido sulfúrico fumegante (H₂SO₄SO₃).

A funcionalização com ácido nítrico concentrado foi feita em refluxo (ca.120°C) com 2, 20 e 100 mL do ácido para cada briquete, por tempos de 15 e 60 minutos. Com o ácido sulfúrico fumegante as funcionalizações foram feitas com 20 mL do ácido a 80°C por tempos de 1, 2 e 4 horas. Após a funcionalização, cada briquete foi lavado com água destilada até que esta atingisse o pH próximo ao neutro.

4.2.5. Determinação dos sítios ácidos

Para a determinação dos sítios ácidos, foram pesados cerca de 25 mg do carvão e ele adicionado 25 mL de NaOH diluído (0,008 molL⁻¹). Essa mistura foi colocada sob agitação, a 25°C, por 30 minutos. A mistura foi filtrada e duas alíquotas de 10 mL foram tituladas com HCl diluído (0,008 molL⁻¹).

A solução de NaOH foi padronizado com biftalato de potássio, seco em estufa por 24 horas a 100°C e resfriado em dessecador. A solução de HCl foi padronizado utilizando-se o NaOH padronizado.

4.2.6. Testes de Adsorção

Foram preparadas soluções de concentrações 10, 20, 50, 100, 200 e 500 mg L⁻¹ de azul de metileno (AM), e 40, 60, 100, 200, 300 e 500mgL⁻¹ de Cr(III).

Os testes de adsorção foram realizados obedecendo-se ao seguinte procedimento: pesaram-se 20 mg do briquete pulverizado, e colocou-se esse material em contato com 20 mL de solução da espécie a ser adsorvida, em diversas

concentrações. O processo de adsorção ocorreu em temperatura ambiente por cerca de 24 horas. Após este tempo, foram recolhidas alíquotas do sobrenadante. Após o teste de adsorção, o EDTA dissódico, com concentração $0,1 \text{ molL}^{-1}$, foi adicionado as soluções de Cr(III), numa proporção de 1:1 em volume.

As curvas de calibração foram feitas com concentrações 10, 20, 50, 100 mgL^{-1} para o AM e 40, 60, 100, 200, 300 mgL^{-1} para o Cr(III) EDTA.

As variações nas concentrações foram acompanhadas através de medidas de absorvância. As leituras relativas ao azul de metileno foram realizadas em um comprimento de onda de 622 nm, as do complexo de Cr(III) com EDTA em 522 nm e as relativas ao dicromato de potássio em 370 nm.

4.2.7. Cinética de adsorção

Os testes de cinética de adsorção obedeceram ao seguinte procedimento: em um béquer de 250 mL foram colocados cerca de 200 mL de solução do adsorvato. Para o teste com carvão em pó foi utilizada uma massa de 150 mg e para os testes com o briquete inteiro uma massa de cerca de 500 mg. Alíquotas de cerca de 5 mL foram retiradas em intervalos de tempo que variaram de 5 a 600 minutos. Nestes testes foram utilizadas soluções de 100 e 150 mg.L^{-1} de AM, 200 mg.L^{-1} de Cr(III)EDTA.

As curvas de calibração foram feitas com concentrações 10, 20, 50, 100 mgL^{-1} para o AM e 40, 60, 100, 200, 300 mgL^{-1} para o Cr(III)EDTA.

As variações nas concentrações foram acompanhadas através de medidas de absorvância. As leituras relativas ao azul de metileno foram realizadas em um comprimento de onda de 622 nm e as do complexo de Cr(III) com EDTA em 522 nm.

4.2.8. EDS/MEV

O briquete utilizado para as medidas de EDS foi colocado em uma solução de 250 mgL^{-1} de Zn(II) por 24 horas. O briquete foi colocado em estufa a 70°C por 24 horas para evaporação da água. O briquete foi então cuidadosamente dividido ao meio.

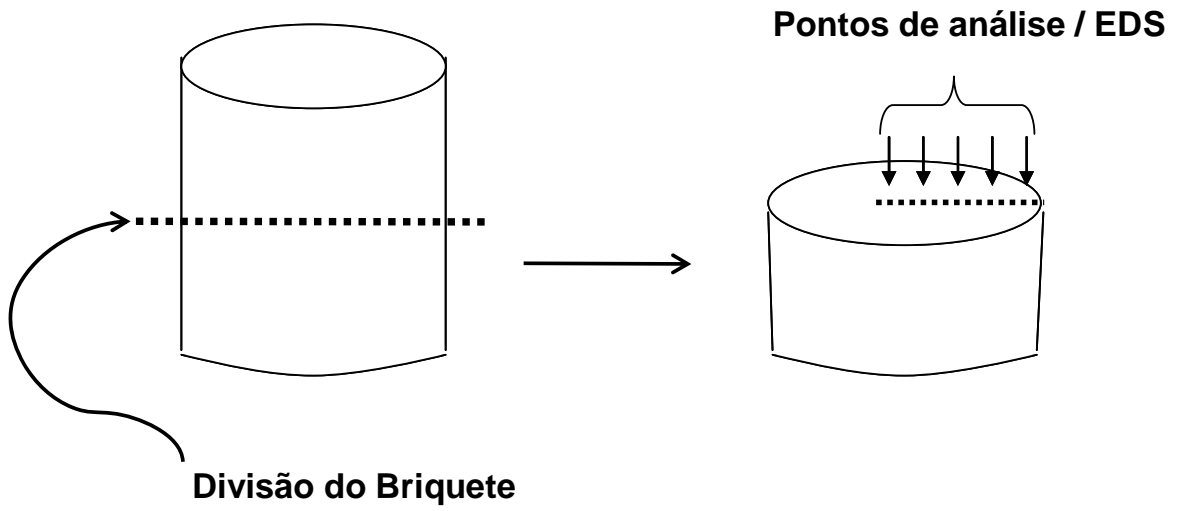


Figura 4. 3. Ilustração da preparação de um briquete para análise EDV/MEV

4.3. Resultados e discussão

4.3.1. Produção e caracterização dos Briquetes

A produção de um briquete envolve diversas etapas, como a carbonização e a ativação dos precursores, além da briquetagem.

Inicialmente o eucalipto, ou álamo, e a casca de arroz são carbonizados, separadamente, em atmosfera de nitrogênio a cerca de 500 °C. Em seguida é feita uma mistura dos carvões de eucalipto e casca de arroz, ou álamo e casca de arroz, com o mosto de uva, que é o ligante. Esta mistura é então prensada em uma prensa hidráulica. O briquete resultante é então ativado termicamente, com vapor de água.

4.3.2. Precursores Utilizados

Foram utilizados para a produção dos briquetes três tipos de precursores vegetais: (i) madeira de eucalipto (ii) madeira de álamo e (iii) casca de arroz.

O eucalipto (*Eucalyptus calmdulensis*) é uma variedade muito comum na região do Cuyo, Centro-Oeste da Argentina, bem como no Brasil e em vários países sul-americanos. O eucalipto é utilizado para o reflorestamento, para produção de papel e a produção de carvão vegetal para a siderurgia. Existem na literatura diversos trabalhos onde o eucalipto^{1, 11} é utilizado como precursor para produção de CA.

Os principais produtos da madeira são a lignina, a hemicelulose e a celulose. A carbonização da lignina é a que apresenta o maior rendimento em carvão, a temperatura elevadas, acima de 600°C. Os rendimentos da carbonização da celulose e hemicelulose se mostram muito baixos a temperaturas acima de 600°C, mostrando a importância de um teor elevado de lignina da madeira para um bom rendimento do processo de carbonização. Existe também uma estreita relação entre o teor de lignina e a densidade da madeira, ou seja, há um aumento do teor de lignina com o aumento da densidade.¹²

A casca de arroz representa cerca de 23% do resíduo gerado no beneficiamento do arroz. Diversos trabalhos^{13, 14, 15} utilizando a casca de arroz como precursor para a produção de CA podem ser encontrados na literatura.

Algumas das características principais do eucalipto e da casca de arroz

utilizados para a produção de briquetes neste trabalho são mostradas na Tabela 4.1.

Tabela 4. 1. Características dos precursores eucalipto e da casca de arroz utilizados para a produção de briquetes

Característica	Eucalipto	Casca de arroz
Teor de cinzas (%)	1	17
Umidade (%)	11	10
Matéria volátil (%)	69	63
Carbono fixo (%)	19	10

Observa-se o alto teor de cinzas produzido pela casca de arroz, que está relacionado com a presença de grandes quantidades de material inorgânico, especialmente sílica.^{16, 17, 18} Observa-se também que o eucalipto possui uma maior quantidade de carbono fixo quando comparado à casca de arroz.

Trabalhos anteriores^{1, 7} mostram que briquetes de CA produzidos a partir do eucalipto possuem, em geral, áreas superficiais consideráveis ($1042 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), mas com baixa resistência mecânica ($\text{IRI} < 50$), o que inviabiliza sua aplicação em processos industriais, já que para aplicações industriais os briquetes devem ter IRI superior a 50.¹⁹ A adição de casca de arroz na formulação mostrou excelentes resultados quanto ao aumento da resistência mecânica ($\text{IRI} > 2000$).²⁰ A alta concentração de sílica presente na casca provavelmente confere ao briquete uma resistência mecânica elevada.^{16,17,18} Briquetes produzidos utilizando somente casca de arroz carbonizada apresentaram baixa área superficial ($194 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) e resistência mecânica ($\text{IRI} < 50$). Briquetes preparados utilizando mosto de uva como ligante apresentaram IRI maior quando comparados com briquetes sem o mosto.⁷

Os briquetes obtidos neste trabalho podem ser vistos nas fotos abaixo (Figura 4. 3).

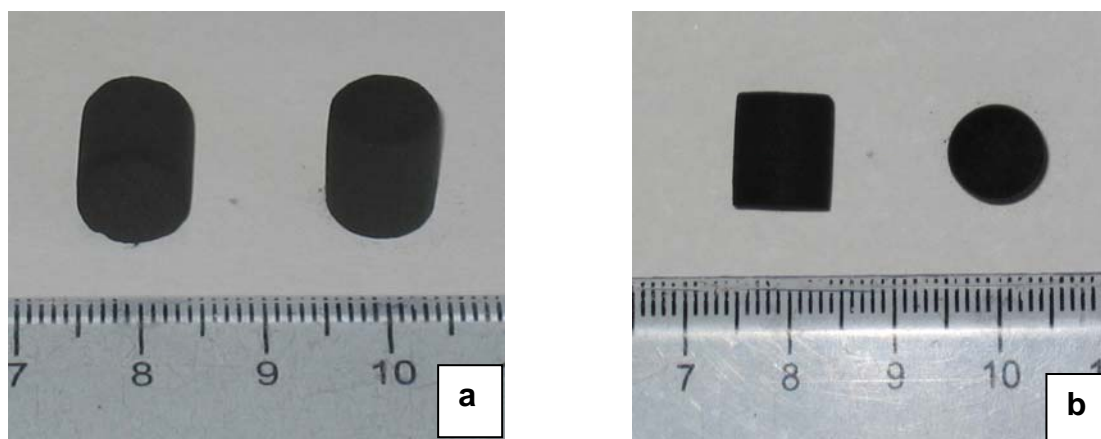


Figura 4. 4. Vista lateral (a) e superior (b) dos briquetes preparados

4.3.3. Ativação e Caracterização dos Briquetes

Neste trabalho foram preparados briquetes em diversas condições de ativação, como consta na Tabela 4. 2.

Tabela 4. 2. Condições de ativação e IRI dos briquetes de Eucalipto, Álamo e Casca de Arroz.

Briquete*	Fluxo $/g_{\text{vapor}} \cdot g_{\text{carvão}}^{-1} h^{-1}$	Temperatura $^{\circ}C$	Tempo /min	IRI
BAA	1,7	880	105	> 1500
BEA1	1,7	880	105	> 1500
BEA 2	1,7	880	180	> 1500
BEA 3	1,7	880	270	> 1500
BEA 4	1,7	880	390	> 1500
BEA 5	3,4	880	105	> 1500
BEA 10	5,1	880	105	> 1500

*BAA = BRIQUETE ATIVADO DE ÁLAMO/CASCA DE ARROZ
BEA = BRIQUETE ATIVADO DE EUCALIPTO/CASCA DE ARROZ

Também foi medido o índice IRI para os briquetes produzidos, valores estes que constam da Tabela 4. 2. Os valores obtidos mostram que todos os briquetes possuem grande resistência mecânica, podendo ser utilizados em aplicações industriais.

Um dos aspectos principais e inovadores deste trabalho é estudar como as condições de ativação e a funcionalização afetam o briquete em distintas camadas,

ou seja, como as características do briquete variam ao longo do seu raio. A ativação em carvões em pó ocorre de maneira homogênea, mas no briquete, devido a limitações difusionais, as moléculas de H₂O podem reagir preferencialmente com as camadas mais externas do briquete, conforme ilustra a Figura 4. 5.

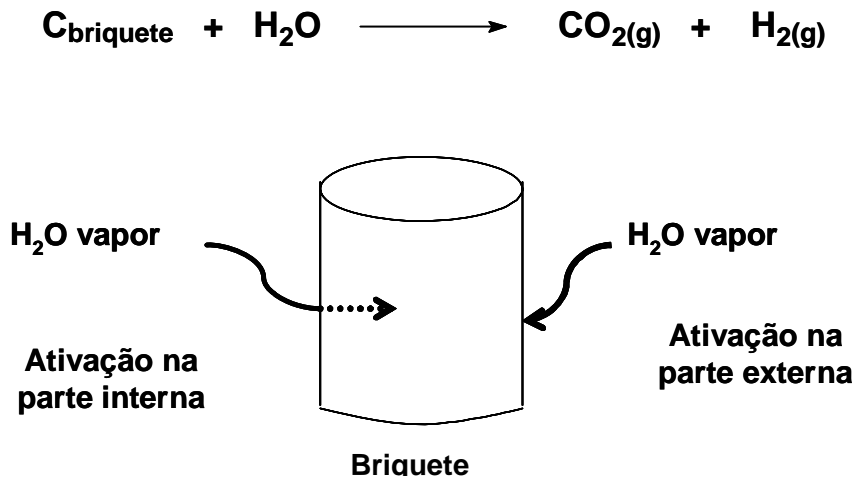


Figura 4. 5. Esquema da ativação em diferentes camadas de um briquete

Para tanto foi feita uma divisão do briquete em três camadas, iguais em massa, conforme mostra a Figura 4. 5: (i) camada externa, (ii) camada média e (iii) camada interna. Cada uma das camadas foi analisada quanto a área superficial BET, microporosa e número de sítios ácidos.

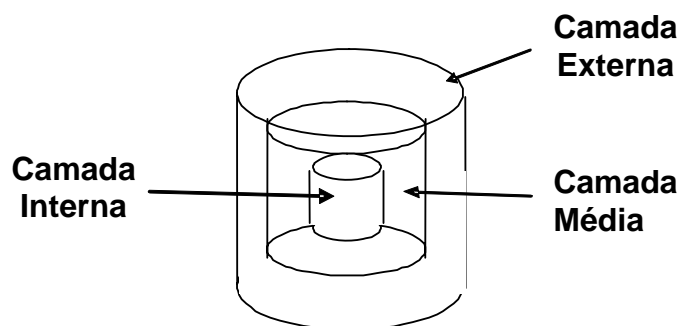


Figura 4. 6. Esquema da divisão de um briquete em camadas

A Tabela 4. 3 mostra os dados referentes ao número de sítios ácidos e área BET das 3 camadas de cada briquete produzido a partir de eucalipto e álamo.

Os sítios ácidos são grupos superficiais, especialmente do tipo —OH e

—COOH, que são produzidos principalmente pela incorporação de oxigênio do agente ativante, vapor de H₂O, durante o processo de ativação (Figura 4. 6.a). Estes sítios foram determinados por titulação do excesso de NaOH.(Figura 4. 6.b), conforme descrito na página 57.

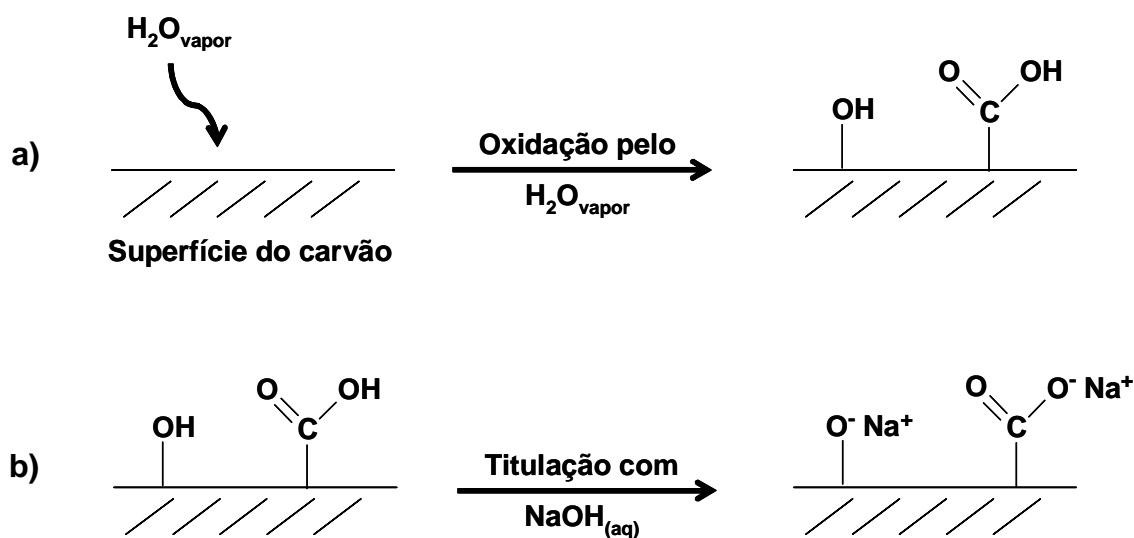


Figura 4. 7. Esquema da (a) produção de sítios ácidos durante a ativação e (b) titulação destes sítios com NaOH_(aq)

A Tabela 4. 3 mostra os dados relativos a área BET e aos sítios ácidos dos briquetes BEA0 e BAA.

Tabela 4. 3. Dados relativos aos sítios ácidos e área superficial BET das camadas dos briquetes produzidos

Briquete*	Camada	Sítios ácidos / mmolg ⁻¹	Área BET / m ² g ⁻¹
BEA	externa	0,72	441
	média	0,72	460
	interna	0,70	468
BAA	externa	2,47	546
	média	2,20	520
	interna	1,30	491

*BAA = BRIQUETE DE ÁLAMO/CASCA DE ARROZ ATIVADO
BEA = BRIQUETE DE EUCALIPTO/CASCA DE ARROZ ATIVADO

Os dados da Tabela 4. 3 mostram que na amostra BEA praticamente não há variação na concentração de sítios ácidos em relação às camadas estudadas. Em relação à área BET também não há variação considerável nos valores nas 3

camadas.

Os briquetes produzidos a partir do carvão de álamo apresentaram área superficial superior àquelas produzidas com carvão de eucalipto. O número de sítios ácidos também foi significativamente superior. Esta diferença é devida provavelmente à natureza do precursor, uma vez que os grupos superficiais, bem como a estrutura porosa de CA, dependem diretamente dos precursores utilizados.

É interessante observar que há uma diminuição tanto da área BET quanto do número de sítios ácidos na medida que se avança ao interior do briquete BAA, fato que não ocorre com o briquete não tratado BEA. Estes resultados sugerem que para o briquete BAA o processo de ativação está sendo mais pronunciado na parte mais externa do briquete.

4.3.4. Funcionalização utilizando o HNO_3 concentrado

Normalmente os CA são utilizados como adsorventes para moléculas orgânicas, porém diversos trabalhos mostram a possibilidade de usá-lo como adsorvente para metais em solução.^{21,22,23} A adsorção de metais depende da presença de grupos polares superficiais, normalmente contendo heteroátomos, principalmente o oxigênio. Estes grupos oferecem a possibilidade da interação do carvão com os cátions em meio aquoso, especialmente pelo processo de troca iônica.

Os CA's naturalmente possuem grupos oxigenados que são formados durante o processo de ativação, pela oxidação com $\text{H}_2\text{O}_{\text{vapor}}$ ou CO_2 . No entanto, a concentração destes grupos oxigenados é normalmente muito baixa. Uma forma de produzir grupos superficiais oxigenados é a utilização de agentes oxidantes como o HNO_3 , H_2O_2 , KMnO_4 , etc.^{24,25,26} Neste trabalho foi utilizado $\text{HNO}_{3\text{conc}}$ para a funcionalização controlada dos CA's na forma de briquete.

A Figura 4. 8 mostra alguns dos grupos que podem ser formados na superfície de um CA. No caso da funcionalização com HNO_3 também há a formação de grupos NO_2 , porém em menor quantidade.

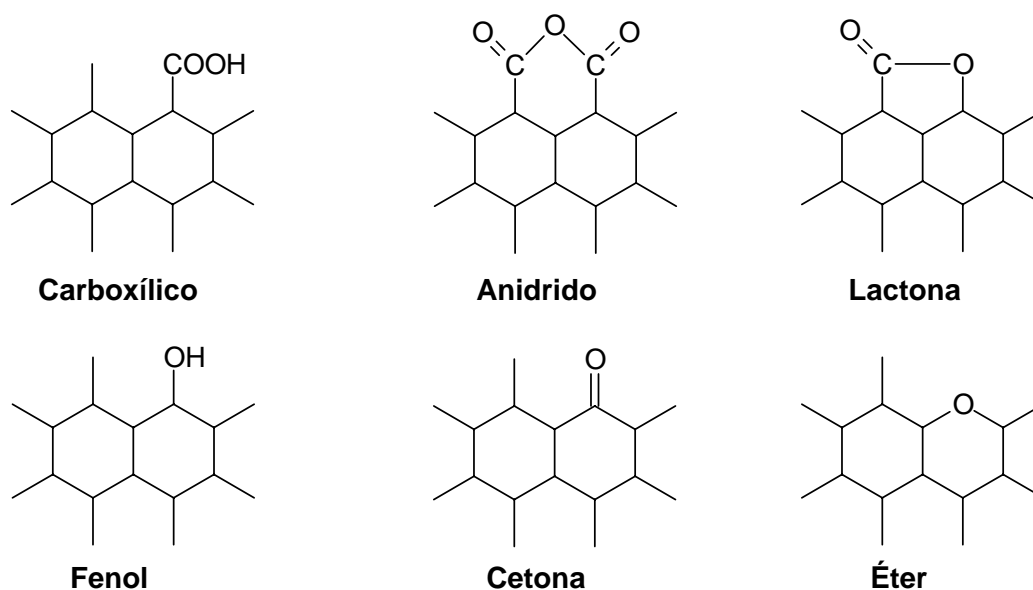


Figura 4. 8. Possíveis estruturas de grupos oxigenados na superfície de um carvão ativado

Desta forma foram realizadas funcionalizações nas condições da Tabela 4.4, variando-se a quantidade de HNO₃ e o tempo de reação a 120°C com HNO₃, utilizando-se apenas os briquetes BEA.

Tabela 4. 4. Condições de funcionalização com HNO₃ para os briquetes utilizados e valores de IRI

Briquete	Agente oxidante	Volume / mL	Temperatura / °C	Tempo / minutos	IRI
BEA	HNO ₃ conc.	2	120	60	150
BEA	HNO ₃ conc.	20	120	60	60
BEA	HNO ₃ conc.	100	120	15	1000
BEA	HNO ₃ conc.	100	120	60	-

4.3.4.1. Efeito nas propriedades mecânicas

Uma das principais propriedades de um briquete é a sua resistência mecânica. Assim, determinou-se o IRI, índice de resistência mecânica.^{8,9}

Os briquetes sem tratamento apresentaram, conforme Tabela 4. 2, IRI's acima de 1500, o que indica que possuem alta resistência ao impacto.

A funcionalização com HNO_3 afetou significativamente esta característica. Pelos dados da Tabela 4. 4, percebe-se que houve uma diminuição drástica nos valores de resistência para os briquetes tratados a 100 mL, chegando, em vários casos, a causar a destruição do briquete. Para os materiais tratados com 2 e 20 mL também foi verificada um forte diminuição do IRI, porém os valores ficaram acima de 50 em ambos os materiais, o que permite que eles sejam utilizados em aplicações industriais.

4.3.4.2. Efeito nos grupos superficiais - Determinação dos Sítios Ácidos

O número de sítios ácidos para as diferentes camadas do briquete foi medido por titulação ácido base, conforme descrito na página 57.

Nesta parte será estudado também, através da determinação dos sítios ácidos, se o HNO_3 se difunde pelo interior do briquete e se há a oxidação nas camadas mais internas (Figura 4. 9). Para este estudo os briquetes BEA foram divididos em 03 camadas, conforme Figura 4. 5.

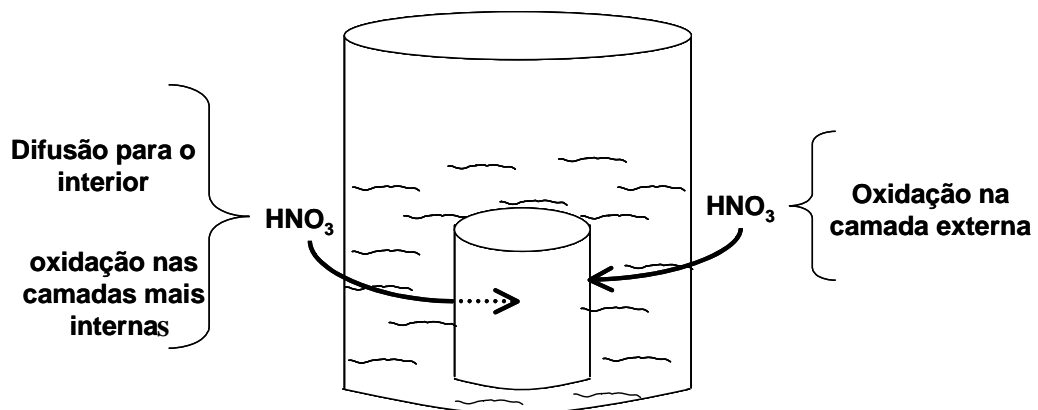


Figura 4. 9. Esquema da ação do HNO_3 na parte interna e externa durante o processo de oxidação

Os resultados obtidos podem ser vistos na Figura 4. 10 e na Tabela 4. 5

Tabela 4. 5. Dados relativos a volume de HNO₃ e número de sítios ácidos das camadas dos briquetes e tempo de funcionalização

Tempo / min	Volume HNO ₃ / mL	Camada	Sítios ácidos / mmol g ⁻¹
Não Funcionalizado	Não Funcionalizado	externa	0,72
		média	0,72
		interna	0,70
15	100	externa	2,21
		média	2,15
		interna	2,02
60	2	externa	2,01
		média	1,89
		interna	1,68
60	20	externa	2,53
		média	2,10
		interna	1,95
60	100	externa	3,93
		média	3,57
		interna	2,89

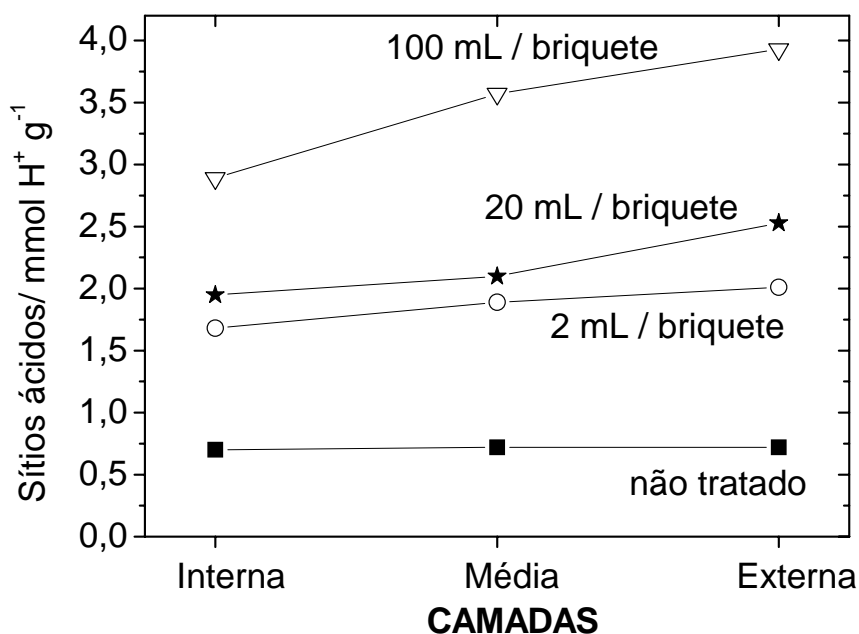


Figura 4. 10. Número de sítios ácidos nas diferentes camadas dos briquetes em diferentes tratamentos com HNO₃ (60min e 120°C)

Para os briquetes tratados com HNO₃ percebe-se um grande aumento no

número de sítios ácidos em relação ao material não tratado.

O briquete não tratado tem cerca de $0,70 \text{ mmolg}^{-1}$ tanto na primeira quanto na segunda ou terceira camadas. O briquete tratado por 60 minutos com 100mL de HNO_3 tem cerca de 3,93, 3,57 e 2,89 mmolg^{-1} de sítios ácidos nas camadas externa, média e interna, respectivamente. Isto mostra que o HNO_3 penetra no interior do briquete, atingindo as camadas mais internas. Porém deve-se notar que há uma diminuição do número de sítios ácidos à medida em que se avança ao interior do briquete. Isto mostra que o ácido não atinge todas as regiões do briquete de maneira homogênea. Isto provavelmente se deve a um problema de difusão, em função da estrutura do material. Por outro lado reações utilizando 2 e 20 mL de HNO_3 mostraram menores diferenças no número de sítios ácidos nas camadas dos briquetes

O estudo relativo à quantidade de sítios ácidos em relação ao volume de HNO_3 mostra que o maior número de sítios ácidos é formado quando se utiliza maior quantidade de ácido. Porém, como dito anteriormente, o uso de 100 mL de ácido nítrico pode levar a destruição do briquete. Desta forma a melhor condição de funcionalização ocorre quando se utiliza 20 mL de ácido nítrico.

Termogravimetria

As diferentes camadas dos briquetes funcionalizados foram analisadas por TG e os resultados são mostrados na Figura 4. 10.

As curvas termogravimétricas mostram uma perda referente à água adsorvida nos materiais, em temperaturas até cerca de 120°C .

Outra característica importante mostrada pela análise térmica é a perda de massa, nos briquetes funcionalizados, de cerca de 20% em intervalos de $120\text{-}400^\circ\text{C}$. Nos briquetes não funcionalizados esta perda não chega a 5%. A perda neste intervalo de temperatura pode ser atribuída à decomposição de grupos carboxílicos em CO_2 . Como há um aumento desta perda, conclui-se que houve a formação de grupos oxigenados na superfície no CA.

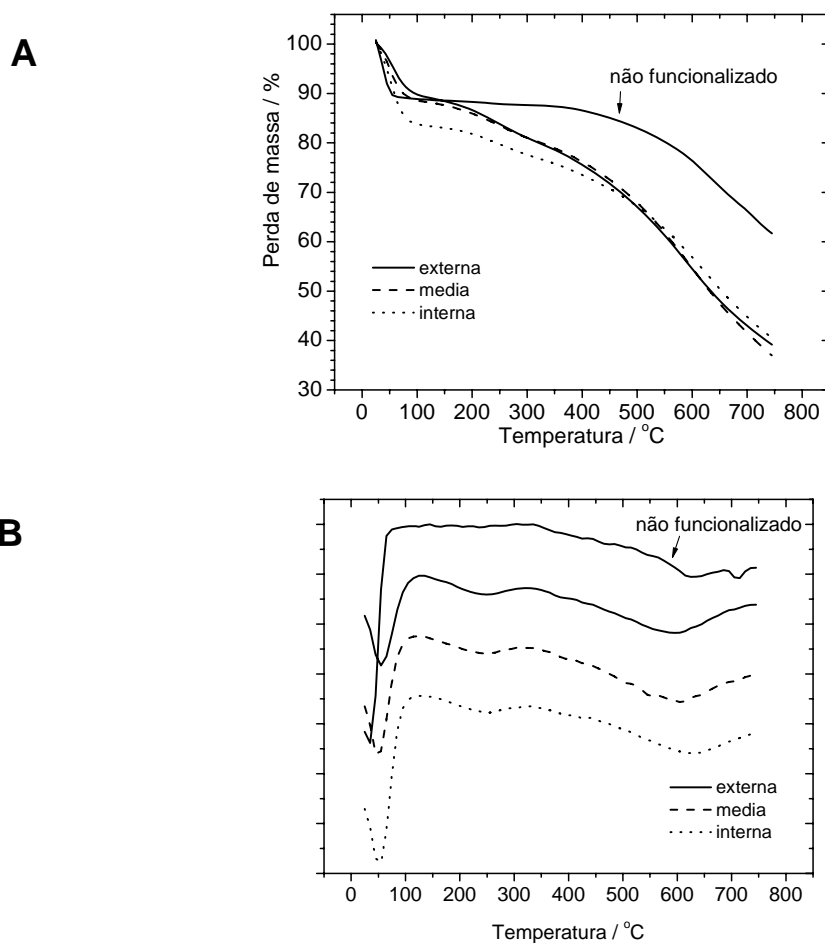


Figura 4. 11. Curvas (A)TG e (B)DTG referentes a camadas do briquete BEA funcionalizado e não funcionalizado (60min, 120°C)

Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Foram obtidos espectros de absorção para as camadas mais externas e internas dos briquetes funcionalizados e não funcionalizados. Uma comparação entre estes espectros pode mostrar o aparecimento ou intensificação de bandas relativas a grupos oxigenados.

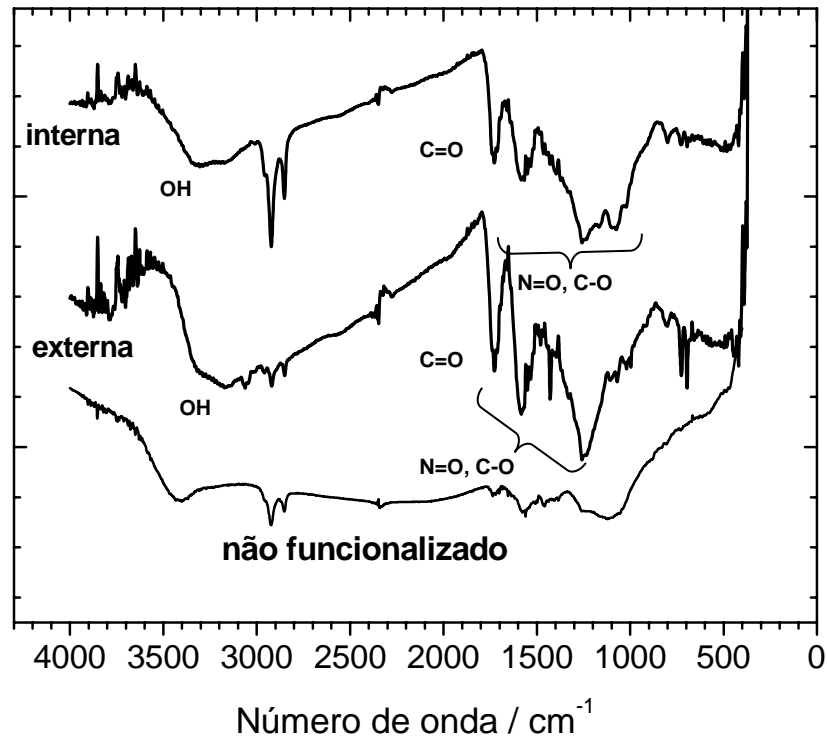


Figura 4. 12. Espectro Absorção na região do Infravermelho para a camada externa e interna dos briquetes tratados e não tratados com HNO_3 (20 mL, 60 minutos, 120°C)

A Figura 4.12 mostra uma comparação entre as camadas de um briquete tratado com HNO_3 e um não tratado.

O briquete tratado com HNO_3 mostra uma banda média em ca. 1720 cm^{-1} atribuída ao estiramento da ligação $\text{C}=\text{O}$ de grupos carboxílicos, um conjunto de bandas fracas no intervalo $1600\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ atribuída a grupos oxigenados, como estiramento de grupos $\text{C}-\text{O}$, pertencente a grupos lactônicos e carboxílicos, altamente conjugados e ao estiramento do $\text{N}-\text{O}$ do grupo NO_2 .²⁴ Durante o tratamento com HNO_3 há a formação destes grupos.

Os sinais descritos acima ocorrem da mesma forma nos espectros relativos às camadas mais internas dos briquetes tratados e não tratado (Figura 4. 11).

Os dados obtidos pela espectroscopia de absorção na região do infravermelho indicam que houve a formação de grupos oxigenados na superfície dos CA's analisados.

Efeitos na área superficial

Os briquetes não tratados apresentam uma pequena variação nos valores de área BET em cada uma das camadas (Tabela 4. 6). Os dados de área BET dos briquetes oxidados sugere que o tratamento com 2 e 20 mL de HNO₃ não estão alterando significativamente as áreas superficiais do material. Por outro lado o tratamento com 100 mL de ácido eleva as áreas das camadas externa, média e interna. Esta variação na área está possivelmente relacionada à oxidação do carvão pelo HNO₃, criando mais poros e desobstruindo outros.

Tabela 4. 6. Sítios ácidos, áreas BET, tempo de tratamento e volume de HNO₃ dos briquetes BEA

Tempo / min	Volume HNO ₃ / mL	Camada	Área BET/m ² g ⁻¹
Não Funcionalizado	-	externa	441
		média	460
		interna	468
60 min	2	externa	408
		média	397
		interna	418
60 min	20	externa	437
		média	414
		interna	458
60 min	100	externa	483
		média	482
		interna	480

4.3.5. Funcionalização utilizando o H₂SO₄.SO₃

O tratamento de CA's com ácido sulfúrico fumegante leva à formação de grupos sulfônicos (—SO₃²⁻) na superfície do carvão. Os grupos sulfônicos têm uma forte capacidade de troca iônica, possibilitando que uma vasta gama de metais sejam adsorvidos pelo material sulfonado.

Para a funcionalização com H₂SO₄.SO₃ foram utilizados briquetes BAA. As condições de ativações estão na Tabela 4. 7.

Tabela 4. 7. Condições de funcionalização e IRI dos briquetes utilizados e valores de IRI

Briquete	Agente oxidante	Volume / mL	Temperatura / °C	Tempo / minutos	IRI
BAA	H ₂ SO ₄ . SO ₃	20	80	60	>1500
BAA	H ₂ SO ₄ . SO ₃	20	80	120	>1500
BAA	H ₂ SO ₄ . SO ₃	20	80	240	>1500

4.3.5.1. Efeito nas propriedades mecânicas

A Tabela 4. 7 mostra os valores de IRI pra os briquetes tratados com ácido sulfúrico fumegante. Estes valores, que são praticamente os mesmos para os briquetes não tratados, sugerem que o ácido não atingiu a estrutura do briquete de maneira significativa.

4.3.5.2. Efeito nos grupos superficiais - Determinação dos sítios ácidos

A Tabela 4. 8 mostra os valores dos sítios ácidos para as diversas camadas dos briquetes tratados com H₂SO₄ SO₃.

Tabela 4. 8. Dados relativos a volume de H₂SO₄SO₃ e número de sítios ácidos das camadas dos briquetes e tempo de funcionalização

Material	Tempo / min	Volume H ₂ SO ₄ SO ₃ / mL	Camada	Sítios ácidos / mmol g ⁻¹
BAA	Não Funcionalizado		externa	2,47
			média	2,20
			interna	1,30
BAA	60	20	externa	2,51
			média	2,15
			interna	0,81
BAA	120	20	externa	2,56
			média	2,30
			interna	1,35
BAA	240	20	externa	2,35
			média	2,15
			interna	1,05
Carvão em pó	60	20	-	5,70

O número de sítios ácidos relativos aos briquetes tratados com H_2SO_4 SO_3 não sofreu variação significativa em relação ao briquete não tratado, em nenhuma das camadas. É interessante observar que para carvões em pó, a funcionalização com H_2SO_4 . SO_3 , por uma hora a 80°C , levou a formação de cerca de 5,7 mmol de sítios ácidos por grama de carvão, o que é muito superior aos valores observados para os briquetes.

Estes resultados levam a crer que o ácido sulfúrico fumegante não atingiu o interior do briquete. Isto provavelmente ocorreu devido a elevada viscosidade deste ácido. O H_2SO_4 SO_3 possui uma viscosidade de cerca de 6 mPa s^{-1} , enquanto que o HNO_3 concentrado $1,6 \text{ mPa s}^{-1}$. Ou seja, o ácido é tão viscoso que nem mesmo a camada mais superficial do briquete foi atingida, mesmo em tempos mais longos.

Termogravimetria

A Figura 4. 12 mostra as curvas TG e DTG das camadas de briquetes tratados e não tratados com H_2SO_4 SO_3 .

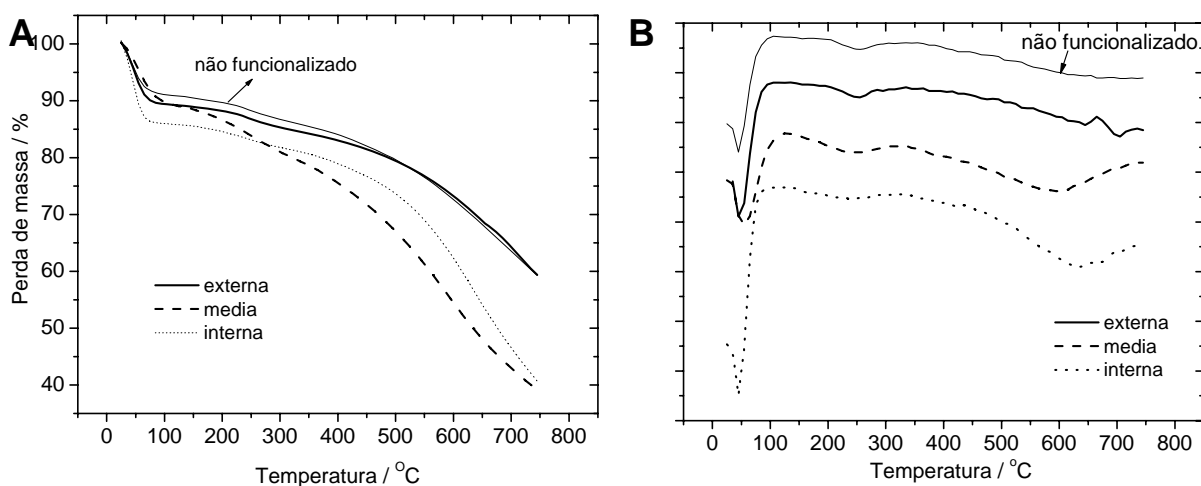


Figura 4. 13. Curvas (A)TG e (B)DTG referentes a camada externa do briquete BAA funcionalizado e não funcionalizado (20 mL, 60min, 80°C)

A comparação entre as curvas TG de todas as camadas mostra que, em relação ao briquete não tratado, não há nenhum aumento significativo de perda massa na região entre 80 e 350°C . As perdas existentes nesta região são

características do carvão ativado.

Sendo assim os dados das curvas TG mostram que não houve a formação de sítios ácidos em nenhuma das camadas estudadas.

Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Foram obtidos espectros de absorção para as camadas mais externas e internas dos briquetes funcionalizados e não funcionalizados. A Figura 4.14 mostra os espectros para a camada mais externa dos briquetes não tratado e tratado com $\text{H}_2\text{SO}_4\text{SO}_3$ pro uma hora a 80°C .

Os espectros obtidos mostram que não ocorreu qualquer variação significativa em relação as intensidades das bandas dos espectros das camadas estudadas. Desta forma, pode-se concluir que não houve a formação de grupos sulfurados na superfície do CA.

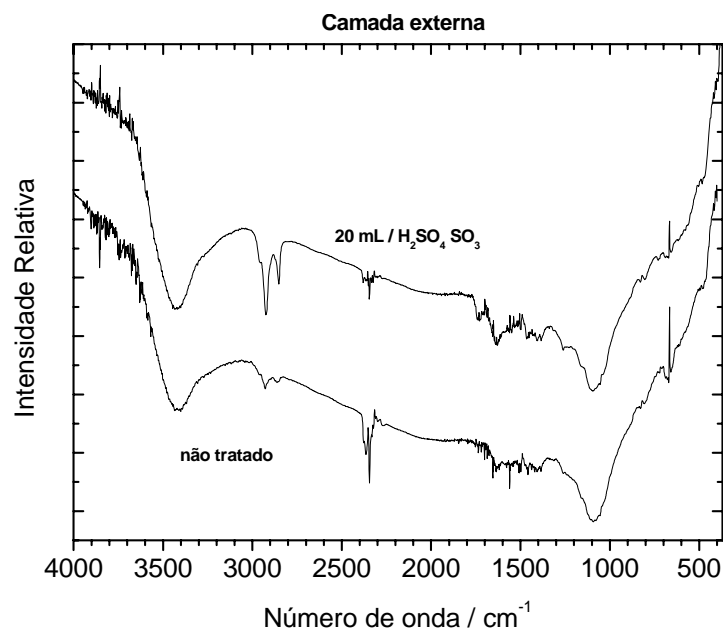


Figura 4. 14. Espectro Absorção na região do Infravermelho para a camada externa dos briquetes tratados e não tratado com $\text{H}_2\text{SO}_4\text{SO}_3$

Efeitos na área superficial

A Tabela 4. 9 mostra os valores obtidos para a área BET dos briquetes tratados com $\text{H}_2\text{SO}_4\text{SO}_3$.

Para os briquetes tratados com H_2SO_4 SO_3 não foi observada nenhuma variação significativa nos valores de área superficial. Como foi visto anteriormente, a viscosidade do H_2SO_4 SO_3 é tão elevada que o líquido não consegue penetrar nos poros do briquete.

Tabela 4. 9. Sítios ácidos, áreas BET e microporosas dos briquetes tratados com H_2SO_4 SO_3 e não tratados

Tempo / min	Volume H_2SO_4 SO_3 / mL	Camada	Área BET/ m^2g^{-1}
Não Funcionalizado	-	externa	546
		média	520
		interna	491
60	100	externa	553
		média	542
		interna	555
120	100	externa	558
		média	536
		interna	561
240	100	externa	551
		média	538
		interna	537

4.3.6. Aplicação dos briquetes funcionalizados com HNO_3 como adsorventes

Em vista dos resultados obtidos, somente os briquetes de eucalipto tratados com HNO_3 foram utilizados para os testes de adsorção, mais especificamente aqueles tratados com 20 mL de ácido nítrico concentrado.

Após a funcionalização, foram feitos testes de adsorção com duas espécies catiônicas distintas, Cr(III) e o corante azul de metileno(AM). O Cr(III) representa um metal em solução, enquanto a molécula de AM representa espécies catiônicas orgânicas de maior tamanho em meio aquoso (Figura 4. 14).

Para tanto foram realizadas isotermas de adsorção para os íons Cr(III) e azul de metileno.

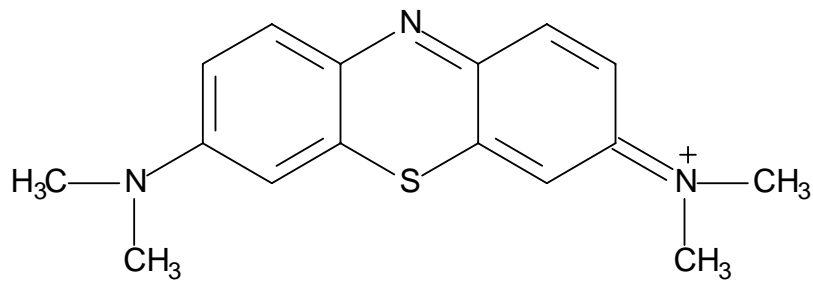


Figura 4. 15. Estrutura do Azul de metileno

4.3.6.1. Isotermas de Adsorção

A isoterma para o Cr(III), conforme mostra a Figura 4. 17, foi feita tanto para o briquete funcionalizado quanto não funcionalizado. As isotermas mostram claramente que a funcionalização aumentou bastante a capacidade de adsorção do carvão. O material não funcionalizado adsorveu um máximo de 2 mg de Cr(III) por cada grama de carvão, enquanto que o material funcionalizado adsorveu cerca de 77 mg de Cr(III) por grama de carvão, quase 30 vezes mais.

Estes resultados sugerem que os grupos oxigenados formados pelo tratamento com HNO_3 têm um papel fundamental na interação e adsorção das espécies Cr(III) (Figura 4. 16).

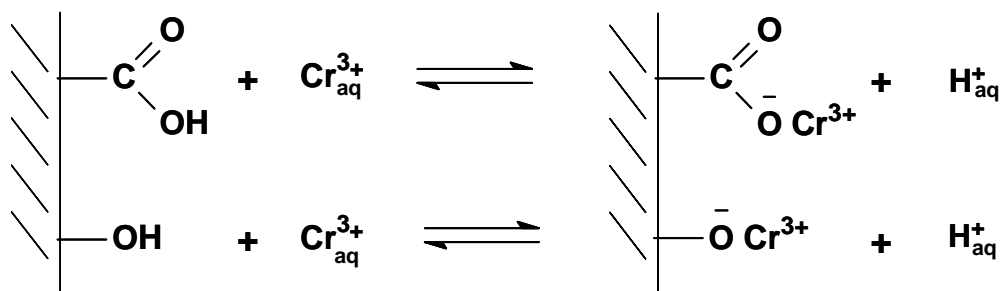


Figura 4. 16. Ilustração do processo de troca iônica na adsorção do Cr(III) pelos grupos superficiais do CA.

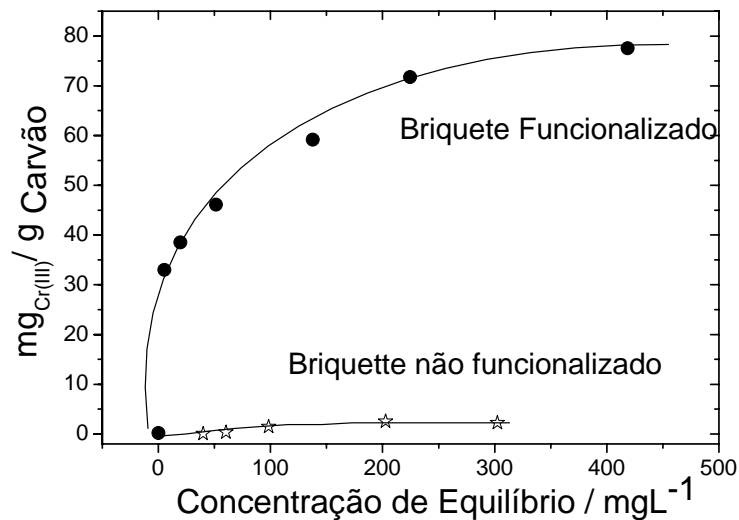


Figura 4. 17. Isotermas de adsorção de Cr(III) em briquete funcionalizado com HNO₃ e não funcionalizado

A isoterma do azul de metileno (Figura 4. 18) mostra um comportamento semelhante, porém como parte da molécula tem caráter hidrofóbico, o CA não funcionalizado adsorve uma quantidade considerável do corante, cerca de 140 mg de azul de metileno por grama de adsorvente. Já o material funcionalizado adsorveu aproximadamente 330 mg de AM. Esse aumento se deve provavelmente à interação da molécula deste corante, que possui uma carga positiva, com os grupos oxigenados, que possuem carga negativa.

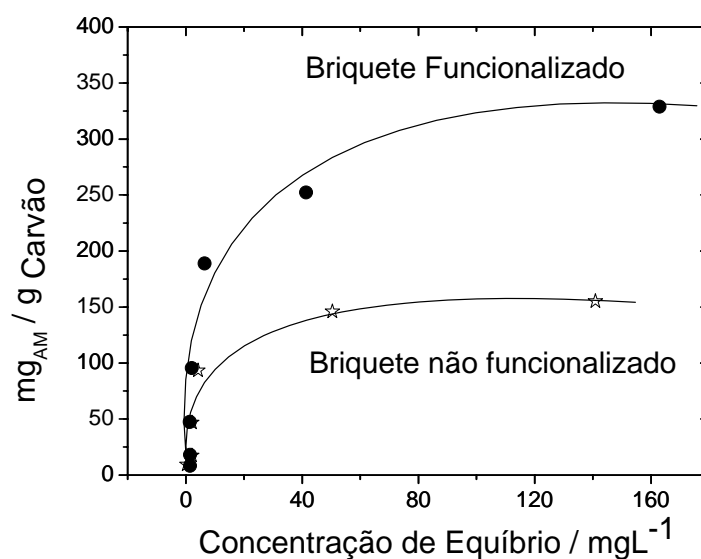


Figura 4. 18. Isotermas de adsorção de azul de metileno briquete funcionalizado com HNO₃ e não funcionalizado

4.3.6.2. Cinética de Adsorção

Para se investigar a limitação causada pelo processo difusional para a parte mais interna do briquete no processo de adsorção, foram realizados experimentos comparando-se a adsorção do CA na forma de pó e na forma de briquete (Figura 4. 19).

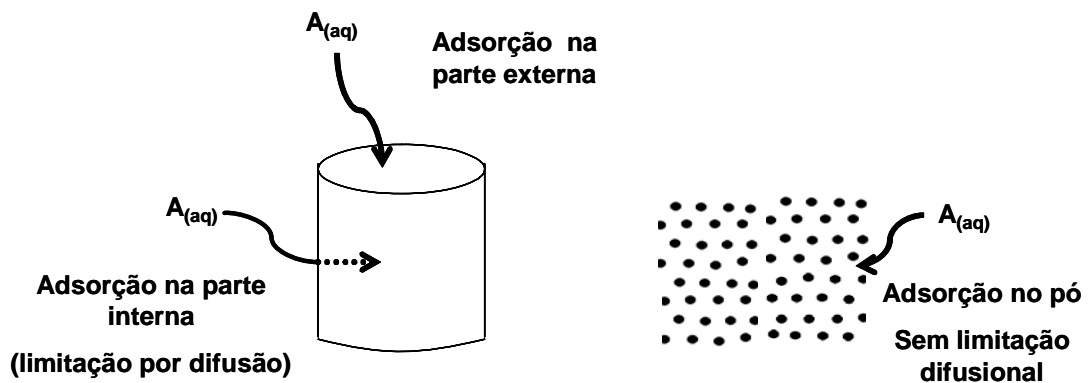


Figura 4. 19. Ilustração da limitação por difusão de uma espécie $A_{(aq)}$ em CA's na forma de pó e na forma de briquete

As curvas obtidas (Figura 4. 20A e Figura 4. 21A) sugerem uma cinética de adsorção de primeira ordem com relação a concentração do adsorvato, $V_{ads} = k_{ads}[adsorvato]^{-1}$. Para se obter as constantes de velocidade de adsorção, k_{ads} , foram produzidos os gráficos (Figura 4. 20B e Figura 4. 21B) de $\ln(C_t/C_0)$ versus t , onde C_t é a concentração no ponto com tempo t e C_0 é a concentração inicial.

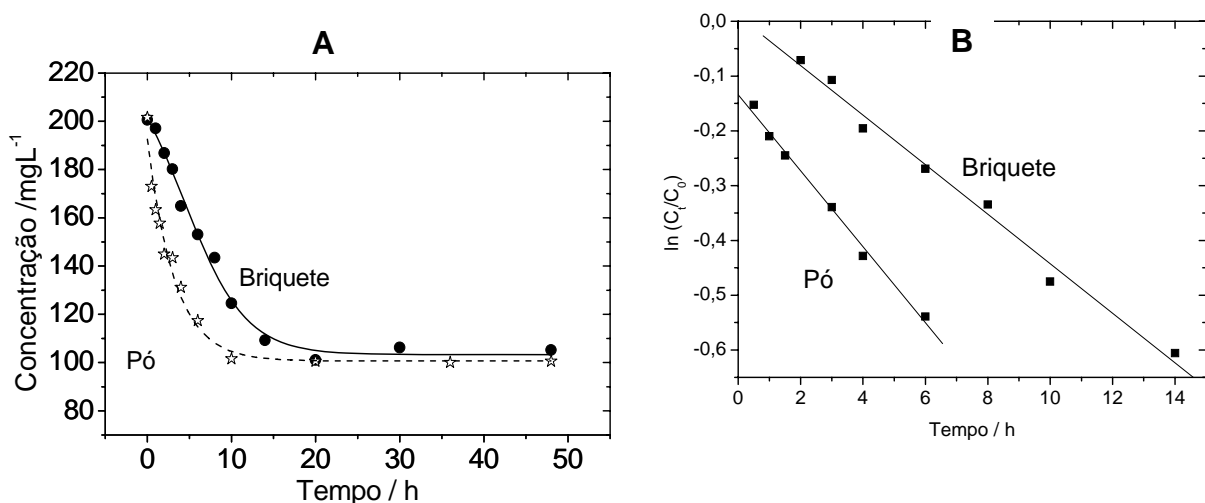


Figura 4. 20. Cinética de adsorção (A) e tratamento cinético de 1ª ordem (B) para o Cr(III) em carvão ativado na forma de pó e briquete.

Em relação a cinética do Cr(III), pode-se dizer que a adsorção ocorre com uma constante de $6,8 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$ para o pó e $4,5 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$ para o briquete inteiro, ambas de primeira ordem.

Em relação ao corante os valores foram de $1,5 \times 10^{-1} \text{ h}^{-1}$ para o pó e $0,2 \times 10^{-1} \text{ h}^{-1}$ para o briquete inteiro. A diferença entre as constantes para o pó e o briquete sugere a ocorrência de limitação difusional para o briquete. A diferença é maior nas constantes relativas ao corante. Isto pode ser explicado pelo fato de o Cr(III) ser uma espécie menor que a molécula do azul de metileno.

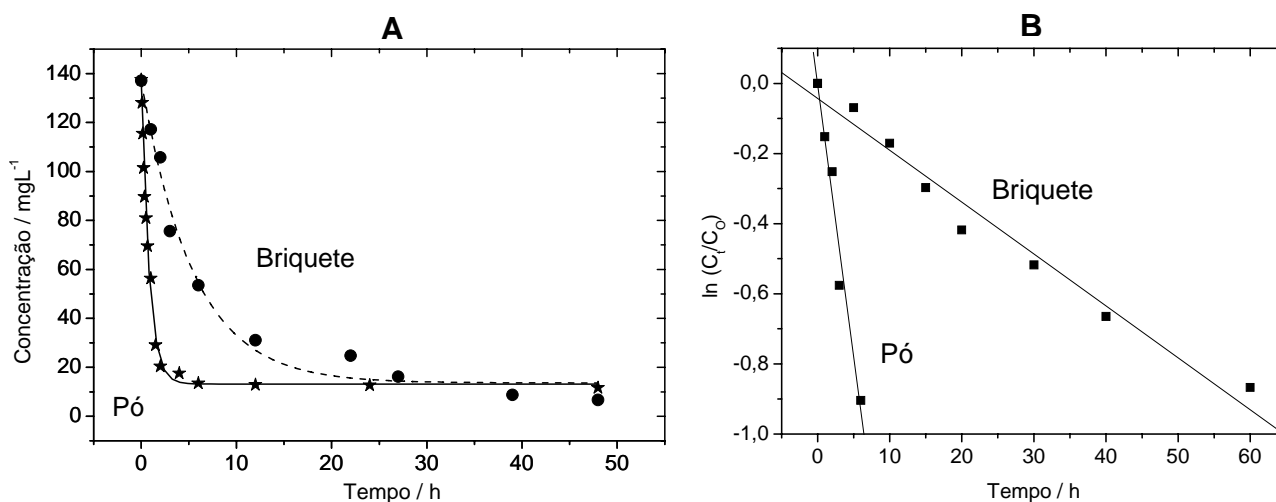


Figura 4. 21. Cinética de adsorção (A) e tratamento cinético de 1^a ordem (B) para o azul de metileno em carvão ativado na forma de pó e briquete

4.3.6.3. Estudo da distribuição de Zn(II) no briquete por meio de EDS/MEV

Nesta parte do trabalho estudou-se como espécies de Zn(II) se distribuem no corpo de um briquete após a adsorção.

Um briquete inteiro foi colocado em contato com uma solução de zinco (II) por 24 horas. Depois a pastilha foi seca e dividida ao meio, para que se pudesse fazer uma análise da presença de zinco na extensão do raio da pastilha. Esta análise tem por função determinar como o zinco é adsorvido pelo briquete, se a espécie atinge as camadas mais internas do briquete. A Figura 4. 21 mostra esquematicamente o processo de preparação do briquete para a análise EDS/MEV ou Espectroscopia de Dispersão de Energia (tradução livre do termo Energy Dispersive Spectroscopy) acoplada a Microscopia Eletrônica de Varredura.

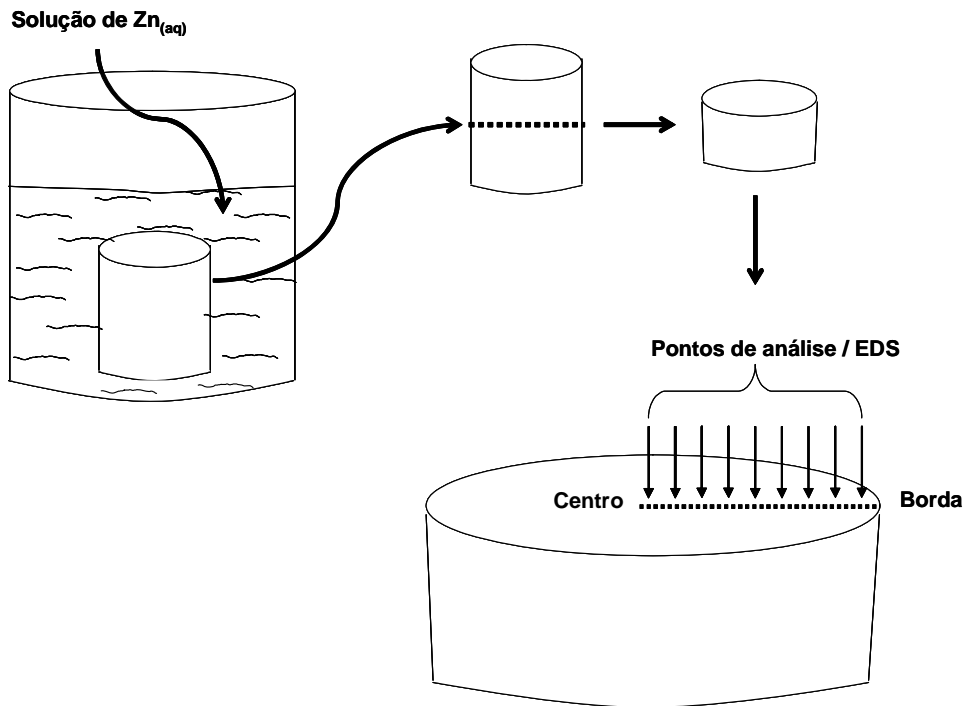


Figura 4. 22. Ilustração do processo de preparação de um briquete para a análise EDS

A Figura 4. 22 mostra a variação do sinal referente ao zinco, em função do raio. A leitura foi efetuada em intervalos de cerca 0,3 mm, da borda até o centro do briquete. E a Figura 4. 23 mostra três espectros de EDS/MEV das camadas externa, média e interna.

O espectro de EDS mostra sinais referentes aos elementos Si, S, Ca, Al, K e Mg, todos provenientes dos precursores utilizados e dois sinais fortes em 8,6 e 1,6 keV relacionados ao Zn.

Pode ser observado que os sinais relativos ao Zn, desde a borda até o centro, possuem intensidades relativas semelhantes, não permitindo desta forma a observação de absorção preferencial do Zn(II) seja na camada interna, média ou externa, sugerindo uma possível dispersão do metal pela estrutura do briquete.

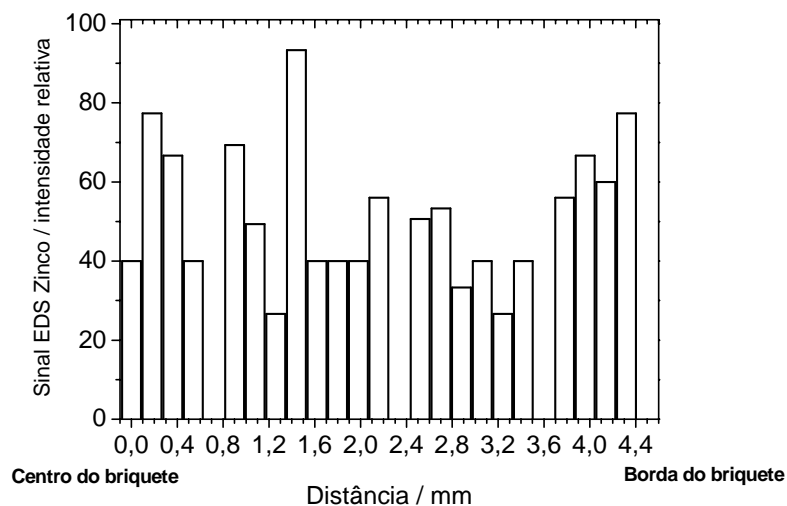


Figura 4. 23. Distribuição de Zn²⁺ em função do raio de um briquete

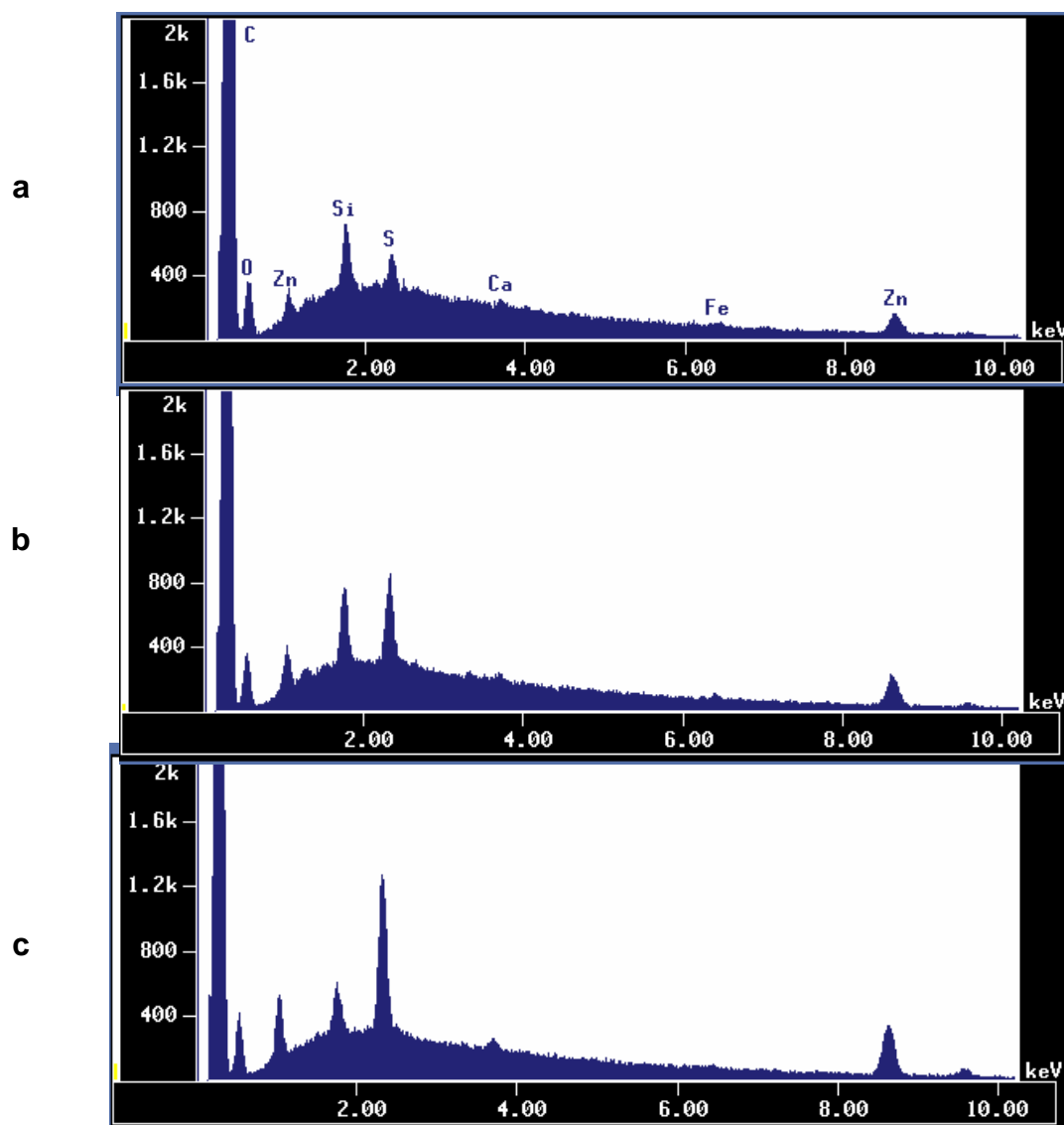


Figura 4. 24. Espectros EDS/MEV das camadas externa (a), média (b) e interna (c) dos briquetes adsorvidos com Zn(II)

4.3.7. Controle do tamanho de poros em Briquetes de CA

Nesta parte do trabalho estudou-se a produção de briquetes contendo mesoporos. De acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) mesoporos são os poros que possuem diâmetro entre 2 e 50 nm.²⁷

Foram estudados briquetes de carvão de eucalipto e casca de arroz por meio de ativação térmica com vapor de água. Através do controle das condições de ativação é possível produzir mesoporos através da reação do H_2O_{vapor} com o material carbonáceo das paredes dos poros, como mostra a Figura 4. 24.

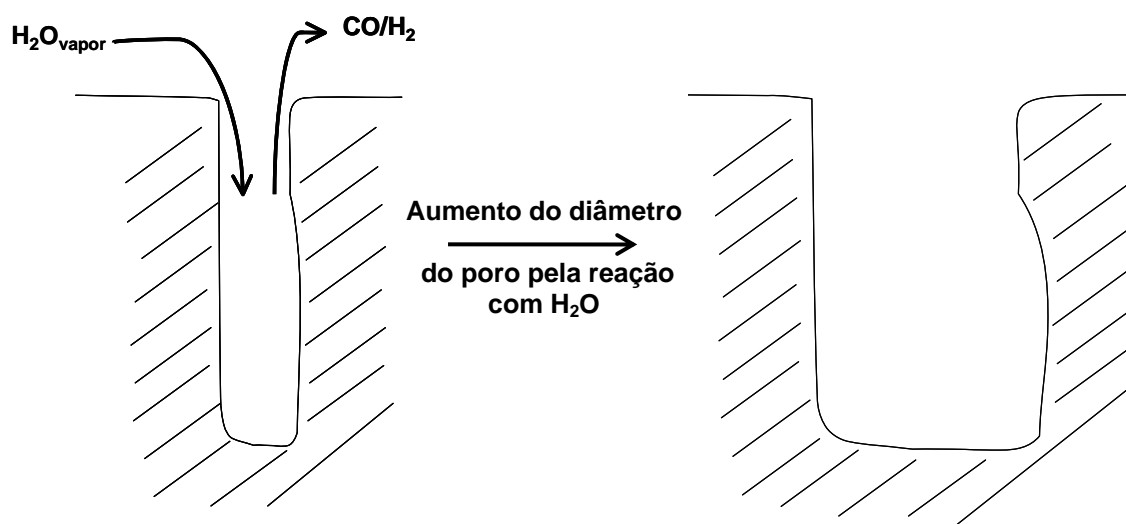


Figura 4. 25. Ilustração da formação do mesoporo pela reação da H_2O_{vapor} com a parede de um microporo.

Foram feitas 11 ativações, onde foram modificadas as seguintes variáveis:

- i) tempo de ativação;
- ii) quantidade de vapor de água;

4.3.7.1. Efeito do Tempo de ativação na área e porosidade dos carvões

O tempo de ativação tem uma relação direta com o *burn-off*. Com o aumento do tempo de ativação a extensão da reação com vapor de água aumenta e, portanto, aumenta também o valor do *bo*.

Foram utilizados tempos de 105, 180, 270 e 390 minutos. A Figura 4.26 mostra uma comparação entre as isotermas para os carvões com distintos *bo* obtidos com diferentes tipos condições de ativação.

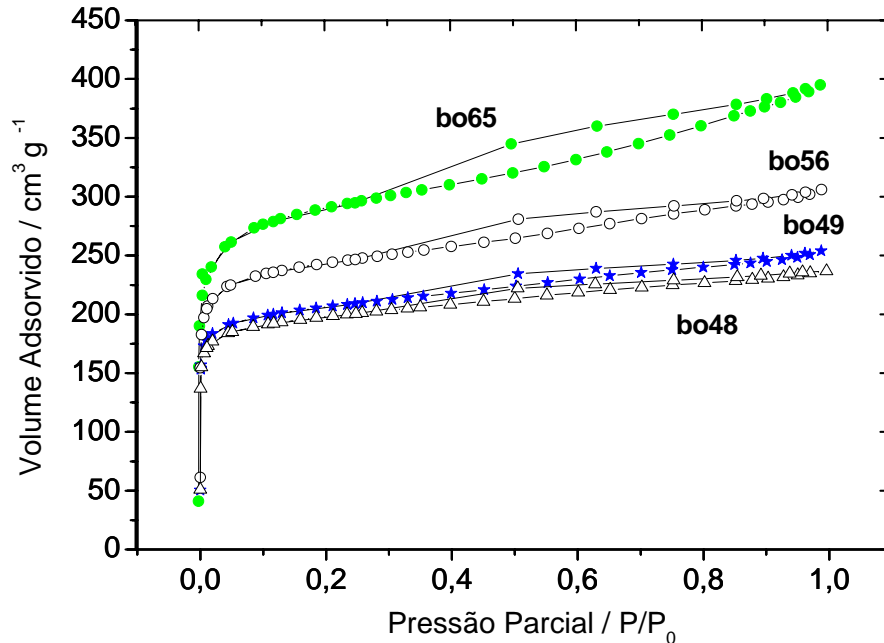


Figura 4. 26. Comparação entre as isotermas de N₂ dos briquetes bo48, bo49, bo56 e bo65 (bo = *burn-off*)

Uma análise da Figura 4. 25 mostra que as isotermas de bo48 e bo49 estão mais próximas do Tipo I, que caracteriza materiais microporosos, ao passo que as isotermas bo56 e bo65 possuem um formato mais próximo do Tipo IV, especialmente bo65, onde há uma histerese mais pronunciada. Em geral se diz que um processo exibe uma histerese quando um sistema de coordenadas, ao inverter a direção da variável independente, *x*, a variável dependente, *y*, tende a atrasar ou ter uma diferença em relação ao processo original. A presença de histerese na isoterma é um forte indicativo da presença de mesoporos.

A Figura 4. 26 mostra a distribuição de poros para os briquetes bo48, bo49, bo56 e bo65. É possível notar que há um deslocamento do máximo de diâmetro de poros para a região de mesoporos, sendo que briquete bo65 possui uma proporção de mesoporos maior em relação aos outros briquetes.

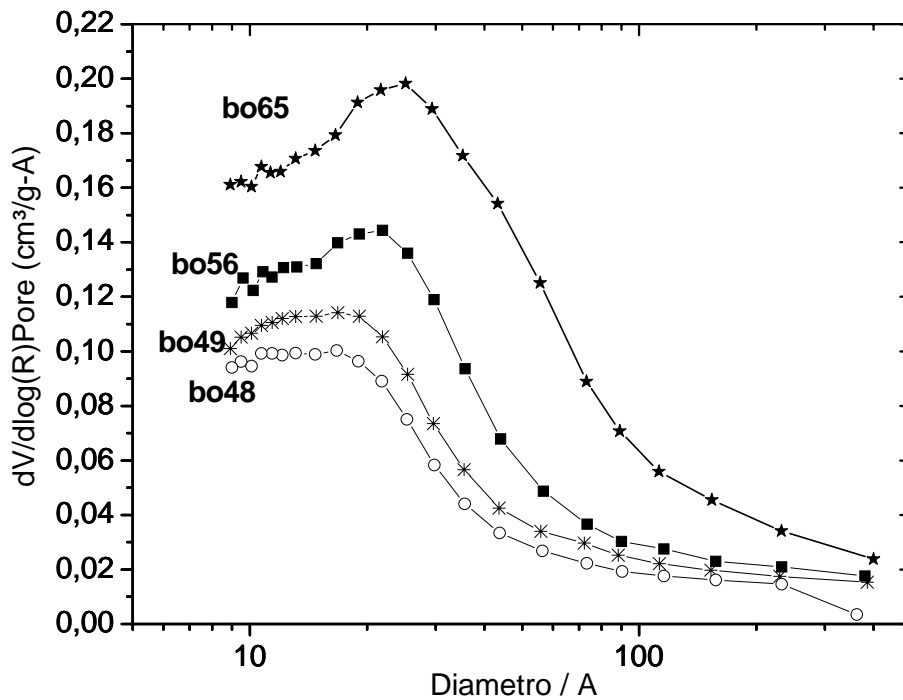


Figura 4. 27. Distribuição de poros dos briquetes bo48, bo49, bo56 e bo65

A valores de *burn-off*, áreas BET e microporosa e diâmetro de poros estão descritos na Tabela 4. 10.

Tabela 4. 10. Dados de área superficial e diâmetro de poro para os briquetes ativados a 880°C com H₂O (1,7g.g⁻¹h⁻¹) por tempos diferentes tempos

<i>Burn-off</i> / %	Área BET / m ² g ⁻¹	Área microporosa / m ² g ⁻¹	Diâmetro de poro / Å
65	1088	793	25
56	920	722	22
49	780	615	21
48	750	601	20

A Figura 4. 27a mostra a relação entre as áreas BET e microporosa em função do *burn off*. Observa-se que a área superficial dos briquetes aumenta com o valor de *bo*. Através dela pode-se perceber que a área BET tem um aumento mais pronunciado em relação a área microporosa, especialmente para os valores mais elevados de *burn-off*. Este comportamento pode ser explicado pelo fato de que em valores mais elevados de *burn-off* o diâmetro dos poros tende a ser maior, logo há a formação de área mesoporosa e, possivelmente, macroporosa.

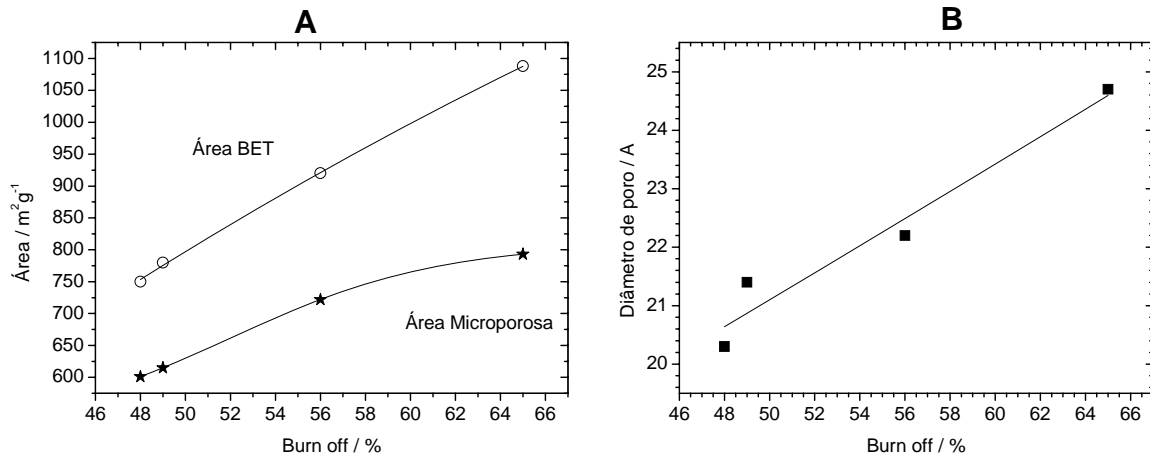


Figura 4. 28. Áreas BET, microporosa e diâmetro de poro dos briquetes bo48, bo49, bo56 e bo65 em função do *burn-off*.

A Figura 4. 28b mostra a relação do diâmetro do poro com o *burn-off*. Deve-se notar que diâmetros de poros mais elevados são obtidos para valores mais elevados de *bo*.

A maior diferença entre as áreas BET e microporosa ocorre para o briquete que possui maior diâmetro de poro. Pode-se afirmar então que a diferença entre estas áreas é devida à formação de área mesoporosa.

4.3.7.2. Efeito da quantidade de vapor de água na área e porosidade dos carvões

Assim como o tempo de ativação, a quantidade de vapor de água inserida no processo de ativação está diretamente ligada ao valor de *burn-off*, logo valores mais elevados no fluxo de vapor geram maior *bo*.

Foram utilizados fluxos de 5,1, 3,4 e 1,7 g_{vapor}·g_{carvão}⁻¹h⁻¹. As isotermas de adsorção de N₂ para os briquetes bo56, bo40 e bo79 são mostradas na Figura 4. 28.

A isoterma para o briquete bo79 possui um formato mais próximo de isotermas do Tipo IV, mostrando uma histerese mais pronunciada do que as outras. Isto indica a existência de mesoporos. Já as outras isotermas apresentam uma forma mais próxima a isotermas do Tipo I, indicando um caráter microporoso a estas amostras.

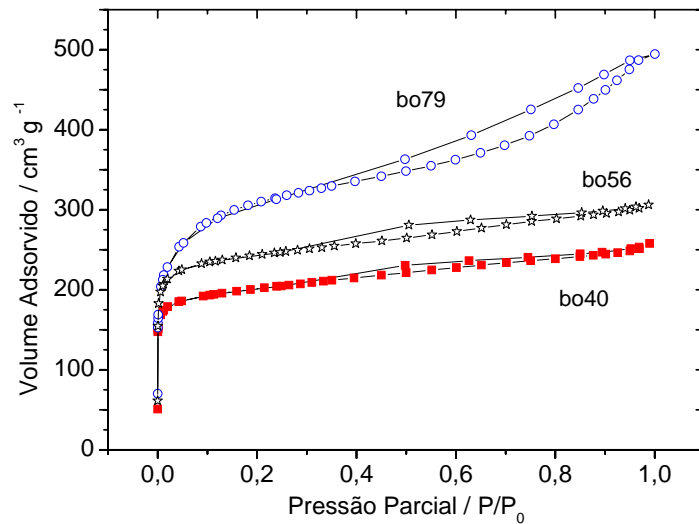


Figura 4. 29. Comparação entre isotermas de N₂ dos briquetes bo56, bo40 e bo79

A Figura 4. 30 mostra a distribuição de poros para os briquetes bo56, bo40 e bo79. É possível notar que há um deslocamento do máximo de diâmetro de poros para a região de mesoporos, especialmente para o briquete bo79, que possui não somente um volume significativamente superior, mas também uma proporção de mesoporos marcadamente maior em relação aos outros briquetes.

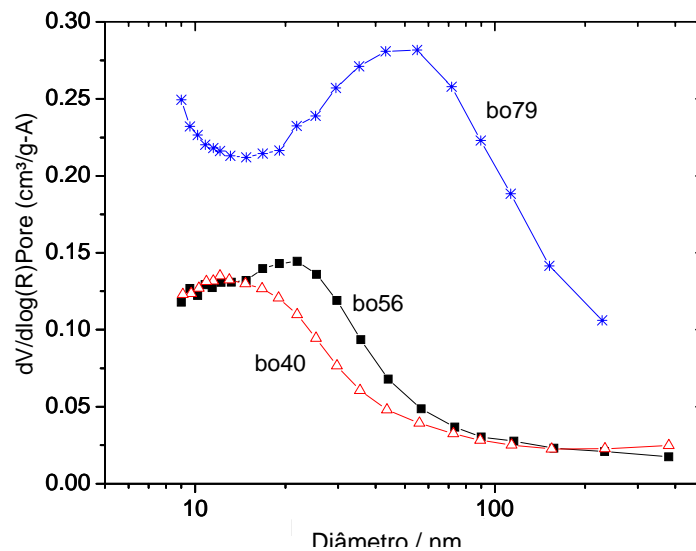


Figura 4. 30. Distribuição de poros dos briquetes bo56, bo40 e bo79.

A valores de *burn-off*, áreas BET e microporosa e diâmetro de poros estão descritos na Tabela 4. 11.

Tabela 4. 11. Dados de área superficial, diâmetro de poro e *burn-off* para os briquetes ativados a 880°C com H₂O (3,4g.g⁻¹h⁻¹) por tempos diferentes tempos

<i>Burn-off</i> / %	Área BET / m ² g ⁻¹	Área microporosa / m ² g ⁻¹	Diâmetro de poro / Å
79	1118	579	29,1
56	920	722	22,2
40	753	576	22,3

A Figura 4. 31A mostra a relação entre as áreas BET e microporosa em função do *burn off*. Através dela pode-se perceber que a área BET tem um aumento mais pronunciado em relação a área microporosa, especialmente para o *bo* de ca. 79%, onde a diferença entre as áreas é de quase de 50%.

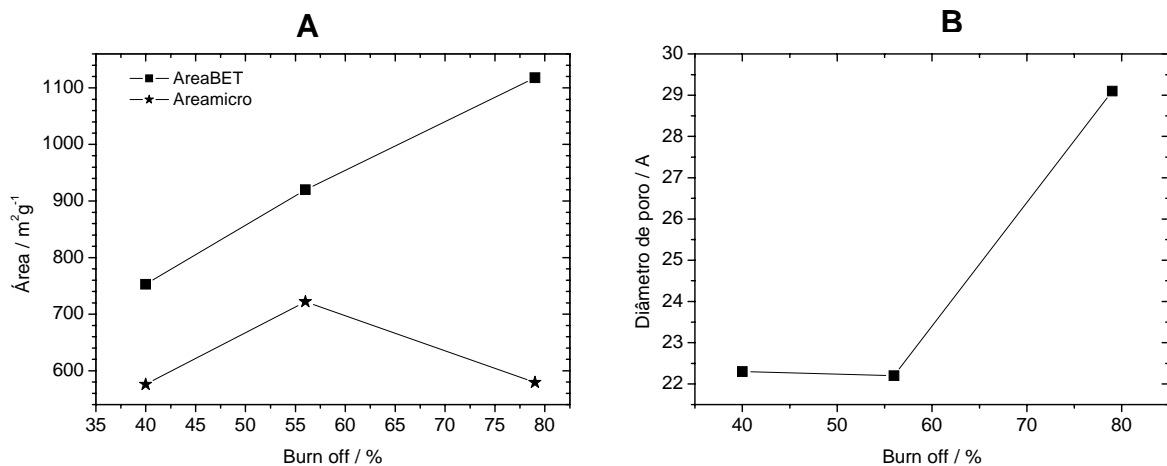


Figura 4. 31. Áreas BET, microporosa e diâmetro dos poros dos briquetes bo56, bo40 e bo79 em função do *burn-off*

A Figura 4. 31A mostra a relação do diâmetro do poro com o *burn-off*. Deve-se notar que diâmetros de poros mais elevados são obtidos para valores mais elevados de *bo*.

Mais uma vez pode-se notar que a maior diferença entre as áreas BET e microporosa é acompanhada por diâmetros de poros maiores.

4.4. Conclusão

Foram produzidos neste trabalho briquetes de carvão ativado em diferentes

condições e usando mosto de uva como ligante.

Os briquetes de eucalipto e casca de arroz foram tratados com HNO_3 e os briquetes de álamo e casca de arroz foram tratados com $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3$

Algumas observações podem ser destacadas:

- i) O estudo das camadas externa, média e interna possibilitou a observação das propriedades físicas e químicas ao longo dos briquetes;
- ii) Análises das isotermas de N_2 mostraram que a ativação térmica ocorre de maneira homogênea para os briquetes de eucalipto/casca de arroz e menos homogênea para os briquetes de álamo/casca de arroz;
- iii) A determinação dos sítios ácidos, as curvas TG/DTG e a espectroscopia no infravermelho mostraram que a funcionalização com HNO_3 oxidou a superfície dos CA's, atingindo as camadas mais internas dos briquetes. A oxidação é um pouco mais efetiva na camada mais externa, especialmente para a reação com maior quantidade de HNO_3
- iv) A funcionalização com $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3$ não ocorreu, devido provavelmente à elevada viscosidade deste ácido;
- v) Testes de adsorção com os íons Cr(III) e azul de metileno mostraram que os briquetes funcionalizados possuem uma capacidade adsortiva maior que a dos briquetes não funcionalizados;
- vi) Testes de cinética de adsorção mostraram que os briquetes apresentam alguma limitação difusional em relação ao CA em pó;
- vii) Estudos de EDS/MEV mostraram que a adsorção Zn(II) não ocorre de maneira preferencial nas distintas camadas do briquete.

Algumas observações sobre os estudos para produção de mesoporos podem ser destacadas:

- i) A variação no fluxo de vapor de água levou a formação de mesoporos nos briquetes estudados e foi a forma mais efetiva para criação de mesoporos em briquetes. O aumento no fluxo de água levou a um aumento no valor do *burn-off* e conseqüentemente ao aumento no diâmetro dos poros;

4.5. Referências

1. Deiana, A.C.; Granados, D.L.; Petkovic, L.M.; Sardella, M.F.; Silva, H.S. **Braz. J. Chem. Eng.** v.21, p.585, 2004.
2. MacDowall, J. US Patent 5,162,286 (1992).
3. Yamada, T.; Tsumuki, K.. US Patent 5,685,986 (1997).
4. Yan, Z.Q.; McCue, J.; Tolles, E.US Patent 5,538,932 (1996)
5. Rhys Jones, D.C., Briquetting. In: Lowry HH Editor, *Chemistry of Coal Utilization*, 2nd supplementary volume. John Wiley & Son, New York (1963)
6. Schinzel, W., Briquetting. In: Lowry HH Editor, *Chemistry of Coal Utilization*, supplementary volume. John Wiley & Son, New York - 1981
7. Amaya, A.; Medero, N.; Tancredi, N., Silva, H.; Deiana, A.C. **Activated Carbon Briquetes from Uruguayan na Argentinean Biomass**, XV Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2004.
8. Cenzano, J.M. and Cenzano, A.M., Tecnología y legislación del vino y bebidas derivadas. AMV Ediciones - Mundi Prensa, Madrid - 1994
9. Richards, S.R. **Fuel Proc.Technol** v. 25: p.89, 1990.
10. Rubio, B. ; Izquierdo, M.T.; Segura, E. **Carbon** v.37, p.1833, 1999.
11. Tancredi, N.; Cordero, T.; Rodriguez-Mirasol, J.; Rodríguez, J.J. **Fuel** v.75(15), p. 1701, 1996.
12. Campos, M.B. Modelagem matemática com validação experimental do resfriamento de leito de carvão vegetal em forno retangular industrial. *Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Escola de Engenharia, UFMG*, 2000.
13. Yalçin, N.; Sevinç, V. **Carbon** v.38, p.1943, 2000.
14. Guo, Y.; Yu, K.; Wang, Z.; Xu, H. **Carbon** v.41, p.1645, 2000.
15. Baquero, M.C.; Giraldo, L.; Moreno, J.C.; Suarez-Garcia, F. **J. Anal. Appl. Pyrolysis** v.70, p.779, 2003.
16. Usmani, T. H.; Ahmad, T. W.; Yousufzai, A. H. K. **Bioresource Technology** v.48, p. 31, 1994.
17. Riveros, I.I.; Garza, C. **J. of Crystal Growth** v.75, p.126, 1986.
18. Yalçin, N.; Sevinç, V. **Ceramics International** v.27, p.219, 2001.
19. Rubio, B.; Izquierdo, M.T.; Segura, E. **Carbon** v.37, p.1833, 1999.
20. Tancredi, N.; Silva, H.S; Deiana, A.C. **Activated Carbon Briquettes from Uruguayan and Argentinean Biomass**, XV Congresso Brasileiro de Engenharia

- Química, 2001.
21. Bansal, R.C.; Goyal, M.; Aggarwal, D.; **Carbon** v.37, p.1989, 1999.
 22. Ferro-Garcia, M.A.; Rivera-Utrilla, J.; Rodriguez-Cordillo, J.; **Carbon** v.26, p.363, 1988.
 23. Lee, M.Y.; Shin, H.J.; Le, S.H.; et. al.; **Sep. Sci. Technol.** V.33, p.1043, 1988.
 24. Nasser, A.; El-Hendawy, A. **Carbon** v.41, p.713, 2003.
 25. Figueiredo, J.L.; Pereira, M.F.R.; Freitas, M.M.A.; Órfão, J.J.M. **Carbon** v.37, p.1379, 1999.
 26. Hsu-Hui Huang, Ming-Chun Lu, Jong-Nan Chen, Cheng-Te Lee **Chemosphere** v.51, p.935, 2003.
 27. J. A. F. MacDonald, D. F. Quinn, **J. Porous Mater.**, v.1, p.43, 1995.

Capítulo 5

Um novo tipo de resina de troca aniônica
baseada em compósitos de sal
quaternário de amônio com materiais
porosos

Resumo

As resinas de troca iônica são compósitos de importância na indústria moderna, sendo utilizadas em diversos processos tais como na retirada de metais e ânions em solução por exemplo. No entanto as resinas são todas importadas no Brasil e possuem um alto custo.

Neste trabalho pretende-se produzir uma resina de troca aniônica, a base de compósitos de sal quaternário de amônio, o cloreto de dimetildioctadecilamônio (DMDO, $[(C_{18}H_{37})_2(CH_3)_2]N^+Cl^-$), utilizando como suporte carvão ativado microporoso (CMicro) e mesoporoso (CMeso). Também foram preparados compósitos utilizando-se SiO_2 (Si) e Al_2O_3 (Al).

Foram preparados compósitos, com proporções de DMDO da ordem de 5, 11, 19 e 34% para o CMicro, 6, 13, 19 e 23% para o CMeso, 8, 23, 25 e 52% para a sílica e 12, 23, 27 e 42% para a alumina. Estes compósitos foram caracterizados por termogravimetria (TG), área superficial BET e microporosa e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Análises da área superficial BET mostraram que há uma forte diminuição nas áreas para todos os compósitos.

Foram realizados testes de adsorção dos compósitos produzidos, utilizando-se o íon dicromato $Cr_2O_7^{2-}$ como espécie aniônica. Os resultados mostraram que todos os compósitos com DMDO adsorveram maior quantidade de dicromato que os seus suportes puros. A alumina apresentou os melhores resultados dentre os compósitos preparados.

5.1. Introdução

A adsorção é um método efetivo e largamente utilizada na remoção de metais tóxicos de águas residuais. O uso de polímeros como adsorventes, como resinas de troca iônica, é um processo em ascensão para o tratamento de efluentes industriais contendo metais tóxicos, e tem recebido atenção de alguns pesquisadores.¹

Resinas de troca iônica são largamente usadas em operações industriais, domésticas e laboratoriais. O tratamento de água, incluindo deionização e tratamento de água dura, constitui 75% do consumo de resinas de trocas iônicas dos EUA. Milhões de litros de água dura podem ser tratados por metro cúbico de resina por muitos anos, já que as resinas podem ser reutilizadas.

Resinas de troca aniônica podem se utilizadas em processos de tratamento de água, como a deionização, onde a resina é utilizada para a retirada de ânions minerais de ácidos fortes como o SO_4^{2-} , o NO_3^- e Cl^- e alguns ânions de ácidos fracos, como o COO^- .

As resinas de troca iônica são classificadas quanto a algumas características físicas e químicas, tanto da base polimérica quanto do grupo funcional ativo. Os compósitos preparados neste trabalho podem ser classificados como resinas de troca aniônica, baseado no grupo N^+R_4 do DMDO.

As resinas de troca aniônica podem ser classificadas da seguinte forma:

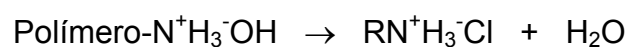
i) Resina aniônica fortemente básica

São resinas compostas por sais quaternários de amônio



ii) Resina aniônica fracamente básica

São resinas que possuem grupos amônio nas suas estruturas.



A Figura 5. 1 mostra a reação básica para a produção de resinas de troca aniônica de base forte, baseadas na matriz polimérica poliestireno-vinilbenzeno.

Estas reações são complexas e exigem reagentes caros, levando a um alto custo para as resinas de troca iônica.

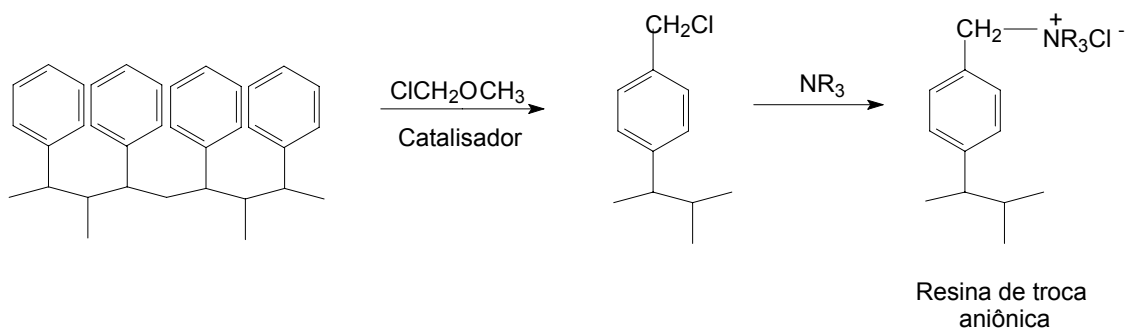


Figura 5. 1. Funcionalização do estireno-polivinilbenzeno para produção de uma resina de troca aniônica.

Vários estudos sobre o uso de resinas de troca aniônica, seja para aplicações ambientais ou aplicações industriais, podem ser encontrados na literatura (Tabela 5. 1).

Tabela 5. 1. Artigos publicados sobre aplicações e preparação de resinas de troca aniônica

Observações	Ref.
Remoção de com Cr(VI) de efluentes aquosos	2, 3, 4
Suporte para surfactantes utilizados na remoção de agentes antimicrobianos	5
Tratamento de água contaminada com urânio	6
Preparação de membranas de troca aniônica	7
Tratamento de água potável para retirada de arsênio	8
Remoção de ácidos orgânicos de efluentes aquosos	9
Remoção de sílica de efluentes aquosos	10
Remoção de corantes reativos de efluentes aquosos	11
Suportes para síntese de peptídeos	12
Recuperação de ácido láctico	13
Extração seletiva de ouro a partir de minério de ferro	14

A idéia central deste trabalho é a adsorção do DMDO em materiais de baixo custo, tanto mesoporosos como sílica, alumina e carvão mesoporoso, como materiais microporosos como carvão ativado comercial, visando a produção de novo tipo de adsorvente para espécies aniônicas.

Estes materiais mostram várias vantagens potenciais sobre os comerciais:

- i) simplicidade na preparação;
- ii) disponibilidade e baixo custo do sal quaternário de amônio;
- iii) possibilidade de vários materiais como suporte.

O DMDO ($\text{Cl}^-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2$ cloreto de dimetiloctadecilamônio) é um sal quaternário de amônio usado normalmente na indústria de produtos de limpeza, como amaciantes de roupas e é insolúvel em água. A Figura 5. 2 mostra uma representação da estrutura do DMDO.

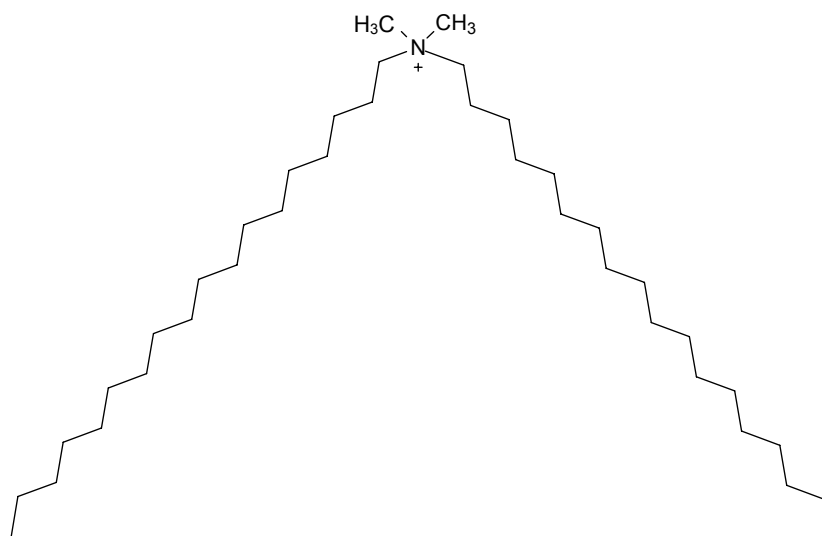


Figura 5. 2. Estrutura do cloreto de dimetildioctadecilamônio (DMDO)

5.2. Experimental

5.2.1. Cloreto de dimetildioctadecilamônio (DMDO)

O DMDO é vendido e utilizado comercialmente sob o nome de 2HT, em uma suspensão com álcool propílico, numa concentração de 75% m/m.

5.2.2. Preparação dos compósitos

Os compósitos foram preparados pela impregnação do DMDO em quatro suportes distintos: CA comercial em pó Aldrich Norit-60 (CMicro) e CA Sibunit granulado de origem russa (CMeso), sílica comercial Aldrich (Si) e alumina ácida comercial da Merck (Al). A impregnação se deu pela adição do suporte a uma solução etanólica contendo proporções de aproximadamente 10, 20, 30 e 40% em massa do DMDO, seguido de aquecimento a 70°C até a completa evaporação do solvente.

5.2.3. Testes de adsorção

Foram preparadas soluções de dicromato de potássio nas concentrações de 5, 10, 50, 100, 250 e 500 mgL⁻¹. Todas as soluções tiveram o pH ajustado para aproximadamente 6, utilizando-se para isso NaOH diluído.

Testes de adsorção foram realizados a partir da mistura de 20mg de compósito e 20mL de solução de dicromato de potássio nas concentrações de 5, 10, 50, 100, 250 e 500 mgL⁻¹. O processo de adsorção ocorreu em temperatura ambiente por cerca de 24 horas. As soluções foram filtradas e diluídas.

As variações nas concentrações foram acompanhadas através de medidas de absorvância.

5.2.4. Cinética de adsorção

Foram preparadas soluções de dicromato de potássio nas concentrações de 5, 10, 50, 100 e 250 mgL⁻¹. Todas as soluções tiveram o pH ajustado para aproximadamente 6, utilizando-se para isso NaOH diluído.

Estudo de cinética foi realizado pela mistura de 100mg de compósito e 100 mL de solução 250mgL⁻¹ de dicromato de potássio. Foram recolhidas amostras de 1 mL de solução, durante 150 minutos, em intervalos de 5, 10, 15, 30 minutos. As soluções foram filtradas e diluídas.

As curvas de calibração foram feitas com concentrações de 5, 10, 50 e 100 mgL⁻¹ de dicromato de potássio.

As variações nas concentrações foram acompanhadas através de medidas de absorvância e por titulação.

O procedimento de titulação foi o seguinte: tomou-se uma alíquota de 3 mL da solução, adicionou-se 20 mL de água e 5 mL de ácido sulfúrico concentrado. À solução resultante foi adicionado a ferroína como indicador. Esta solução foi então titulada com uma solução de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ a $2,14 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. No ponto de viragem a solução da cor azul para vermelha.

5.3. Resultados e Discussão

As resinas de troca aniônica comerciais têm como base para a troca um grupo $\text{N}^+\text{R}_4\text{X}^-$, normalmente introduzido em matrizes poliméricas por meio de reações complexas, com várias etapas e um custo elevado.

A idéia central deste trabalho é a produção de resinas de troca aniônica através de um simples processo de adsorção de um sal quaternário de amônio, o DMDO (cloreto de dimetildioctadecilamônio) $(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{Cl}^-$ na superfície dos suportes (Figura 5. 3). O DMDO é um insumo de baixo custo e este processo é muito simples, não envolvendo qualquer processo químico.

A partir desta premissa foram desenvolvidos compósitos baseados no sal quaternário de amônio cloreto dimetildioctadecilamônio (DMDO) com adsorventes de considerável área superficial como suportes.

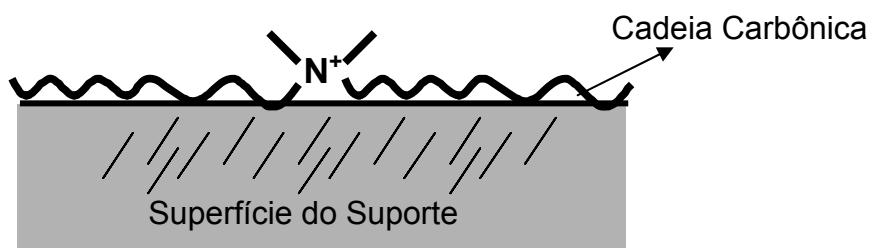


Figura 5. 3. Ilustração da adsorção do cloreto dimetildioctadecilamônio sobre a superfície de um suporte.

Cada um dos suportes foi proposto baseado em uma característica importante. O carvão ativado, tanto em pó quanto em grânulos, foi utilizado por ser um material de natureza hidrofóbica e possuir uma elevada área superficial (ca.700 e $400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Além disso, foram escolhidos carvões ativados com diferentes

porosidades, sendo que o carvão em pó é microporoso e o carvão mesoporoso em grânulos. A sílica (SiO_2) e a alumina (Al_2O_3) são compósitos de natureza mais hidrofílica e também possuem áreas consideráveis, além de alta estabilidade, tanto física quanto química. Tanto a sílica quanto a alumina são compósitos mesoporosos.

Primeiramente será feita uma breve exposição sobre a caracterização do DMDO puro. Em seguida será abordada a caracterização dos compósitos produzidos nas diversas técnicas usadas.

5.3.1. Estudo termogravimétrico do DMDO

A curva TG do cloreto dimetildiocetadecilamônio (Figura 5. 4) mostra que o DMDO é estável até temperaturas próximas a 130°C , onde se inicia sua decomposição, que vai até aproximadamente 370°C . É importante notar que o cloreto dimetildiocetadecilamônio se decompõe inteiramente em produtos voláteis em cerca de 400°C .

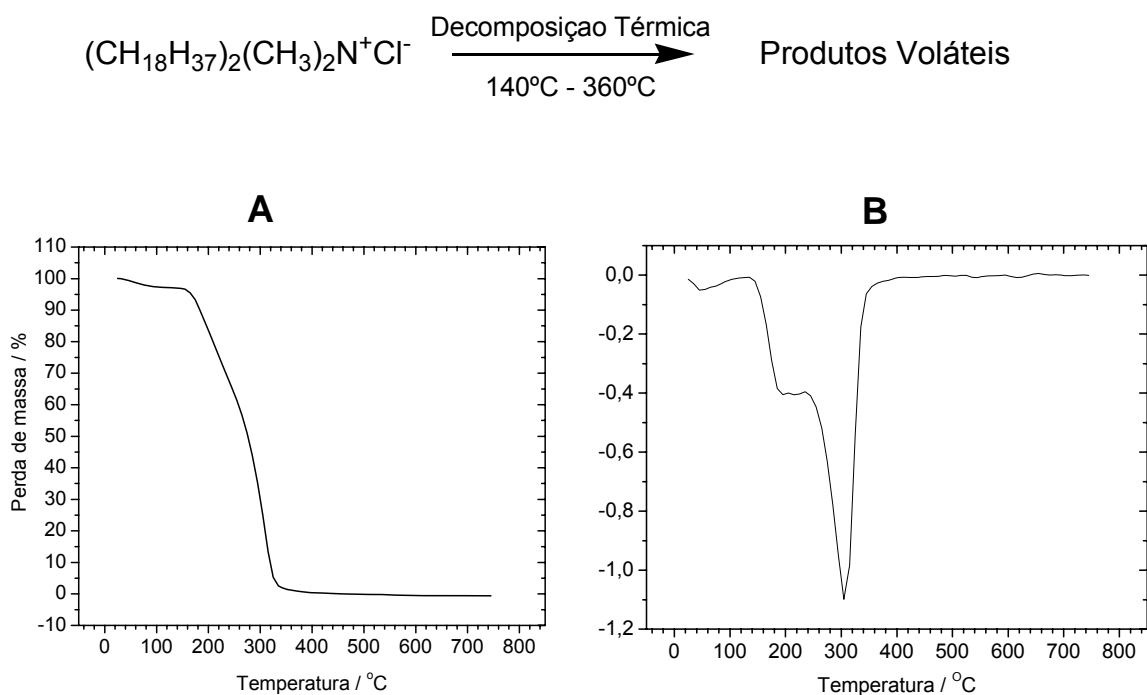


Figura 5. 4. Curva TG (A) e DTG (B) do cloreto dimetildiocetadecilamônio

5.3.2. Caracterização dos compósitos DMDO / suporte

A discussão relativa aos compósitos preparados será feita em função da técnica ou método empregado na caracterização.

Os compósitos preparados serão identificados pelo suporte utilizado (CMicro, CMeso, Si e Al) seguido da quantidade de DMDO determinado pela termogravimetria.

Análise Termogravimétrica

A estabilidade térmica e os teores de DMDO nos compósitos foram estudados através da termogravimetria. As curvas TG/DTG para os compósitos CMicro são mostradas na Figura 5. 5.

Pode-se perceber que o CMicro apresenta uma perda inicial de massa cerca de 10%, no intervalo entre 25 e 110°C, que pode ser atribuída a água adsorvida pelo carvão. É interessante notar que esta perda tem a tendência de diminuir ao passo em que a proporção de DMDO impregnado aumenta.

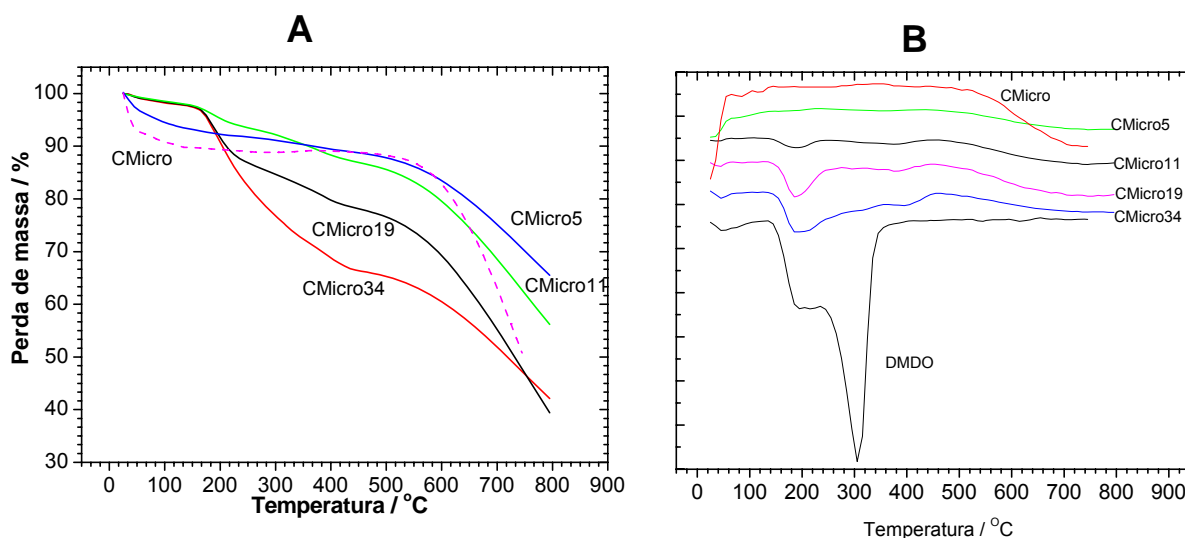


Figura 5. 5. Curvas TG (A) e DTG (B) dos CMicro5, 11, 19 e 34

No intervalo entre 120 e 450°C o CMicro é estável termicamente e não mostra qualquer perda de massa relevante. Acima de 500°C ocorre uma perda de massa que está associada à oxidação do carvão a CO_2 , devido à presença de pequenas quantidades de O_2 presentes no nitrogênio utilizado.

Já os compósitos impregnados com DMDO apresentam uma crescente perda de massa até 450°C de aproximadamente 5, 11, 19 e 34% de perda. Estas perdas estão diretamente associadas ao teor de DMDO adsorvido no suporte. É interessante notar que o intervalo de decomposição do DMDO suportado no CMicro (120 -450°C) é maior do que o intervalo para o DMDO puro (140- 360°C). Isto indica que o DMDO possui uma forte interação com o CA, devido à alta dispersão sobre a superfície do suporte.

É interessante notar que as curvas DTG dos compósitos são bastante diferentes das curvas DTG do DMDO puro. Isto indica novamente que o DMDO está bem disperso e interage fortemente com a superfície do compósito.

As curvas TG/DTG para os compósitos DMDO/CMeso são mostradas na Figura 5. 6.

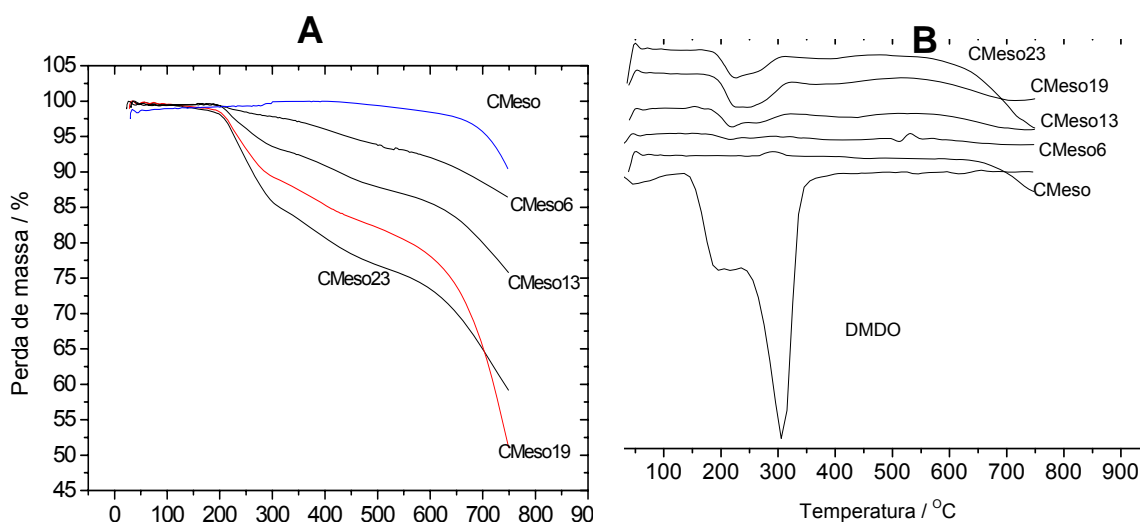


Figura 5. 6. Curvas TG(A) e DTG(B) dos CMeso 6, 13, 19 e 23

No intervalo entre 25 e 620°C o CMeso é estável termicamente e não mostra qualquer perda de massa relevante. Acima de 620°C ocorre uma perda de massa que está associada à oxidação do carvão a CO₂, devido à presença de pequenas quantidades de O₂ presentes no nitrogênio utilizado.

Já os compósitos impregnados com DMDO apresentam uma crescente perda de massa no intervalo de 175 e 550°C de aproximadamente 6, 13, 19 e 23% de perda para os compósitos CMeso. Estas perdas estão diretamente associadas ao teor de DMDO adsorvido no suporte.

Observa-se que o intervalo de decomposição do DMDO suportado no CMeso (170 -550°C) é maior do que o intervalo para o DMDO puro (140- 360°C). Estes resultados indicam que o DMDO possui uma forte interação com o CMeso.

As curvas TG/DTG para os compósitos DMDO/Sílica são mostradas na Figura 5. 7.

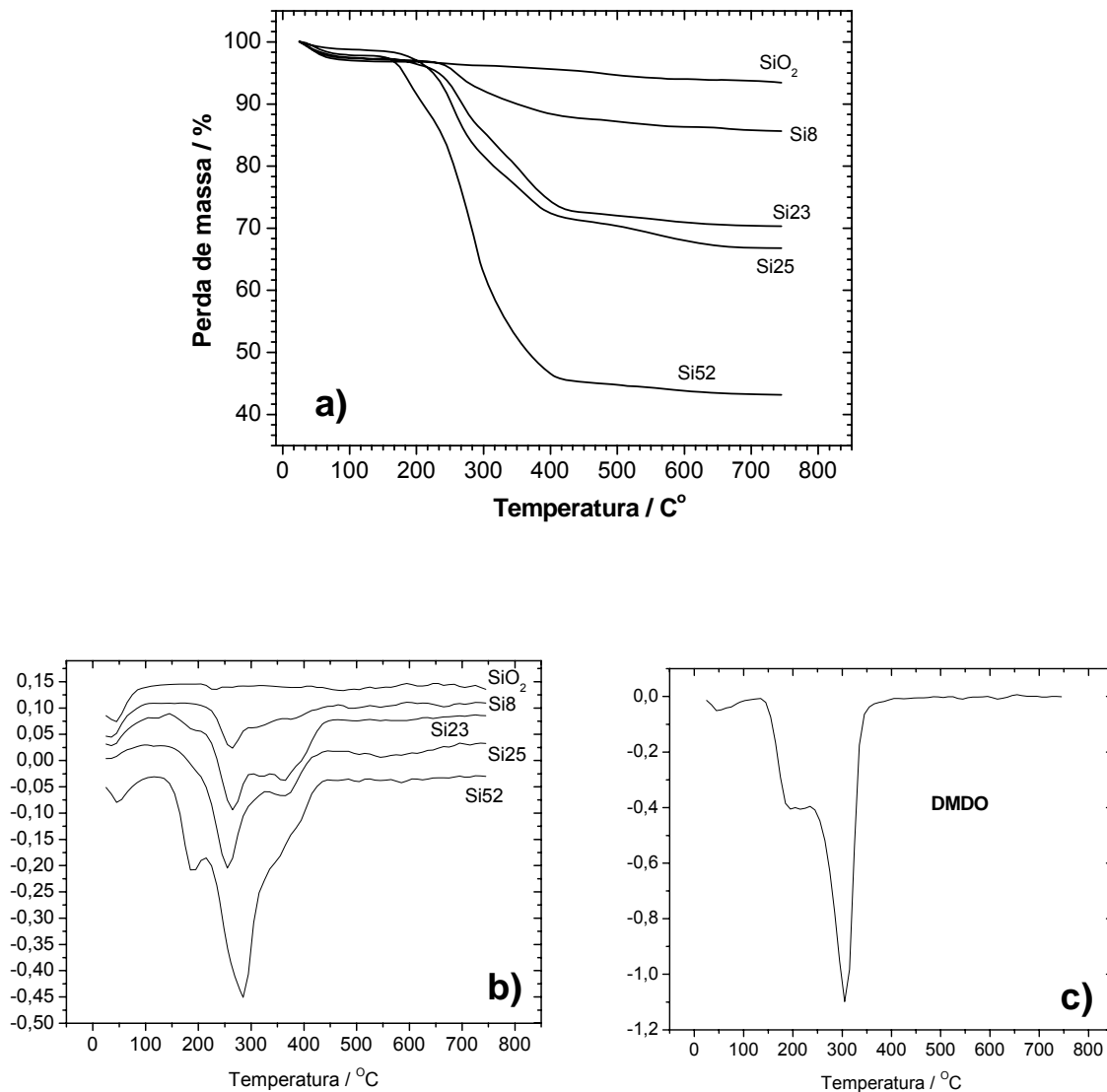


Figura 5. 7. Curvas TG (a) e DTG (b e c) dos compósitos sílica e Si8, 23, 25 e 52 e DMDO

Pode-se perceber que a sílica, ao contrário do CA, tem uma perda de massa pequena no intervalo de 25 a 750°C, não chegando a 6%. A sílica é um material de alta resistência térmica, não havendo perda significativa de massa mesmo em temperatura relativamente baixas.

No intervalo entre 160 e 400°C os compósitos impregnados com DMDO apresentam uma crescente perda de massa nesta região, 8, 23, 25 e 52% de perda.

Novamente observa-se que as curvas DTG do compósitos Si8, Si23 e Si25 são muito diferentes da curva DTG para o DMDO puro. O que sugere uma alta dispersão e forte interação com a sílica. Por outra lado a curva DTG para o compósito Si52 é muito semelhante a do DMDO puro. Esta semelhança indica que o DMDO está presente como uma fase segregada e com menor interação com a matriz de sílica.

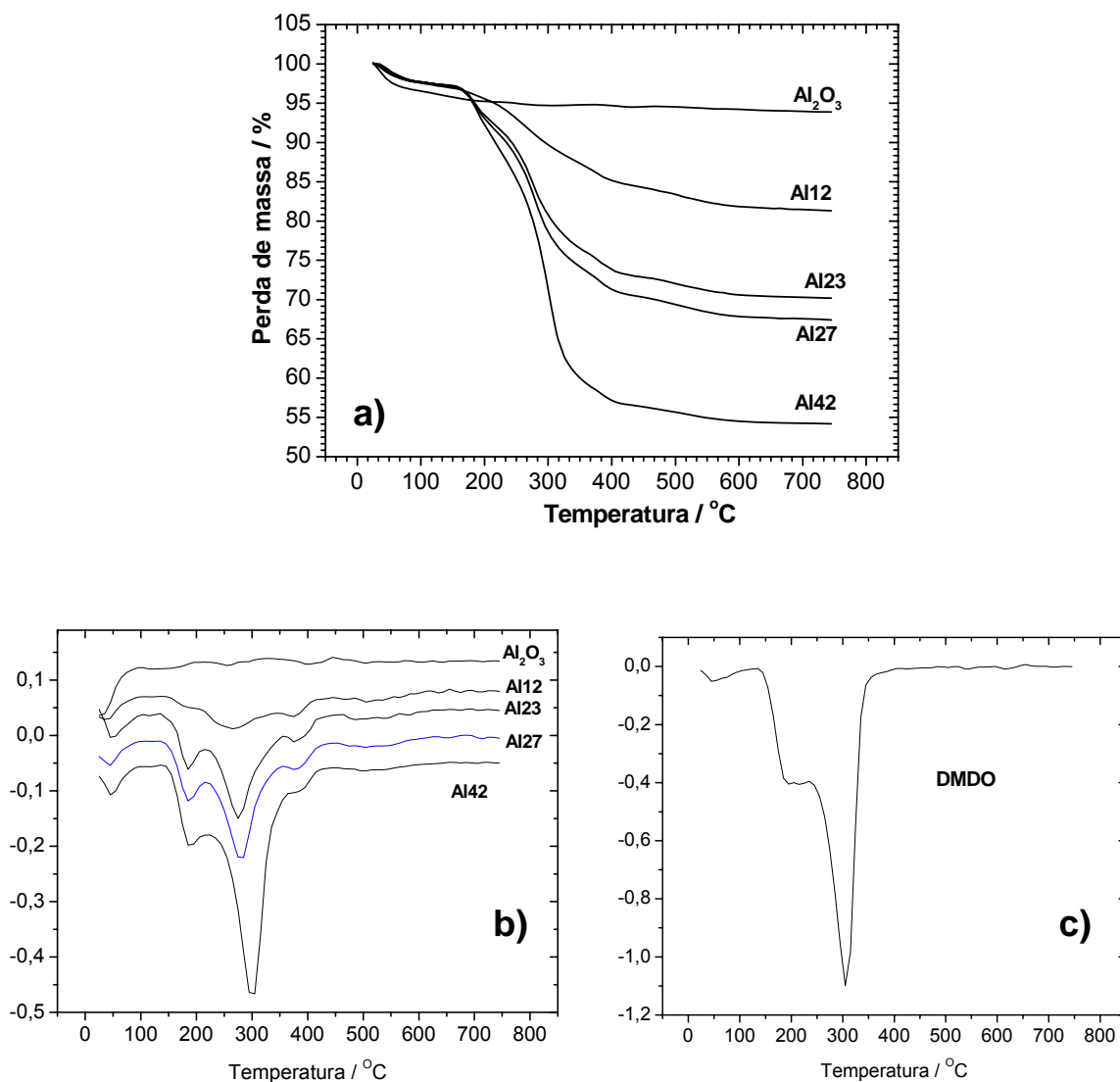


Figura 5. 8. Curvas TG (a) e DTG (b e c) dos compósitos alumina, Al12, 23, 27 e 42 e DMDO

As curvas TG/DTG para os compósitos DMDO/alumina são mostradas na Figura 5. 8.

Assim como a sílica, a alumina também é um material com alta resistência térmica, logo sua curva TG não apresenta nenhuma perda significativa de massa no intervalo entre 25 e 750°C.

Os compósitos Al1, 2, 3 e 4 apresentam perdas de 12, 23, 27 e 42%, respectivamente, no intervalo de 140 a 420°C. Como a sílica não possui perda neste intervalo, estes valores se referem a decomposição do DMDO.

A curva DTG do compósito Al12 é muito diferente da curva DTG para o DMDO puro. O que sugere uma alta dispersão e forte interação com a alumina. Mas as curvas DTG para os compósitos Al23, 27 e 42 são muito semelhante a do DMDO puro. Esta semelhança indica que o DMDO está presente como uma fase segregada e com menor interação com a matriz de alumina, da mesma forma como ocorre com a sílica.

Adsorção de nitrogênio

A área superficial dos compósitos foi obtida, através do tratamento matemático pelo método BET, dos dados obtidos por meio de isotermas de N₂. A análise destes dados permitiu verificar como a adsorção do DMDO afetou a estrutura porosa dos suportes.

As isotermas para o carvão puro CMicro e os compósitos CMicro5 e 11 são mostradas na Figura 5. 9.

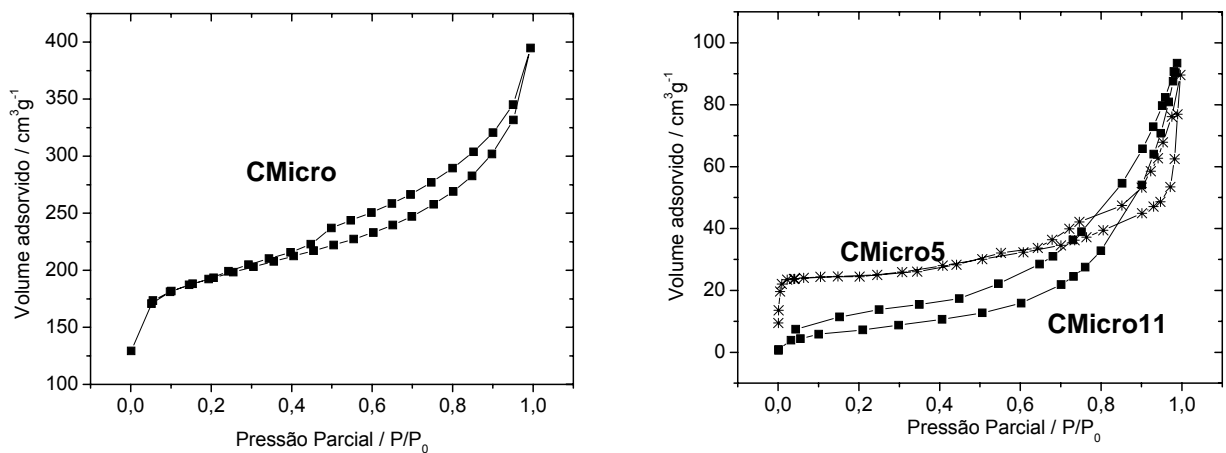


Figura 5. 9. Isotermas de N₂ dos compósitos CMicro, CMicro5 e 11

O CMicro sem DMDO possui uma área superficial de cerca de $695 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, enquanto que para os compósitos CMicro5 e 11 há uma queda brusca, como mostra a Figura 5. 10, no valor da área para 101 e $19 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ respectivamente para os compósitos CMicro19 e 34 áreas são próximas a 0.

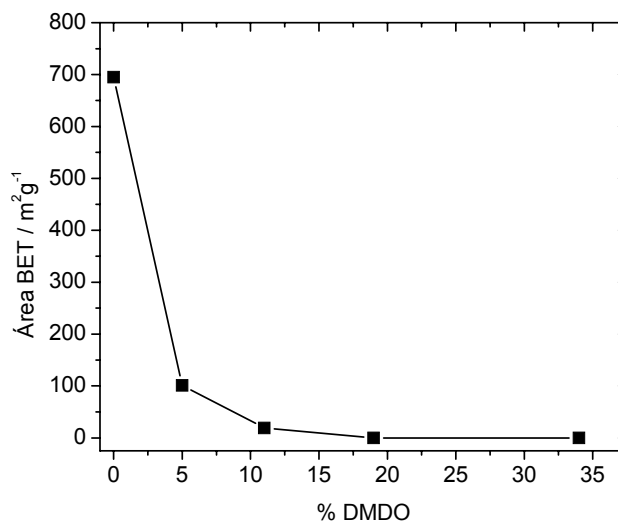


Figura 5. 10. Variação da área BET em função da proporção de DMDO no CMicro, CMicro5, 11, 19 e 34.

A análise das isotermas de adsorção de N_2 para as amostras CMeso (Figura 5. 11) mostra aspectos importantes. A isoterma para o CMeso é um exemplo clássico de uma isoterma do Tipo IV, comum a materiais mesoporosos, que tem por principal característica a existência de histerese.

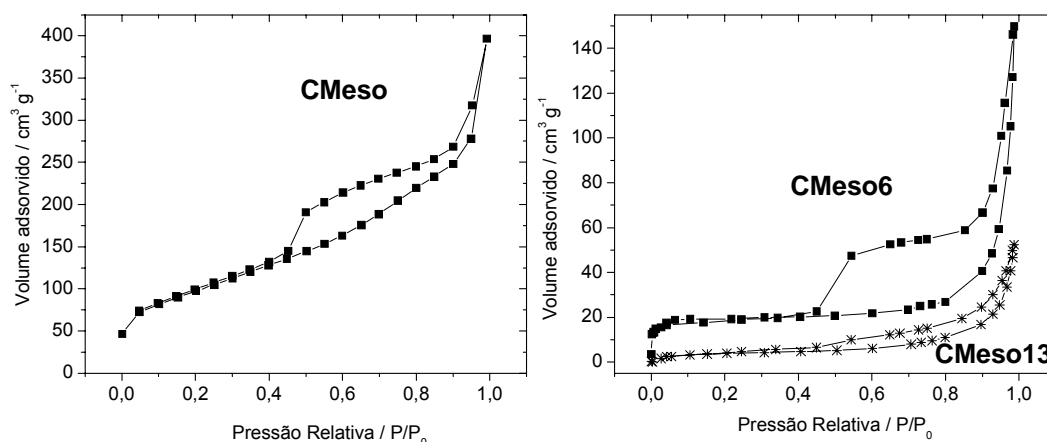


Figura 5. 11. Isotermas de adsorção de N_2 do CMeso e dos compósitos CMeso6 e 13

A isoterma dos compósitos CMeso6 e 13 são do Tipo II, associada à materiais tipicamente não porosos, indicando que o DMDO obstruiu os mesoporos da estrutura porosa dos compósitos.

A Figura 5. 12 mostra a variação da área BET em função da porcentagem de DMDO no compósito.

O CMeso possui uma área superficial de $ca.345 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, enquanto que os compósitos CMeso6 e 13 possuem áreas de, respectivamente, $78 \text{ e } 15 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, e os CMeso19 e 23 áreas iguais a $0 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Da mesma forma que ocorre para o CMicro, há uma diminuição drástica da área superficial. Pode-se notar que, comparando as Figura 5. 10 e Figura 5. 12, a diminuição da área superficial para o CMeso é menos intensa do que aquela para o CMicro.

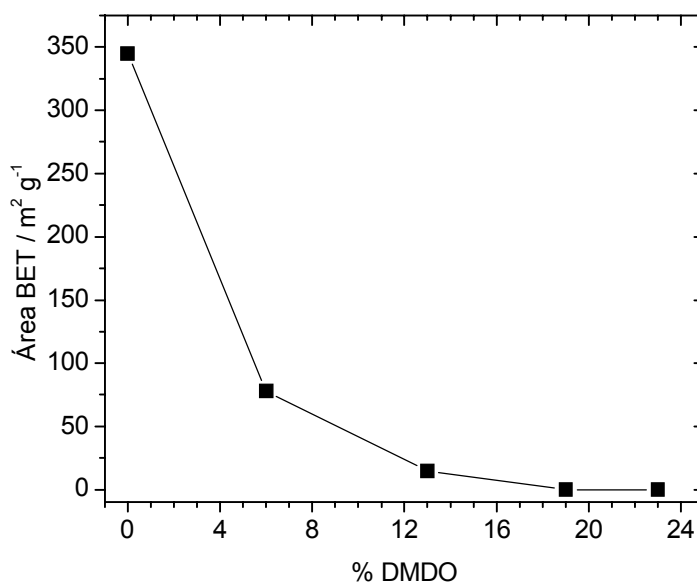


Figura 5. 12. Variação da área BET em função da proporção de DMDO no CMeso, CMeso6, 13, 19 e 23

As isotermas de adsorção de N_2 para os compósitos DMDO/Sílica são mostradas na Figura 5. 13.

A sílica é um material essencialmente mesoporoso, como pode ser constatado pela análise de suas isotermas, tipicamente do Tipo IV. Diferentemente dos compósitos CMeso, os compósitos Si mantêm isotermas do Tipo V, indicando a obstrução apenas parcial dos mesoporos.

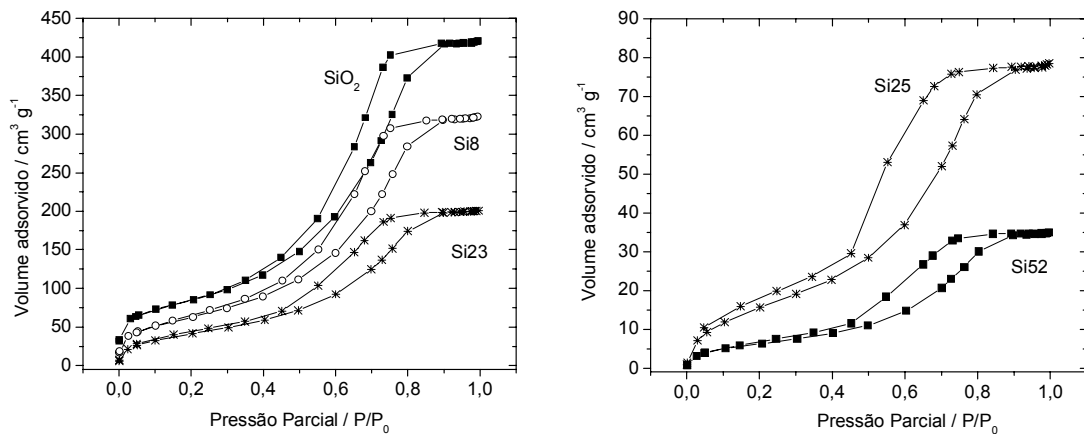


Figura 5. 13. Isotermas de adsorção de N₂ da sílica pura e dos compósitos Si8, 23, 25 e 52%

A sílica pura possui uma área superficial de 294 m²g⁻¹ e os compósitos Si8, 23, 25 e 52 possuem área de 227, 155, 61 e 23 m²g⁻¹. Nota-se que a diminuição da área em função da quantidade de DMDO (Figura 5. 14) é menos acentuada quando comparada aos outros suportes, principalmente o CMicro. Isto mostra que o DMDO não obstruiu os poros da sílica, mesmo em porcentagens mais elevadas.

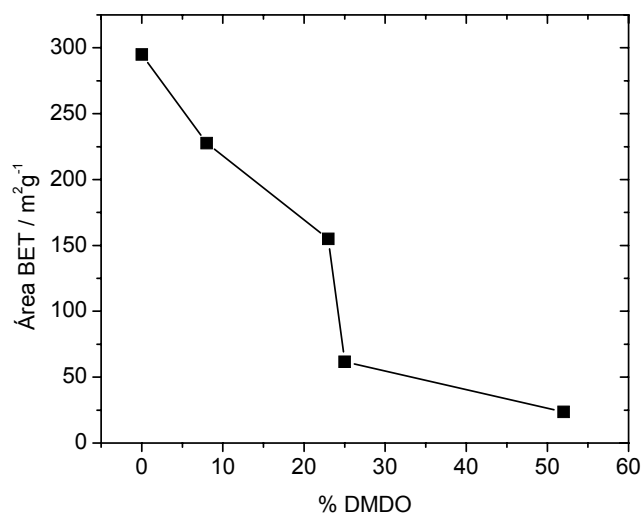


Figura 5. 14. Variação da área BET em função da proporção de DMDO na sílica pura e nos compósitos Si8, 23, 25 e 52

As isotermas de adsorção de N₂ para os compósitos DMDO/alumina são mostradas na Figura 5. 15.

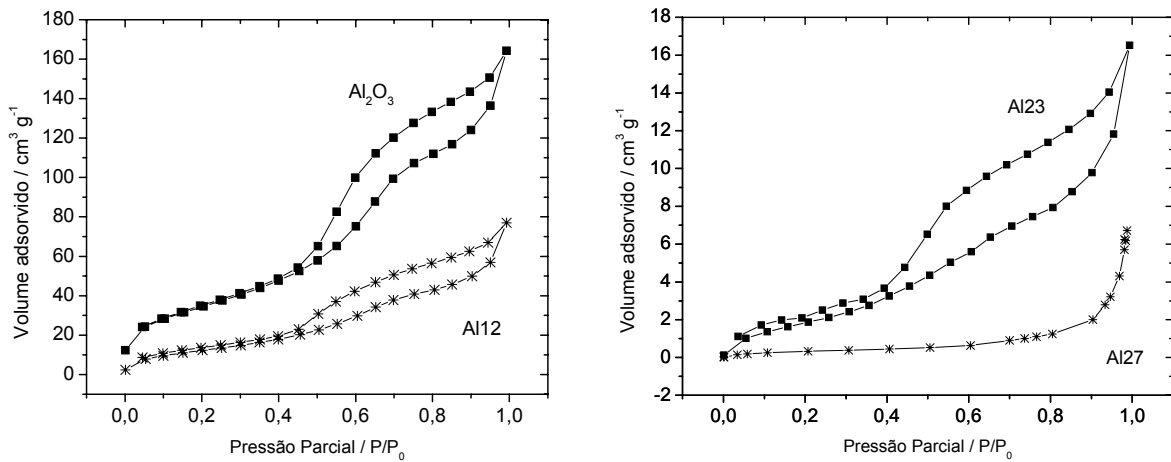


Figura 5. 15. Isotermas de adsorção de N₂ da alumina pura e dos compósitos Al12, 23 e 27

Em relação as isoterma, o comportamento verificado para os compósitos Al foi similar aquele apresentado para os compósitos Si, apenas o compósito Al27 mostrou uma isoterma típica de materiais não porosos, indicando a obstrução total dos poros neste compósito.

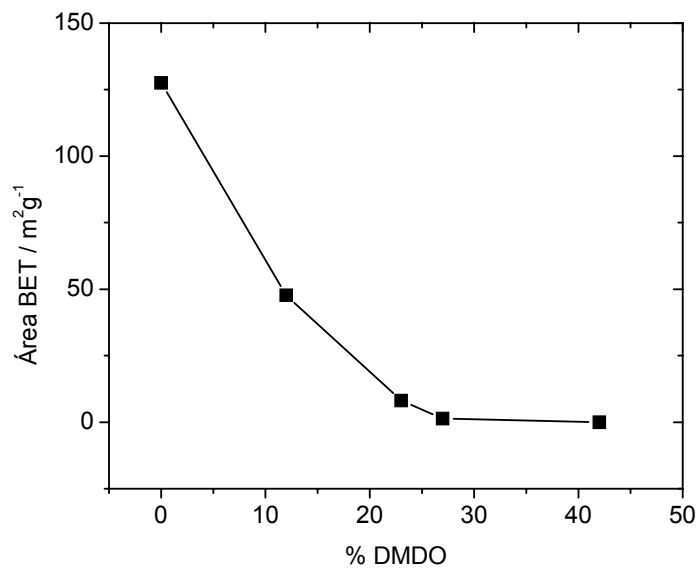


Figura 5. 16. Variação da área BET em função da proporção de DMDO na alumina pura e nos compósitos Al12, 23 e 27

A área superficial da alumina pura é de cerca de $127 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. As amostras AI9, 22, 27 e 42 apresentam áreas de 47, 8, 2 e $0 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Os compósitos DMDO/Alumina também sofrem uma forte diminuição da área superficial (Figura 5. 16), porém de forma intermediária entre os carvões ativados, tanto em pó quanto em grânulo, e a sílica

O CMicro utilizado neste trabalho é essencialmente microporoso, como mostra a distribuição de poros da Figura 5. 17, e os microporos são aqueles com diâmetro inferior a 2 nm , ou seja muito estreitos, logo podem ser facilmente obstruídos por algum composto adsorvido na superfície, especialmente um com a dimensão do DMDO. Uma análise da distribuição de poros demonstra que houve uma grande diminuição no volume de poros do CMicro5 em relação ao CMicro. Pode-se perceber também a diminuição da contribuição dos microporos no volume de poros do compósito.

Deve se levar em consideração que o DMDO é um composto com duas longas cadeias carbônicas C18, que conferem a ele grande interação com a superfície do CMicro, facilitando assim a obstrução dos poros. Além disso cada cadeia carbônica C18 do DMDO mede aproximadamente 20 \AA (considerando a ligação C—C com $1,5 \text{ \AA}$ e ângulo de 109°), que é muito próximo ao diâmetro de um microporo. Este resultado sugere que as moléculas do DMDO podem facilmente bloquear os poros.

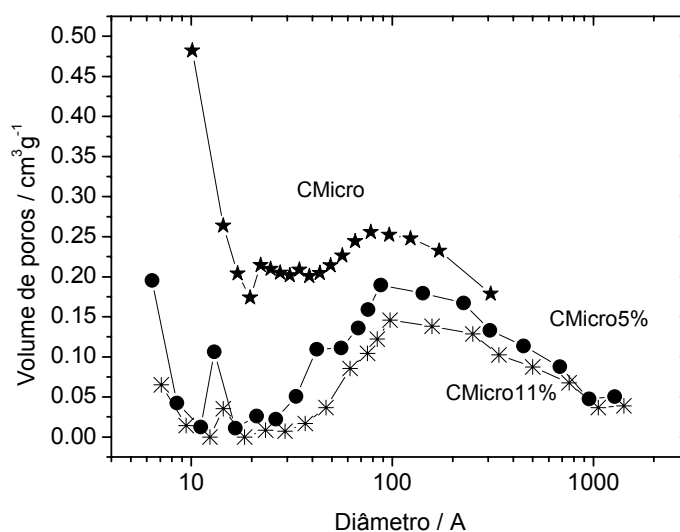


Figura 5. 17. Distribuição de poros do CMicro, CMicro5 e 11

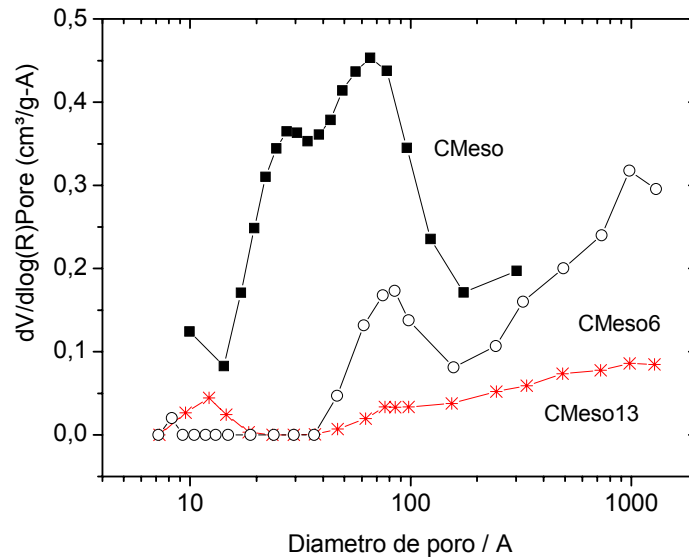


Figura 5. 18. Distribuição de poros dos compósitos CMeso, CMeso6 e 13

O CMeso é um carvão mesoporoso. A distribuição de poros (Figura 5. 18) mostra claramente que o CMeso possui a maior parte de seu volume de poros relacionado a mesoporosidade.

Através da distribuição de poros dos compósitos Si (Figura 5. 19) observa-se que a presença do DMDO não altera a distribuição de tamanho de poros, mas apenas diminui o volume dos poros. Este resultado indica que o DMDO está preenchendo completamente alguns poros, mas deixando livres outros, mesmo para os compósitos com maior porcentagem de DMDO.

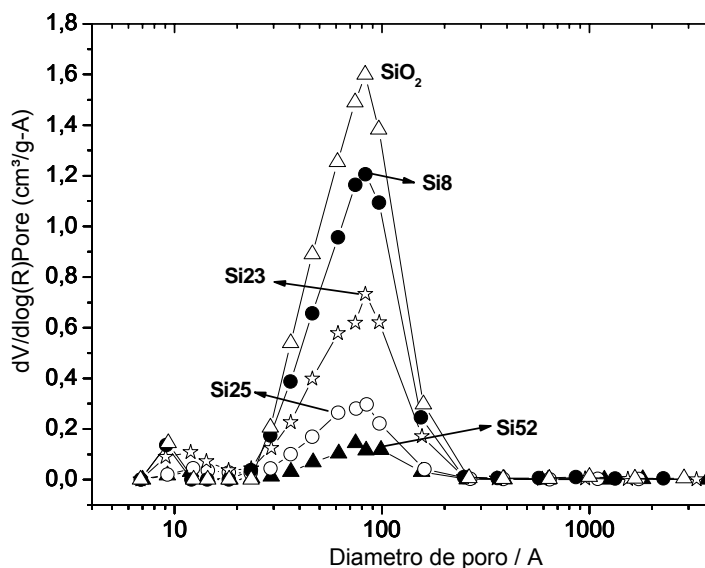


Figura 5. 19. Distribuição de poros dos compósitos sílica, Si8, 23, 25 e 52.

A alumina, assim como a sílica, é um material mesoporoso, conforme mostra a distribuição de poros na Figura 5. 20.

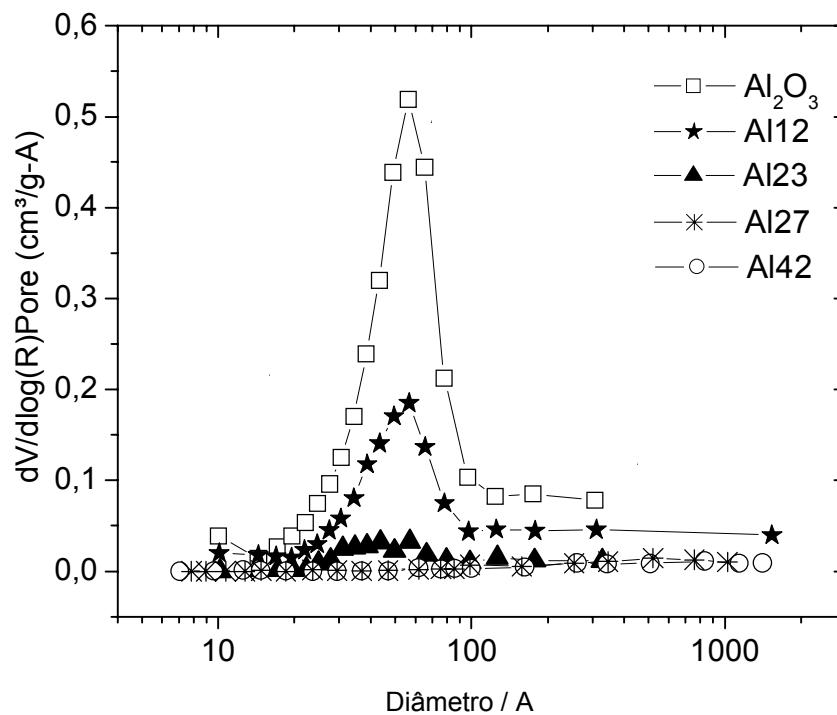


Figura 5. 20. Distribuição de poros dos compostos alumina, Al12, 23, 27 e 42

Este comportamento intermediário também pode ser verificado pelas isotermas de adsorção de N₂ (Figura 5. 15). As isotermas da alumina pura, do Al12 e 23 são do Tipo IV que, conforme já discutido, é característica de compostos mesoporosos. Mas a isoterma do composto Al27 é do Tipo II, característica de compostos não porosos, não apresentando histerese.

Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias referentes aos compostos baseados em carvões ativados microporosos são mostradas nas Figura 5. 21 e Figura 5. 22 e para os carvões ativados mesoporosos na Figura 5. 23.

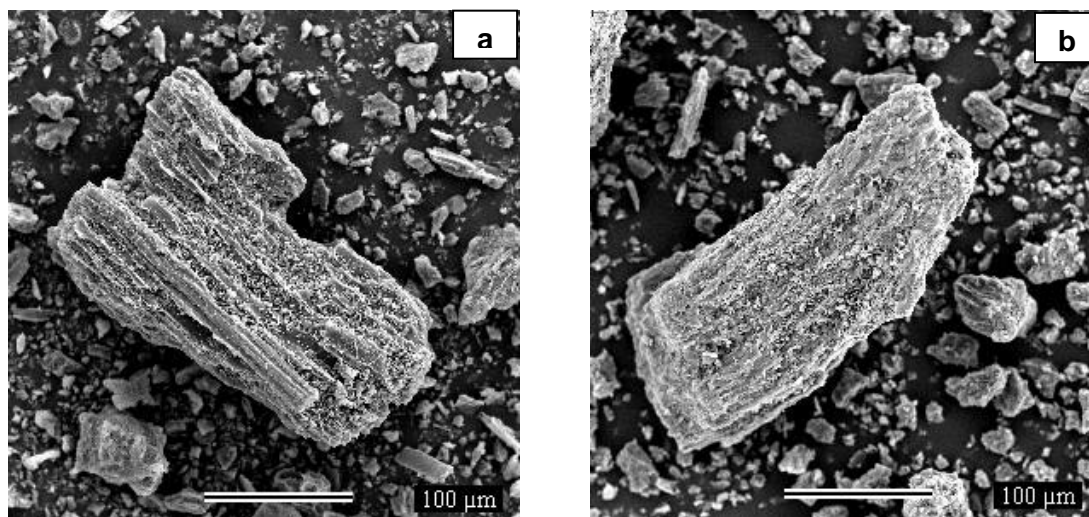


Figura 5. 21. Microscopia Eletrônica de Varredura do CMicro (a) e do compósito CMicro35(b)

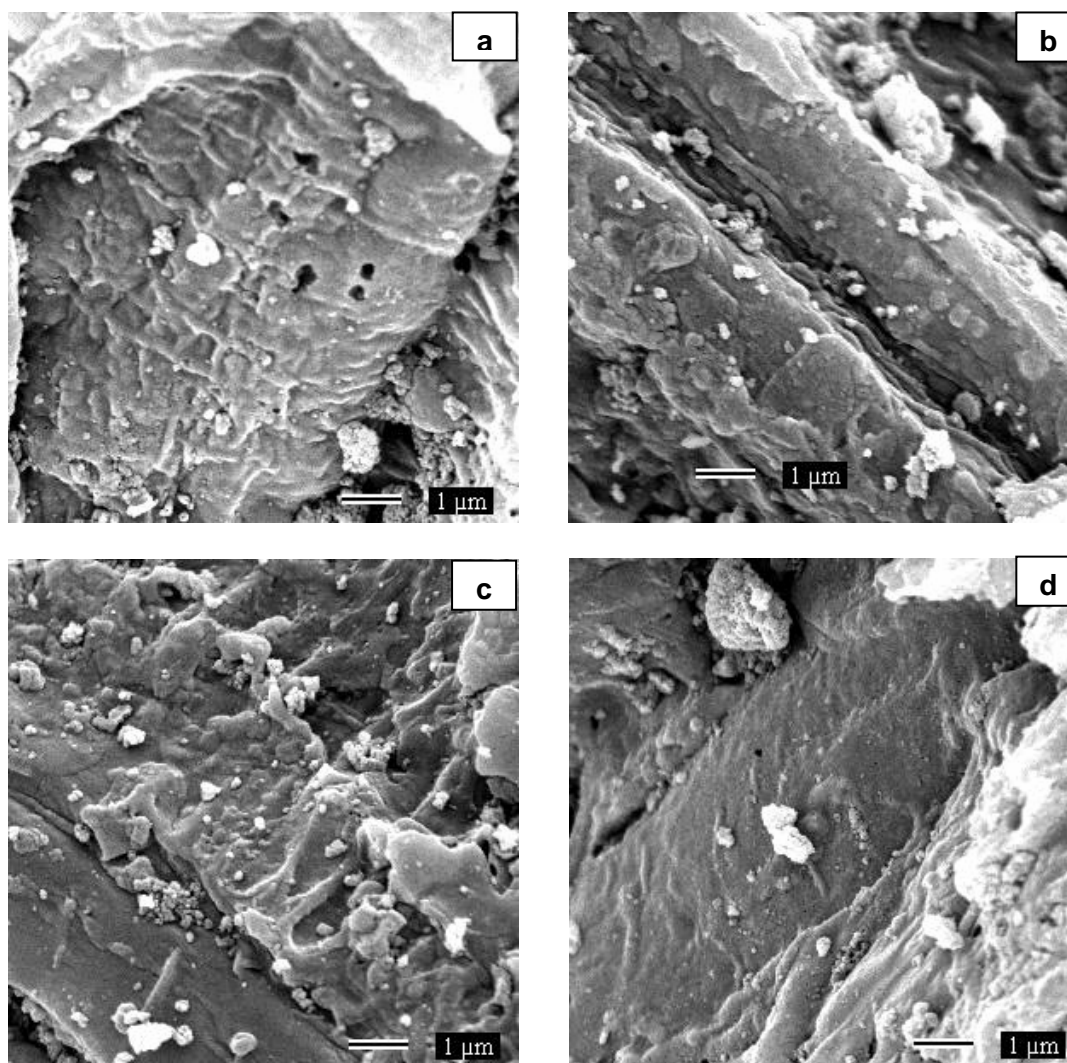


Figura 5. 22. Microscopia Eletrônica de Varredura do CMicro (a) e dos compósitos CMicro11 (b), CMicro19 (c) e CMicro35 (d)

As micrografias obtidas não mostraram qualquer mudança significativa em relação à morfologia superficial dos compósitos, tanto para aqueles que usam o carvão microporoso quanto para os suportes mesoporosos (Figura 5. 21).

A Figura 5. 22 mostra as micrografias dos compósitos CMicro, CMicro11, 19 e 34 com um aumento maior. Nota-se que também não há variação significativa na morfologia dos compósitos em relação ao CA sem DMDO. As micrografias obtidas para os compósitos CMeso, CMeso6, 13 e 23 (Figura 5. 23) mostram o mesmo comportamento, mesmo para altos teores de DMDO

Estas observações sugerem que o cloreto dimetildioctadecilamônio está bem disperso na superfície do carvão ativado, sendo ele micro ou mesoporoso.

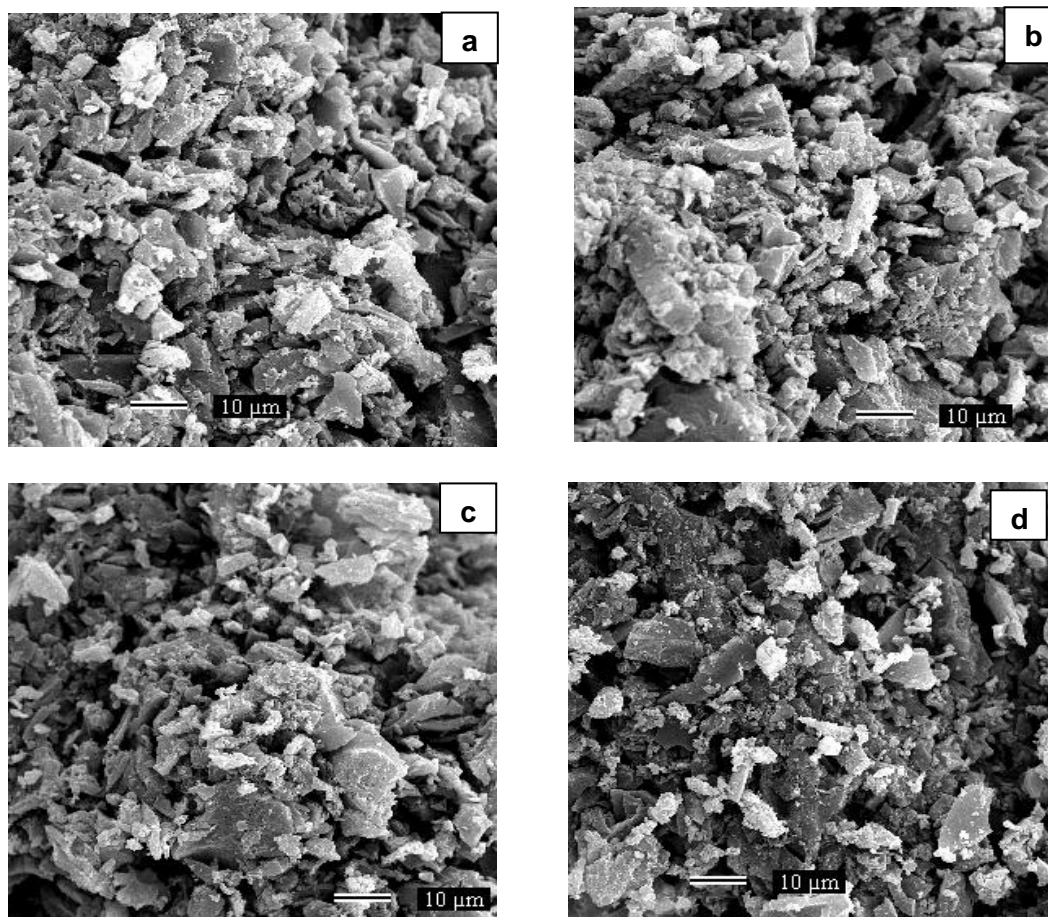


Figura 5. 23. Microscopia Eletrônica de Varredura do CMeso (a) e dos compósitos CMeso6 (b), 13 (c) e 23 (d)

Já para os compostos que utilizam a sílica e a alumina como suporte, as micrografias são mostradas nas Figura 5. 24 e Figura 5. 25 para a sílica e Figura 5. 26 e Figura 5. 27 para a alumina.

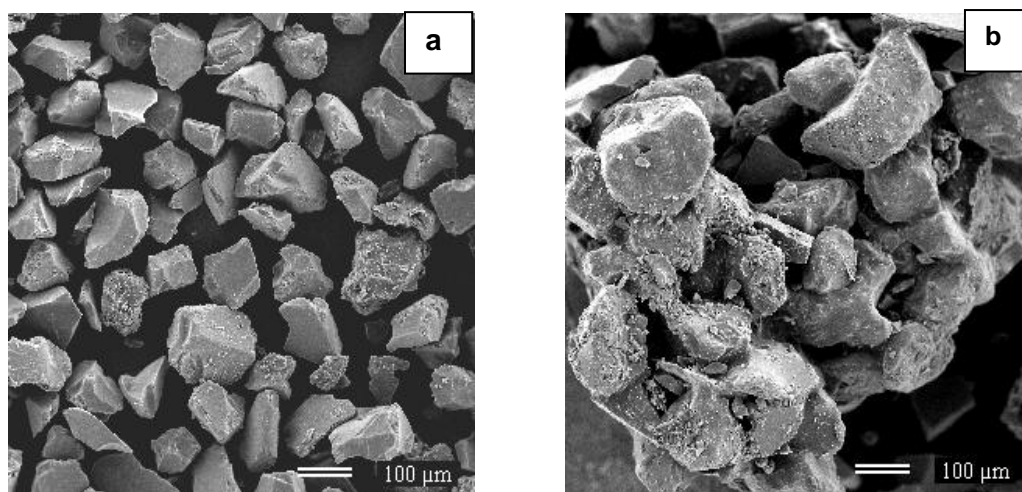


Figura 5. 24. Microscopia Eletrônica de Varredura da sílica (a) e do composto Si52 (b)

A micrografia da sílica pura (Figura 5. 24.a) mostra os grânulos dispersos e com arestas bem definidas das partículas de SiO_2 . Por outro lado a micrografia do Si52 (Figura 5. 24.b) mostra os grânulos semelhantes porém que parecem estar aglutinados. Provavelmente esta aglutinação é devida a presença do DMDO segregado na superfície dos compostos.

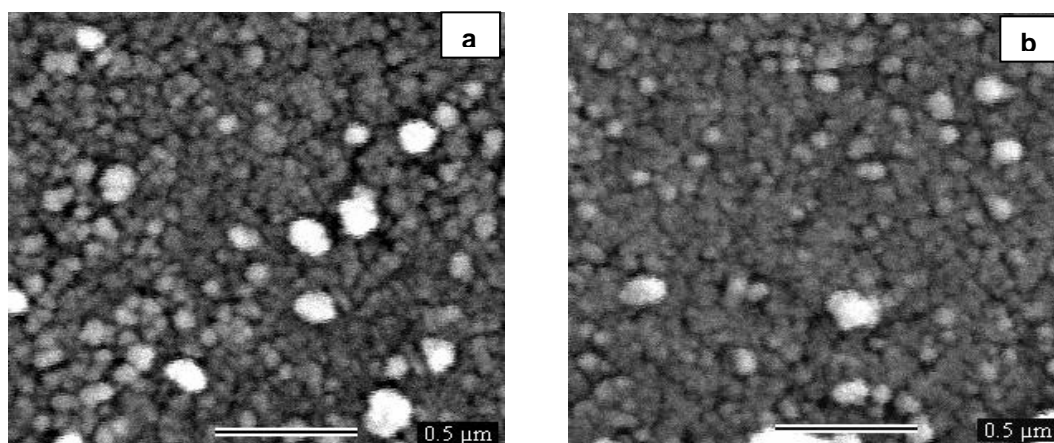


Figura 5. 25. Microscopia Eletrônica de Varredura da sílica (a) e do composto Si23 (b)

No entanto, uma análise da morfologia mais fina do compósito (Figura 5. 25) em varias regiões de deferentes partículas revela que não há mudança visível na morfologia do compósito, tanto para o Si23 quanto para o Si52, em relação a sílica pura. Isto sugere que o DMDO adsorvido na sílica está disperso de forma homogênea na superfície especialmente dos compósitos com baixo teor de DMDO.

As micrografias dos compósitos suportadas em alumina mostram, da mesma que ocorreu com a sílica, que o DMDO age como um aglutinante.

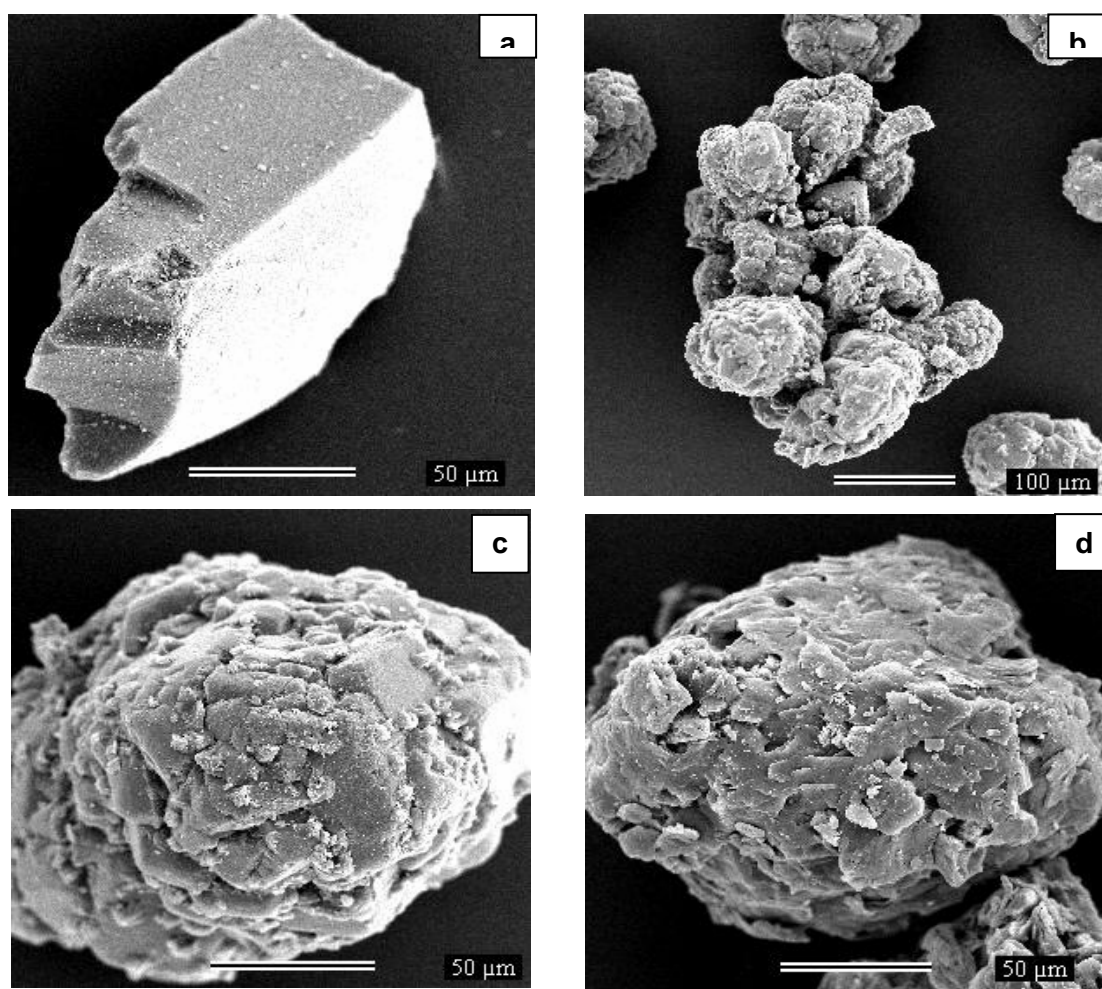


Figura 5. 26. Microscopia Eletrônica de Varredura da alumina (a) e dos compósitos Al23 (c) e Al42 (b e d)

A imagem da alumina pura (Figura 5. 26.a) a partícula tem dimensões de aproximadamente 150x100 nm, enquanto que para Al42 (Figura 5. 26.b) observou-se partículas aglutinadas com aglomerados de dimensões 300x200 nm, aproximadamente. A micrografia Figura 5. 26.c , que é uma ampliação da Figura 5.

26.b, mostra em detalhe a ligação de duas partículas da alumina impregnada com o DMDO.

Na Figura 5. 26.c também pode-se notar que a morfologia da partícula é alterada, quando comparada a da alumina pura. A alumina pura tem uma superfície regular, com planos bem definidos, enquanto que a Al apresenta uma superfície irregular.

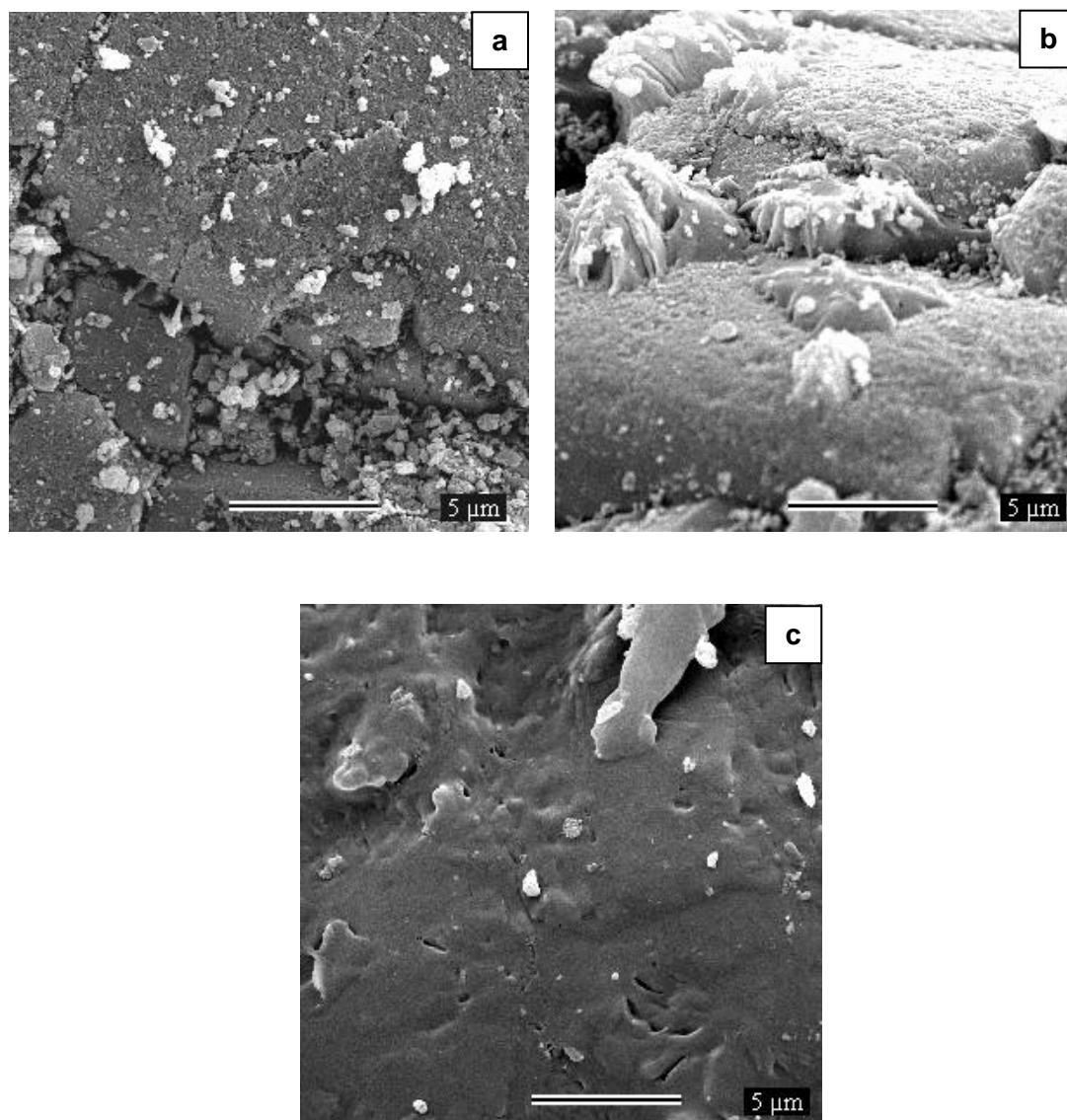


Figura 5. 27. Microscopia Eletrônica de Varredura alumina (a) e dos compostos Al23 (b) e Al42 (c)

Através das micrografias da Figura 5. 27 pode-se analisar a morfologia mais fina dos compostos. A Figura 5. 27.a mostra uma superfície mais regular, com algumas arestas e fissuras. Já a Figura 5. 27 b e c mostram uma superfície mais

amorfa, sugerindo que o DMDO não está bem disperso e se encontram segregados na superfície destes compósitos.

Testes de adsorção de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

O ânion utilizado para os testes de adsorção foi o dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). O processo de troca iônica esperado entre o DMDO e o $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ é representado esquematicamente na Figura 5. 28.

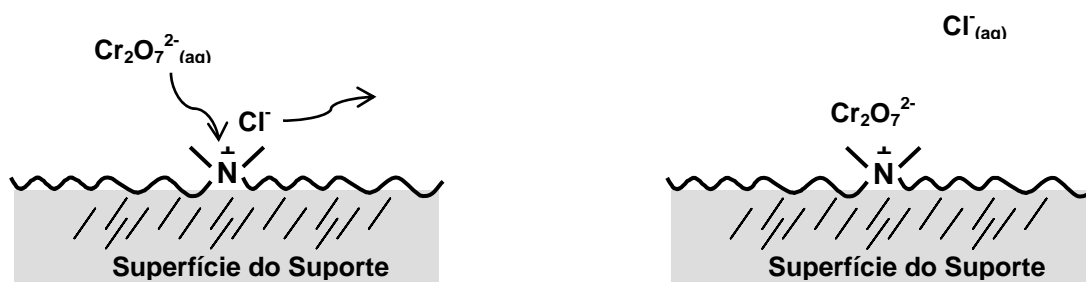


Figura 5. 28. Ilustração do processo de troca iônica envolvendo o DMDO suportado e o íon dicromato

O cromo está presente no meio ambiente predominante na forma trivalente Cr(III) , que é de ocorrência natural, além de ser um nutriente essencial ao homem. Outra forma do cromo, a hexavalente Cr(VI) , é extremamente tóxica e é classificada como carcinogênica.^{15,16} Assim, sua remoção da água é de grande interesse ambiental.

Em soluções aquosas, o Cr(VI) existe em nas formas: cromato CrO_4^{2-} , dicromato $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ e hidrogenocromato HCrO_4^- . Vários estudos mostram que a espécie dominante depende do pH e da concentração da solução: CrO_4^{2-} é predominante em soluções básicas, H_2CrO_4^- é predominante em $\text{pH} < 1$, enquanto que o HCrO_4^- e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ são predominantes no intervalo de pH entre 2–6.

O cromo é usado em varias aplicações industriais. Incluindo a produção de aço inoxidável e em produtos refratários como tijolos e cimentos. Ele também é usado na produção de pigmentos, para o tratamento de superfícies metálicas e também no curtimento do couro.^{17,18} Vários métodos foram usados para a remoção do cromo de água residuais como membranas de filtração,¹⁹ resinas de troca

aniônica²⁰ e a adsorção em diferentes adsorventes.²¹ Existem diversos trabalhos na literatura onde resinas de troca iônica^{22, 23} e carvões ativados modificados²⁴ são utilizados para adsorver Cr(III) e Cr(VI).

A seguir será discutida a adsorção do dicromato nos diversos compósitos produzidos. As isotermas de adsorção de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ para os compósitos DMDO/CMicro são mostradas na Figura 5. 29.

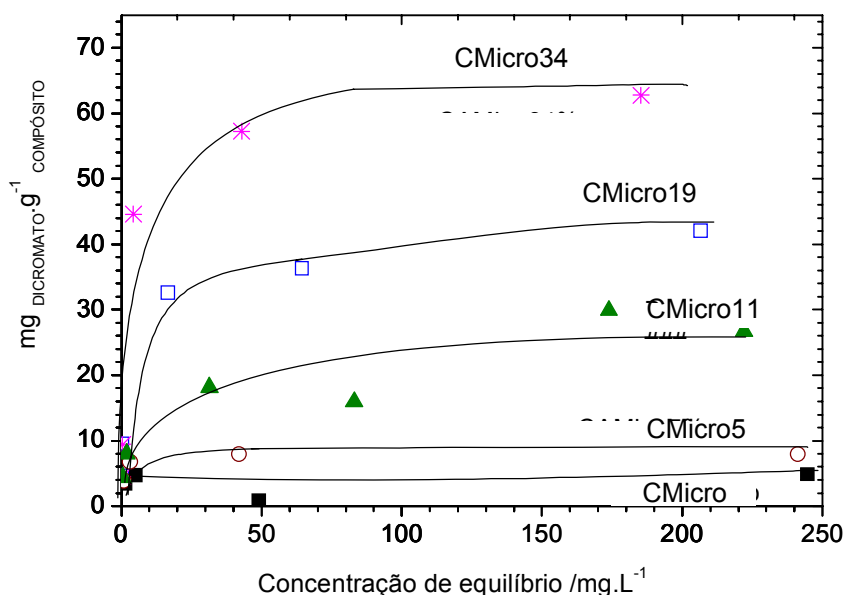


Figura 5. 29. Isotermas de adsorção de dicromato de potássio para CMicro e os compósitos CMicro 5, 11, 19 e 34

As isotermas mostram que o CMicro sem o DMDO adsorve uma quantidade muito pequena de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, cerca de 5 mg de dicromato por grama de carvão. O CMicro apresenta uma superfície hidrofóbica, com um número baixo de sítios ácidos, logo o dicromato deve ter pouca afinidade com a superfície do CMicro, não possibilitando, portanto, uma alta capacidade de remoção deste ânion.

O compósito CMicro5 adsorveu cerca de 7mg de dicromato, o CMicro11 adsorveu 25 mg.g^{-1} , CMicro19 adsorveu 40 mg.g^{-1} e o CMicro34 62 mg.g^{-1} . Outro ponto importante é que quanto maior a massa de DMDO maior a quantidade de dicromato adsorvida, em uma relação quase linear, como mostra a Figura 5. 30. É interessante notar que em todos os compósitos a quantidade de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, em mmol, é menor do que a quantidade de sítios ativos do DMDO disponíveis. Isto indica que parte do DMDO não está disponível para a troca iônica.

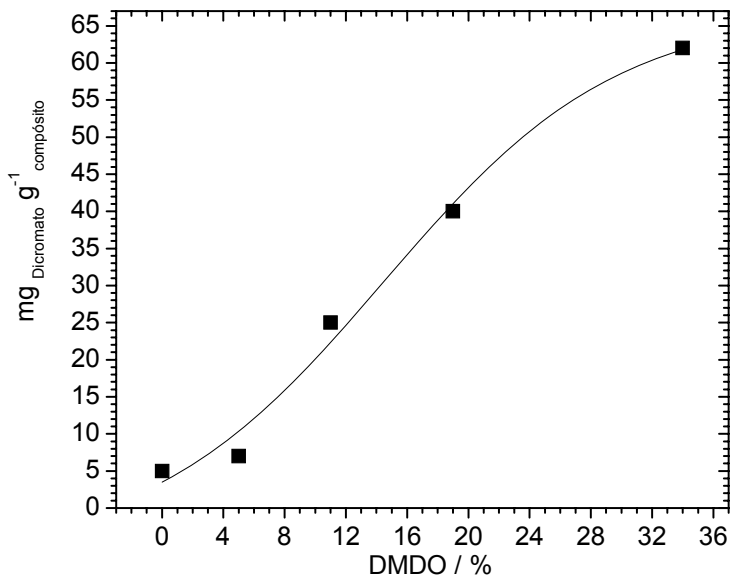


Figura 5. 30. Massa de dicromato adsorvida por grama de composto CMicro função da % de DMDO

A Figura 5. 31 mostra as isoterma de adsorção do $Cr_2O_7^{2-}$ para os compósitos DMDO/CMeso.

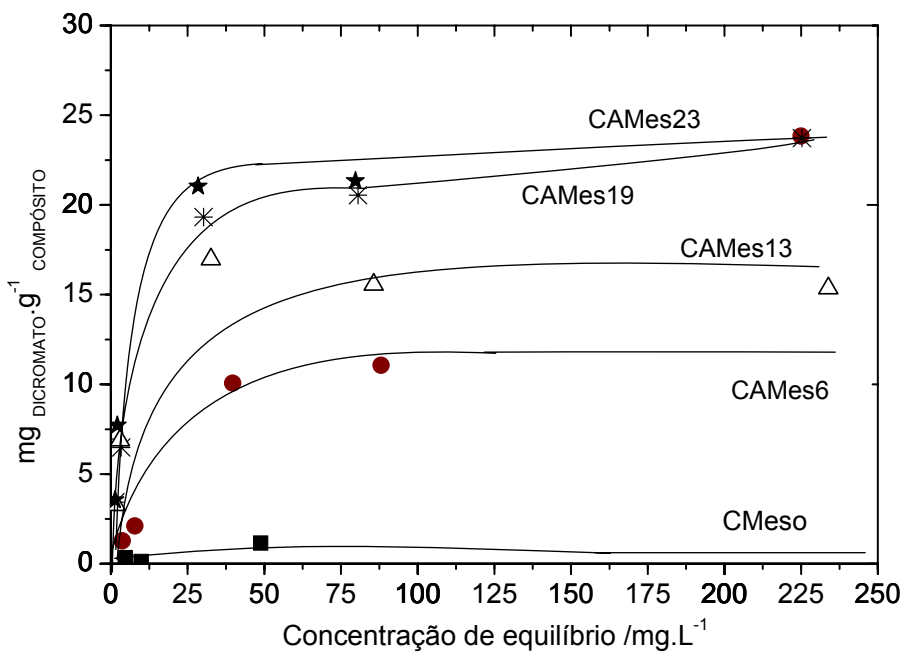


Figura 5. 31. Isotermas de adsorção de dicromato de potássio CMeso e dos compósitos CMeso6, 13, 19 e 23.

O carvão granulado apresenta uma adsorção muito baixa, praticamente igual a 0 mgg^{-1} de dicromato. O compósito CMeso6 adsorveu cerca de 12 mg de dicromato, o CMeso13 adsorveu 16 mgg^{-1} , CMeso19 adsorveu 22 mgg^{-1} e o CMeso23 ca 23 mgg^{-1} . No entanto, em todos os compósitos a quantidade de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, em mmol, é menor do que a quantidade de sítios ativos do DMDO disponíveis. Isto indica que parte do DMDO não está disponível para a troca iônica.

Outro ponto importante é que quanto maior a massa de DMDO maior a quantidade de dicromato adsorvida, como mostra a

Figura 5. 32.

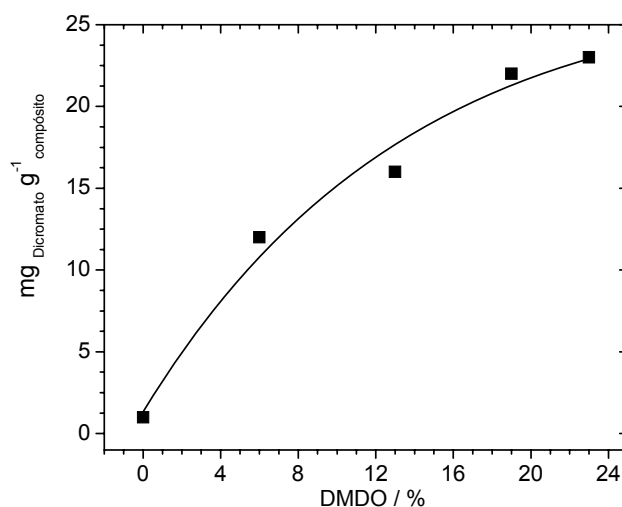


Figura 5. 32. Massa de dicromato adsorvida por grama de compósito CMeso função da % de DMDO

As isotermas de adsorção de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ para os compósitos DMDO/sílica são mostradas na Figura 5. 33.

A sílica pura apresenta uma adsorção muito baixa do íon dicromato. O compósito Si8 adsorveu cerca de 29 mg de dicromato, o Si23 adsorveu 36 mgg^{-1} , Si25 adsorveu 47 mgg^{-1} e o Si52 56 mgg^{-1} . Outro ponto importante é que quanto maior a massa de DMDO maior a quantidade de dicromato adsorvida, como mostra o Figura 5. 34.

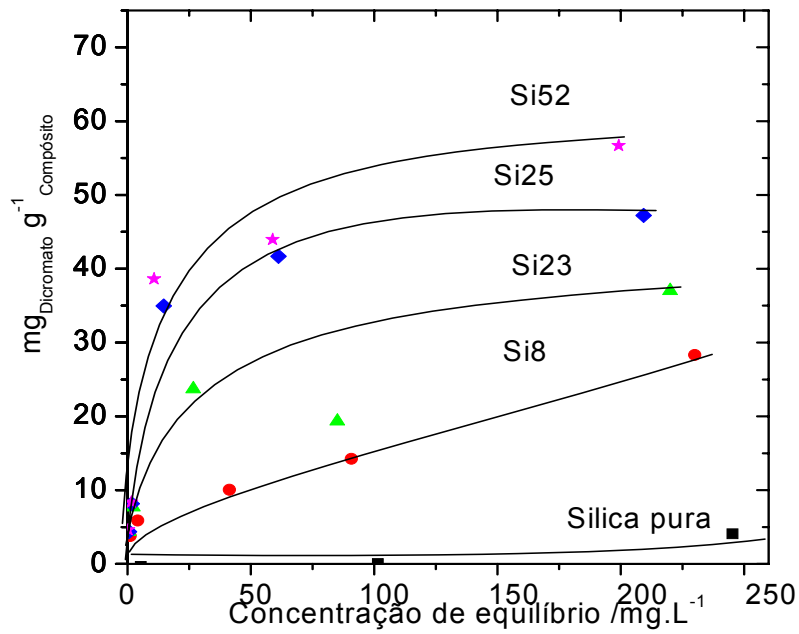


Figura 5. 33. Isotermas de adsorção de dicromato de potássio dos compostos sílica, Si8, 23, 25 e 52.

É interessante notar aqui também que em todos os compostos a quantidade de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, em mmol, é menor do que a quantidade de sítios ativos do DMDO disponíveis. Isto indica que parte do DMDO não está disponível para a troca iônica.

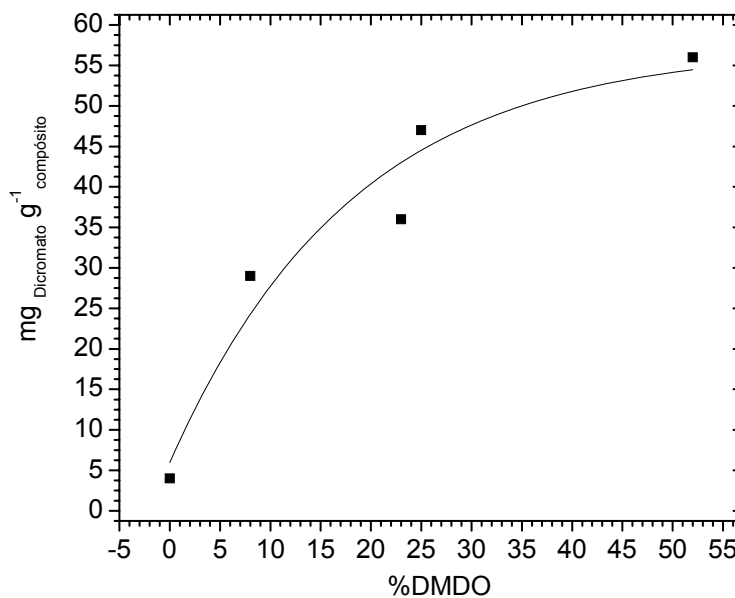


Figura 5. 34. Massa de dicromato adsorvida por grama de composto Si função da % de DMDO

As isotermas de adsorção de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ para os compósitos DMDO/alumina são mostradas na Figura 5. 35.

A alumina pura adsorve uma quantidade considerável de dicromato, cerca de 30 mg g^{-1} de alumina. Os compósitos Al12, 23, 27 e 42 adsorveram 74, 77, 131 e 87 mg g^{-1} de dicromato por grama de compósito.

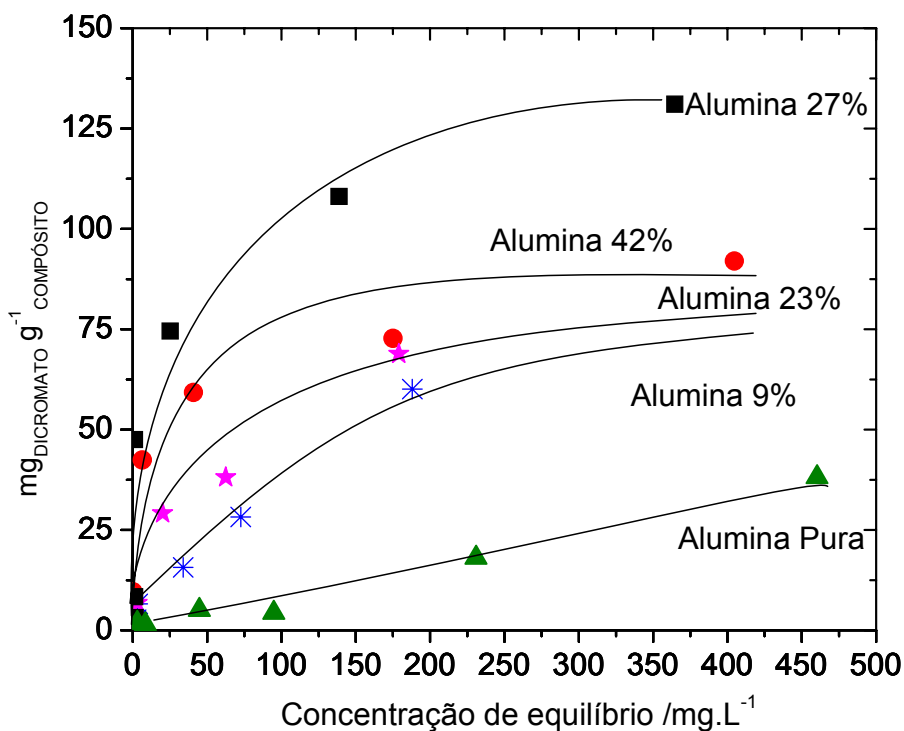


Figura 5. 35. Isotermas de adsorção de dicromato de potássio dos compósitos alumina pura, Al1, 2, 3 e 4

É interessante notar que para os compósitos Al12 e Al27 a quantidade de dicromato adsorvida, em mmols, é maior que a quantidade de sítios ativos do DMDO disponível. Isto indica que o suporte está adsorvendo uma quantidade considerável de dicromato, e deve levar em consideração que a alumina pura adsorve aproximadamente 7 vezes dicromato que qualquer outro suporte estudado.

Nota-se que a relação entre quantidade adsorvida de dicromato e quantidade de DMDO, em mmols, (Figura 5. 36) tem uma certa relação, aumentando significativamente entre a alumina pura e o compósito Al12 e parece atingir um patamar em relação aos outros compósitos. A exceção a isto é o compósito Al27, que adsorve quase o dobro dos compósitos Al12 e Al42.

Estes resultados estão provavelmente relacionados a dispersão do DMDO na superfície.

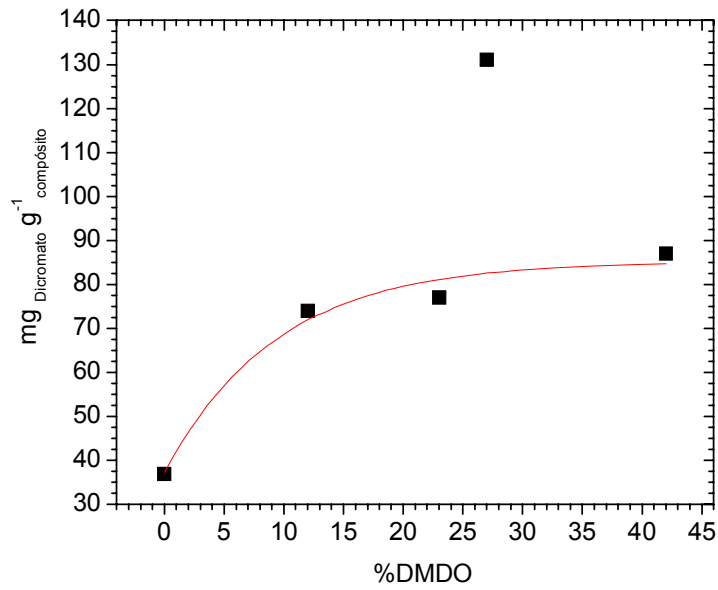


Figura 5. 36. Massa de dicromato adsorvida por grama de composto Al função da % de DMDO

Estudos relacionadas a cinética de adsorção do dicromato

Nesta parte do trabalho estudou-se a cinética de adsorção do $Cr_2O_7^{2-}$ nos compostos DMDO/Sílica. A Figura 5. 37 mostras as curvas obtidas.

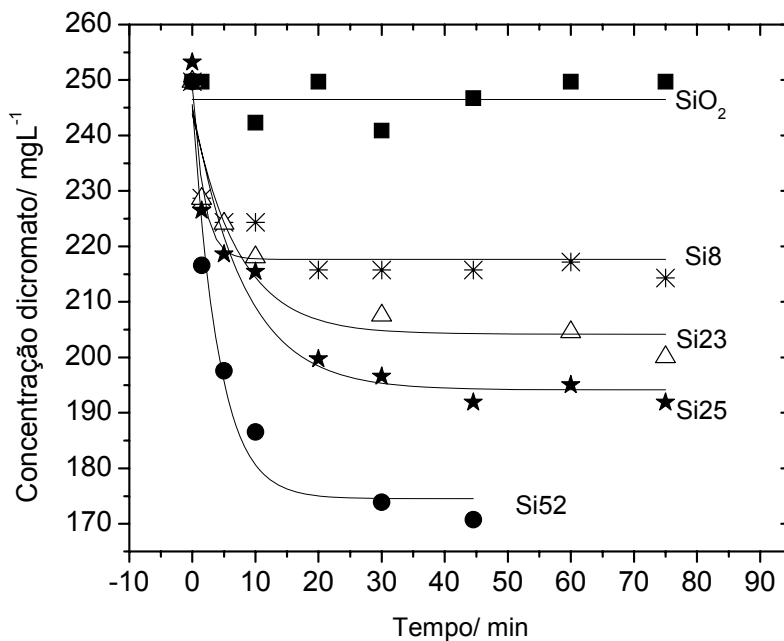


Figura 5. 37. Cinética de adsorção de $Cr_2O_7^{2-}$ em sílica pura e os compostos Si8, 23, 25 e 52

As curvas obtidas indicam uma cinética de adsorção de primeira ordem com relação à concentração do adsorvato, $V_{ads} = k_{ads}[K_2Cr_2O_7]^{-1}$. Para se obter as constantes de velocidade de adsorção, k_{ads} , foram produzidos os gráficos de $\ln(C_t/C_0)$ versus t , onde C_t é a concentração no ponto com tempo t e C_0 é a concentração inicial, para os compósitos Si8, 23, 25 e 52 (Figura 5. 38).

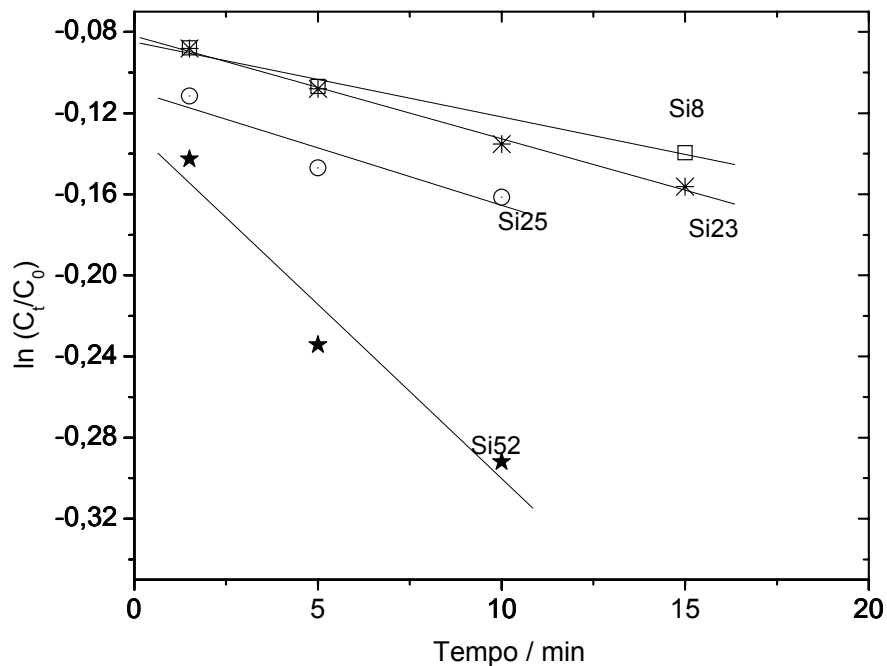


Figura 5. 38. Cinética de 1ª ordem para os compósitos Si8, 23, 25 e 52

A Tabela 5. 2 mostra os valores de k para os compósitos estudados e a Figura 5. 39 mostra a relação entre os valores de k e a quantidade de DMDO no compósito.

Tabela 5. 2. Valores de constante de adsorção k_{ads} para os compósitos Si8, 23, 25 e 52.

Material	Valor de $k_{ads} \times 10^{-2} / h^{-1}$
Si8	0,37
Si23	0,50
Si25	0,54
Si52	1,7

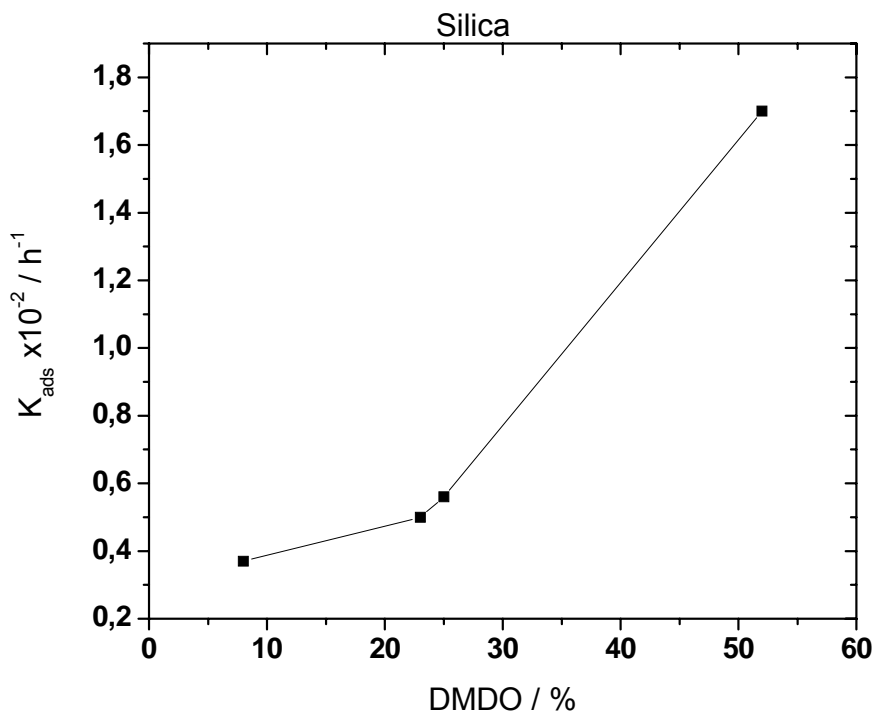


Figura 5. 39. Valores de k_{ads} em função da quantidade de DMDO nos compostos Si8, 23, 25 e 52.

É possível notar que o valor de k aumenta com a porcentagem de DMDO. No entanto este aumento não é proporcional à quantidade de DMDO. Para maiores porcentagens de DMDO o aumento de k é mais pronunciado. Embora a explicação para este resultado não esteja muito clara, ele pode estar relacionado com a localização do DMDO e sua dispersão no suporte SiO_2 (Figura 5. 40). Em quantidades menores, o DMDO pode estar localizado preferencialmente no interior dos poros do material, o que poderia dificultar o acesso do dicromato ao sítio de adsorção do DMDO. Deve-se levar em conta que há uma limitação difusional ao acesso do interior dos poros. Desta forma os valores de k_{ads} são mais baixos.

Por outro lado, em quantidades mais elevadas, o DMDO começa a se localizar na parte mais externa do suportes, uma vez que passa a ocupar não somente os poros, mas também a superfície externa do suporte. Esta maior exposição leva a uma maior velocidade de adsorção, elevando mais intensamente os valores de k , uma vez que não há qualquer barreira difusional em relação ao acesso ao DMDO.

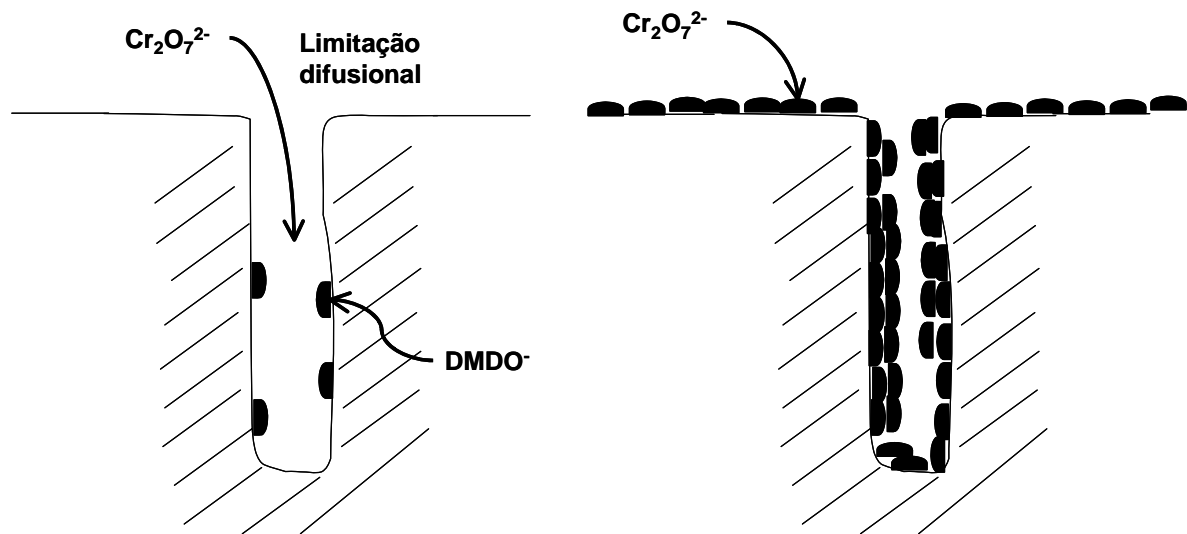


Figura 5. 40. Ilustração do processo de adsorção do $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ em compostos com baixa e alta porcentagem de DMDO

Foram realizados testes de cinética de adsorção também para os compostos DMDO/alumina. A Figura 5. 41 mostra as curvas obtidas.

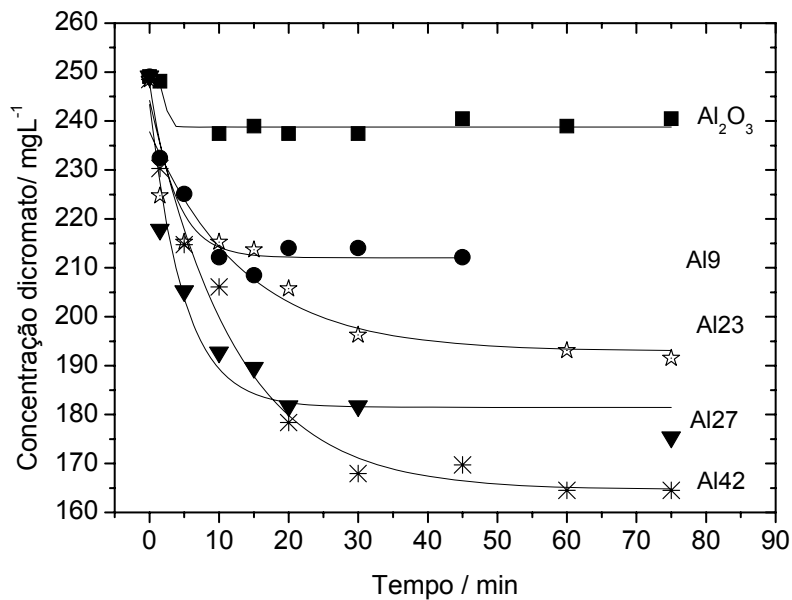


Figura 5. 41. Cinéticas de adsorção de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ para a alumina pura e os compostos Al9, 23, 27 e 42

As curvas obtidas para indicam, assim como para a sílica, uma cinética de adsorção de primeira ordem com relação a concentração do adsorvato,

$V_{ads} = k_{ads}[\text{adsorvato}]^{-1}$. A Figura 5. 42 mostra os gráficos de $\ln(C_t/C_0)$ versus t , para os compósitos Al9, 23, 27 e 42.

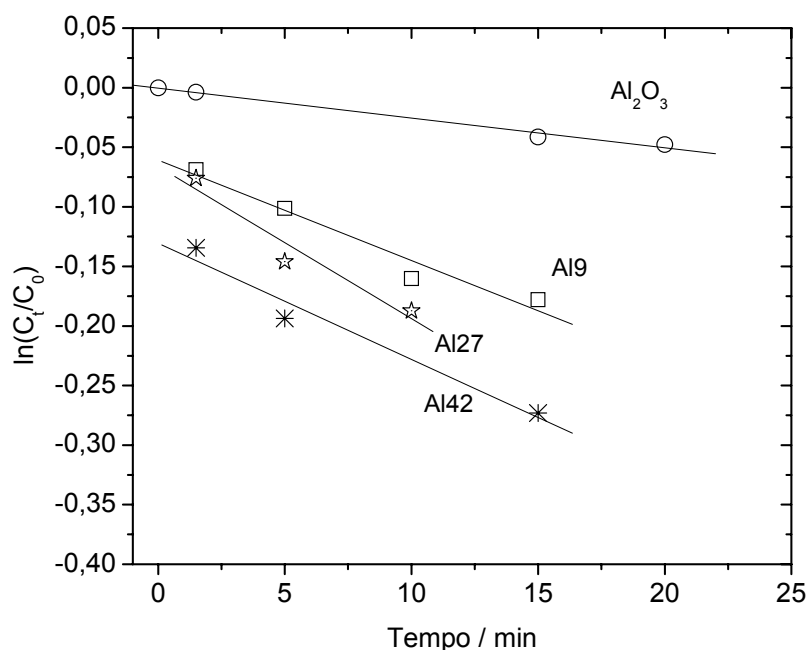


Figura 5. 42. Cinética de 1ª ordem para a alumina pura e os compósitos Al9, 27 e 42

A Tabela 5. 3 mostra os valores encontrados para as constantes de adsorção k_{ads} para a alumina e para os compósitos Al9, 27 e 42 e a Figura 5. 43 mostra a relação entre os valores de k e a quantidade de DMDO nos materiais.

Tabela 5. 3. Valores de constante de adsorção k_{ads} para a alumina e para os compósitos Al9, 27 e 42.

Material	Valor de $k_{ads} \times 10^{-2} / h^{-1}$
Alumina	0,25
Al9	0,84
Al27	0,97
Al42	1,3

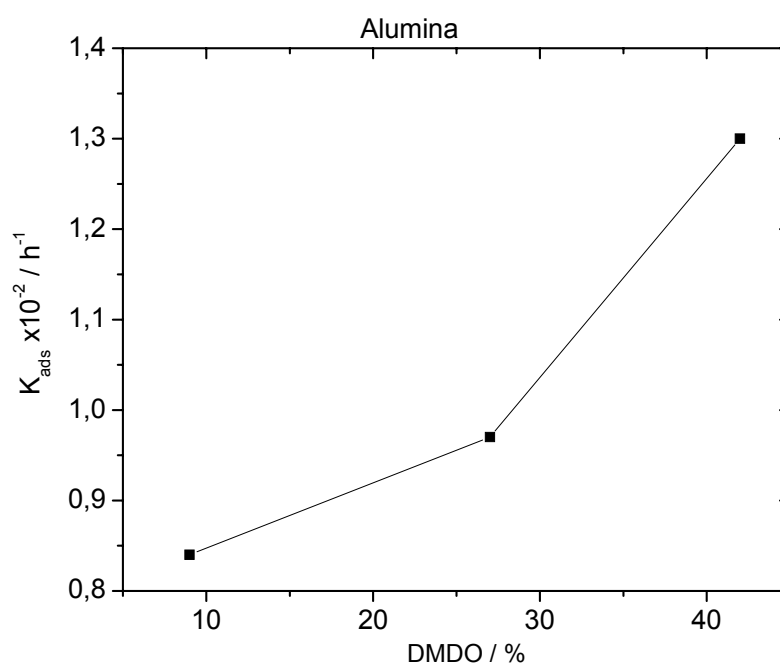


Figura 5. 43. Valores de k_{ads} em função da quantidade de DMDO na alumina e nos compósitos AISi8, 23, 25 e 52.

É possível notar que, assim com ocorre com a sílica, em valores menores de DMDO o valor de k é baixo, mas à medida que a quantidade de DMDO aumenta, os valores de k também aumentam e quanto maior o valor de DMDO maior o valor de k_{ads} .

O mesmo efeito observado para os compósitos DMDO/sílica é observado para DMDO/alumina. Novamente isso deve estar relacionado à diferente localização e disposição do DMDO no suporte mesoporoso Al_2O_3 .

5.3.3 Comparação entre os suportes utilizados

Após o estudo de cada suporte em separado, é interessante fazer uma comparação dos compósitos de porcentagem próximas de DMDO, quanto a adsorção de dicromato e a interação do DMDO com o suporte.

Estudo da interação do DMDO com o suporte via termogravimetria

A interação do DMDO com os suportes utilizados pode ser verificada pelo intervalo de decomposição dos compósitos nas curvas DTG (Figura 5. 44).

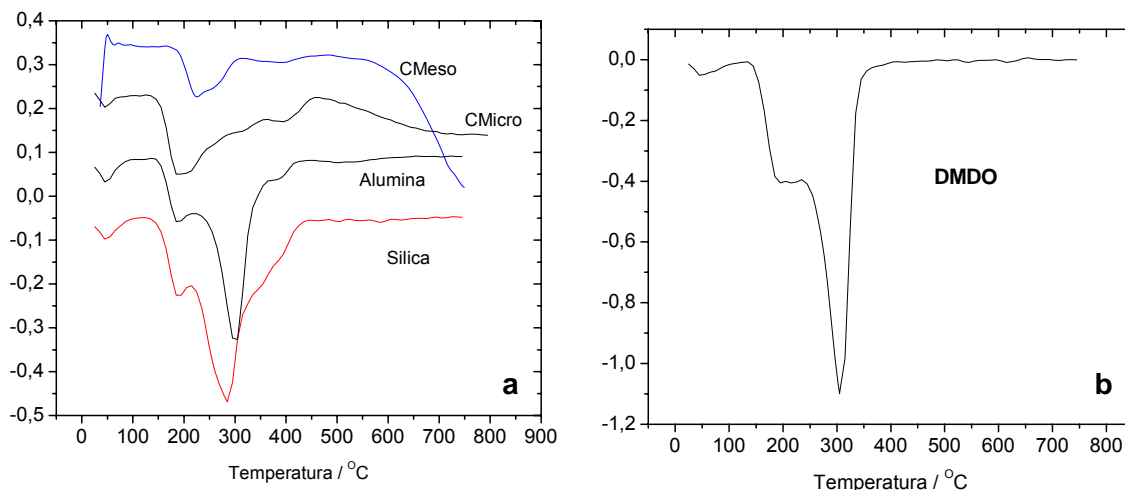


Figura 5. 44. Curvas TG (a) e DTG (b) dos compósitos CMicro , CMeso , Si e Al

O DMDO decompõe no intervalo 140-360°C, enquanto que para os compósitos CMeso a decomposição ocorre em 175-550 °C, CMicro 120-450°C, Al 140-420°C e Si 160-400°C.

Em todos os compósitos estudados, o intervalo de decomposição do DMDO suportado é superior ao do DMDO puro. E o intervalo mais amplo foi verificado para o CMeso e isso sugere que a interação do DMDO é maior com o CMeso.

É interessante notar que as curvas DTG da sílica e alumina tem uma forma muito semelhante a do DMDO puro, enquanto que as curvas DTG para os carvões micro e meso tem uma forma bastante distinta da DTG do DMDO. Estas observações indicam que provavelmente o DMDO teve uma interação mais forte com os carvões micro e meso, ficando mais bem disperso na superfície destes suportes. Já para a sílica e alumina a semelhança entre as curvas DTG indica que o DMDO tem pouca interação com estes suportes, permanecendo segregado ou aglomerado na superfície. Estando segregado o DMDO adsorvido na superfície se comportaria como o DMDO puro.

Estudo do efeito do DMDO sobre as áreas superficiais dos compósitos

A Figura 5. 45 mostra os valores de área relativa (sendo A_t área no ponto de proporção t de DMDO e A_0 a área do suporte sem DMDO) para cada suporte estudado.

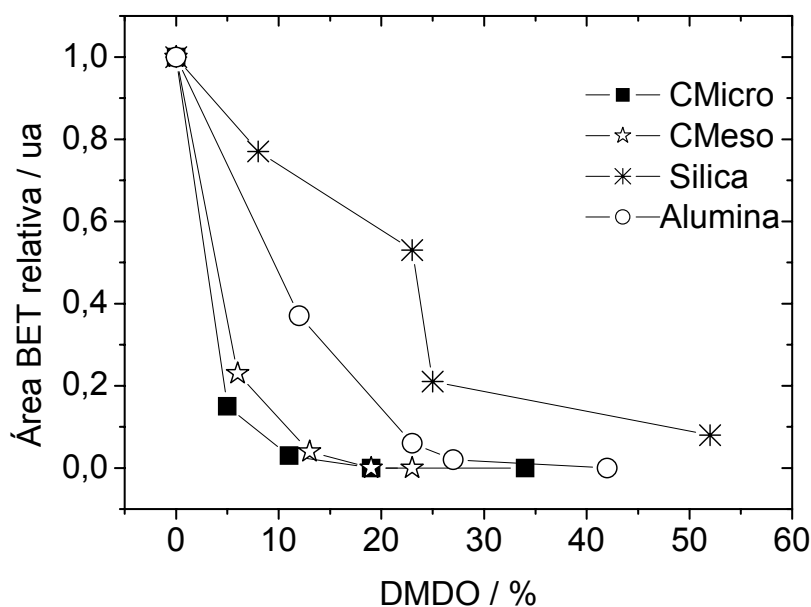


Figura 5. 45. Área superficial relativa dos compósitos de CMicro, CMeso, Si e Al em função da quantidade de DMDO

Observa-se que para os compósitos suportados em CMicro e CMeso a diminuição da área BET em função da quantidade DMDO é mais drástica quando comparada a diminuição das área dos compósitos de sílica e alumina. Esta diferença de comportamento pode ser atribuída a diferença no tamanho dos poros dos suportes. O diâmetro médio de poros da sílica e alumina é cerca de 3 vezes maior que o dos carvões micro e meso. Desta forma o DMDO obstrui mais facilmente os poros dos carvões micro e meso.

Estudo da adsorção do dicromato pelos compósitos em diversos suportes

A Figura 5. 46 mostra os valores adsorvidos de dicromato para cada suporte utilizado.

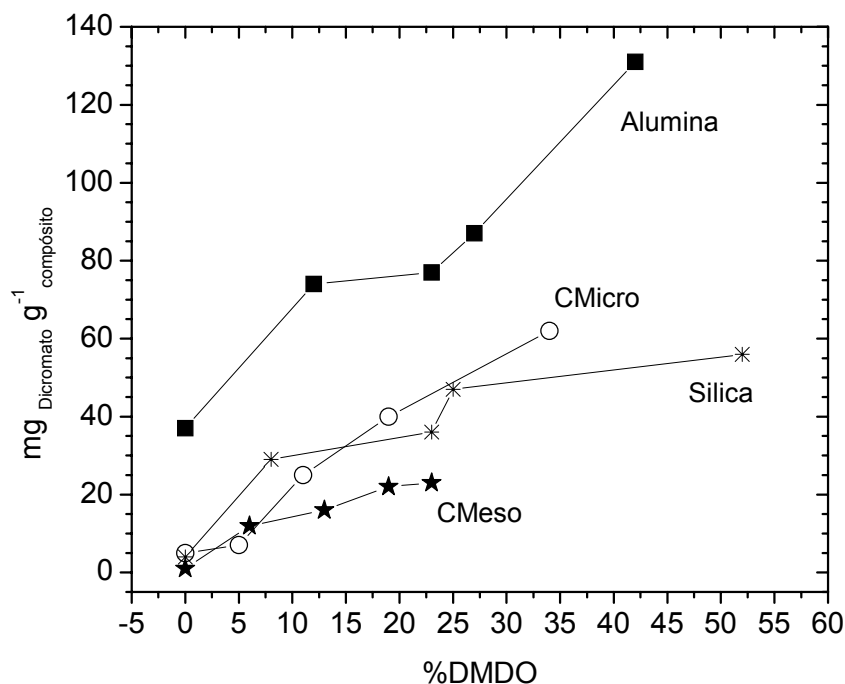


Figura 5. 46. Massa de dicromato adsorvida por grama de composto CMicro, CMeso, Si e Al em função da % de DMDO

Observa-se que o suporte alumina produziu o composto com maior capacidade de adsorção, em todas as proporções de DMDO. É interessante notar que a sílica, um suporte com propriedades semelhantes às da alumina, como hidrofobicidade por exemplo, adsorve cerca de um terço da massa adsorvida pelos compostos DMDO/Alumina.

O suporte CMicro, bastante hidrofóbico adsorveu quantidades semelhantes as da sílica, sendo que em proporções maiores de DMDO adsorve mais. Já o CMeso adsorveu menor quantidade de dicromato em praticamente todas as proporções de DMDO.

5.4. Conclusão

Formam produzidos neste trabalho os seguintes compostos, baseados no cloreto dimetildiocetadecilamônio (DMDO):

- Alumina(Al): Al 9%, 23%, 27% e 42%
- Sílica(Si): Si 8%, 23%, 25% e 52%
- Carvão ativado microporoso (CMicro): CMicro 6%, 13%, 19% e 23%

- Carvão ativado mesoporoso (CMeso): CMeso 5%, 11%, 19% e 34%

Podem-se destacar algumas observações:

- i) As análises da isoterma de N₂ mostraram que os compósitos baseados em sílica e alumina apresentaram menor diminuição da área BET em função da quantidade de DMDO adsorvida e que compósitos baseados em CMicro sofreram a maior diminuição da área BET em função da quantidade de DMDO;
- ii) Estudos por Microscopia Eletrônica de Varredura mostraram que o DMDO está mais bem disperso na superfície dos compósitos CMicro e CMeso. Para os compósitos Si e Al foi detectada a formação de aglomerados de partículas, indicando a segregação do DMDO na superfície destes suportes;
- iii) Estudos por termogravimetria mostraram que o DMDO está melhor disperso na superfície dos compósitos CMicro e CMeso. O perfil das curvas TG para os compósitos Si e Al está muito próximo do perfil da curva do DMDO puro, indicando pouca dispersão;
- iv) Testes de adsorção com o ânion Cr₂O₇²⁻ mostraram que todos os compósitos preparados adsorveram mais do que os suportes sem DMDO e que os compósitos de alumina obtiveram os melhores resultados quanto a adsorção do Cr₂O₇²⁻

5.5. Referências

1. Spinelli, V.A., Laranjeira, M.C.M., Fávere VT. **Reactive & Functional Polymers**, v.61, p.347-52, 2004.
2. Gode, F.; Pehlivan, E.J. **Hazardous Materials**, v.119(1-3), p.175-182, 2005.
3. Korngold, E.; Belayev, N.; Aronov, L. **Sep. Purif. Tech.** v.33, p.179, 2003.
4. Neagua, V.; Untea, I.; Tudorache, E.; Luca, C. **Reactive & Functional Polymers** v.57, p.119, 2003.
5. Autry, J. K.; Vaught, E.G.; Conte, E.D. **Microchemical Journal**, 2005, *in press*
6. Catherine S. Barton, Douglas I. Stewart, Katherine Morris, David E. Bryant **J. of Hazard. Mater.** v.116, p.191, 2004.
7. Nagarale, R.K.; Shahi, V.K.; Rangarajan, R. **J. Memb. Sci.** v.248, p.37, 2005.

8. Korngold, E.; Belayev, N.; Aronov, L. ***Desalination*** v.41, p.81, 2001.
9. Kanazawa, N.; Urano, K.; Kokado, N.; Urushigawa, Y. ***J. Colloid Interface Sci.*** v.271, p.20, 2004.
10. Ben Sik Ali, M.; Hamrouni, B.; Bouguecha, S.; Dhahbi, M. ***Desalination*** v.167, p.273, 2004.
11. Karcher, S; Kornmüller, A.; Jekel, M. ***Water Research*** v.36, p.4717, 2002.
12. Nakaie, C.R.; Ianzer, D.A.; Malavolta, L.; Cilli, E.M.; Rodrigues, M.M. ***Anal. Biochem.*** v.318, p.39, 2003.
13. Xuejun Caoa, Hyun Shik Yun , Yoon-Mo Koo ***Biochem. Eng. Journal.*** v.11 p.189, 2002.
14. Al-Merey, R.; Hariri, Z.; Abu Hilal, J. ***Microchemical Journal*** v.75, p.169, 2003.
15. C.D. Palmer and P.R. Wittbrodt, ***Environ. Health Perspect.*** v.92, p. 25. 1991
16. United States Environmental Protection Agency EPA, 625, October, 2000
17. N.S. Bolan, D.C. Adriano, R. Natesan and B.-J. Koo, ***J. Environ. Qual.*** v.32, p.120. 2003
18. B. Bayat, ***J. Hazard. Mater.*** v.95, p.251. 2002
19. F.J. Alguacil, C. Caravaca and M.I. Martin, ***J. Chem. Technol. Biotechnol.*** v.78, p.1048. 2003
20. A. Sarkar, B. Ram and A. Mukherjee, ***J. Indian Environ. Prot.*** v.19, p.11. 1999.
21. J.M. Zachara, C.E. Cowan, R.L. Schmidt and C.C. Ainsworth, ***Clays Clay Miner.*** 36, p. 317. (1988)
22. Rengaraj, S.; Yeon, K.-H.; Moon, S.-H. ***J. Hazard. Mater*** v.B87, p.273, 2001
23. Korngold, E.; Belayev, N.; Aronov, L. ***Separation and Purification Technology*** v.33, p.179, 2001.
24. Aggarwal, D.; Goyal, M.; Bansal, R.C. ***Carbon*** v.37, p.1989, 1999.

Conclusão Geral

Algumas conclusões gerais a cerca deste trabalho podem ser feitas:

- O carvão ativado é um material versátil, tendo sido utilizado tanto como adsorvente para espécies em solução, quanto como suporte para produção de resinas de troca aniônica;
- Foram produzidos Carvões Ativados a partir de diferentes precursores, sejam eles vegetais (galhos de eucalipto ou álamo) ou sintéticos (xerogéis de resorcinol/formaldeído);
- Foi possível controlar a textura porosa dos Carvões Ativados como, por exemplo, as peneiras moleculares produzidas a partir de xerogéis de resorcinol/formaldeído;
- Durante o trabalho, foram utilizados materiais de baixo custo(DMDO, casca de arroz) para produção de materiais com maior valor agregado, como resinas de troca aniônica;
- Foi realizada a modificação superficial de Carvões Ativados para aplicações especiais, tais como a oxidação para adsorção de metais pesados e a adsorção do DMDO para a produção de resinas de troca aniônica;
- Foi possível controlar a forma do Carvão Ativado, através da produção dos briquetes.

Anexo I

Artigos publicados e submetidos

High Surface Area Functionalized Carbon Briquettes: A Novel Adsorbent for Contaminants from Water

Luiz C.M. Costa^a, Maria Helena Araujo^a, Karim Sapag^b, Maria F. Sardella^c, Hugo Silva^c, Ana C. Deiana^{*c} and Rochel M. Lago^{*a}

^a Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901 Belo Horizonte - MG, Brazil

^b Departamento de Física, Universidad Nacional de San Luis, San Luis, Argentina

^c Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional de San Juan, San Juan, Argentina

Neste trabalho, as vantagens de carbonos funcionalizados com alta área superficial e a forma especial de briquete foram combinadas para a produção de um novo adsorvente de metais. Análises BET, TG, IR, sítios ácidos e EDS sugerem que a funcionalização com HNO₃ ocorre por todo o corpo do briquete. Foram estudadas também as isotermas e as cinéticas de adsorção de Cr³⁺, Zn²⁺ e do corante azul de metileno.

In this work, the advantages of special briquette shape and high surface area functionalized carbon were combined to produce a novel adsorbent for metals. BET, TG, IR, acid site and EDS analyses suggest that the functionalization with HNO₃ and metal adsorption takes place throughout the briquette body. The adsorption isotherms and kinetics have been studied for Cr³⁺, Zn²⁺ and the dye methylene blue.

Keywords: briquettes, activated carbon, functionalization, adsorption

Introduction

Activated carbon shaped as briquettes offers several advantages over powder and granular carbons, especially in industrial and environmental applications where the manipulation and use of fine powders can be complicated.¹⁻⁸ In this work it is investigated for the first time the carbon surface modification by functionalization to produce special adsorbents based on activated carbon briquettes. This chemical modification can tailor the adsorbents by combining the advantages of a briquette shape with the presence of functional surface groups for special applications.

Herein, we show that carbon briquettes can be functionalized with concentrated HNO₃ generating acidic groups, not only on the external surface of the briquette but also in the most internal layers of the carbon body. The functionalization strongly improves the adsorption of cationic species, such as Zn²⁺, Cr³⁺ and of the dye methylene blue, from aqueous medium with the adsorbed species homogeneously distributed throughout the briquette.

Experimental

The briquettes (ca. 1 g, 10 mm diameter x 13 mm length) were prepared from *Eucalyptus camaldulensis* Dehn wood (ca. 1 wt% ash, 11 wt% moisture, 69 wt% volatiles and 19 wt% fixed carbon) and rice husk (ca. 17 wt% ash, 10 wt% moisture, 63 wt% volatiles and 10 wt% fixed carbon) pyrolyzed at 500 °C under N₂ atmosphere for 4h. Concentrated grape must with density of 1.35 g mL⁻¹ and sugar (fructose and glucose) content of 860 g L⁻¹ was used as binder to prepare the briquettes (binder:char weight ratio of 1:4) in a mould held in a hydraulic press at 1,400 kg cm⁻². The briquettes were thermally treated at 15 °C min⁻¹ up to 880 °C under N₂ flow and activated with steam (1.7 g_{H₂O} g_{carbon}⁻¹ h⁻¹) for 105 min. The briquettes showed high mechanical strength with impact resistance index (IRI)⁹ of 1503. The carbon samples were analyzed by BET (Autosorb 1 Quantachrome), TG (Shimadzu TGA 50H), IR (Perkin Elmer IR), EDS (energy dispersive and X-ray fluorescence spectroscopy in a scanning electron microscope Jeol JXA-8900RL, Rigaku, Geigerflex 2037). Details of the preparation and characterization of these briquettes have

* e-mails: rochel@ufmg.br ; deiana@unsj.edu.ar

been published elsewhere.⁸ The functionalization of the carbon briquettes was carried out with HNO₃ (conc) under reflux for 15 min. The adsorption isotherms were obtained after 24 h adsorption equilibrium of 20 mg carbon with solutions (20 mL, 28±2 °C) of the cationic species dye methylene blue (measured spectrophotometrically at 533 nm), Cr³⁺ or Zn²⁺ (measured by AAS, Carls Zeiss Jena). The adsorption kinetics were studied using one briquette (intact or ground) in 100 mL solution of methylene blue (140 mg L⁻¹) or Cr³⁺ (200 mg L⁻¹) at 28±2 °C under stirring. The briquettes division in layers was carefully carried out with the aid of a blade to produce an outer (*ca.* 1 mm thick and 0.33 g), a middle (*ca.* 1.5 mm, 0.33 g) and an inner layers (*ca.* 2.5 mm, 0.33 g).

Results and Discussion

The high surface area briquettes for application as adsorbents have been prepared by a careful procedure involving steps of chars production, binder addition, press moulding and thermal activation carefully established in a previous work.⁸ Another important feature of these briquettes is that they are produced from low cost agricultural by-products, *i.e.* eucalyptus waste, rice husks and grape most, available in different areas of Brazil and Argentina.

The carbon functionalization was carried out by the controlled oxidation with concentrated nitric acid.^{10,11} In order to obtain an analytical depth profile the briquette bodies were separated into three layers, *i.e.* outer, middle and inner, as shown in Figure 1.

The different layers of the functionalized briquettes, were analyzed by IR, TG, BET and acid titration. The IR spectroscopic analyses of the different layers clearly showed the presence of strong bands at *ca.* 3440 and 1720 cm⁻¹ characteristic of COOH groups formed by the oxidation with HNO₃, and bands located at *ca.* 1595 cm⁻¹

likely related to NO₂ groups produced by the nitration of the carbon. These results agree with a large number of studies which show that the functionalization of activated carbon with concentrated nitric acid produces mainly surface carboxylic acid groups, -COOH, and -OH and -NO₂ in less extension.^{10,11} TG analysis of the original briquette does not show any significant weight loss up to 400 °C. On the other hand, oxidized carbons showed from *ca.* 4 up to 20% weight losses in the temperature range 120-400 °C due to the decomposition of the COOH and -NO₂ groups to produce CO₂ and NO₂. The acid site concentrations determined by titration¹² in the different layers of the briquettes treated with concentrated HNO₃ are shown in Figure 1 and Table 1.

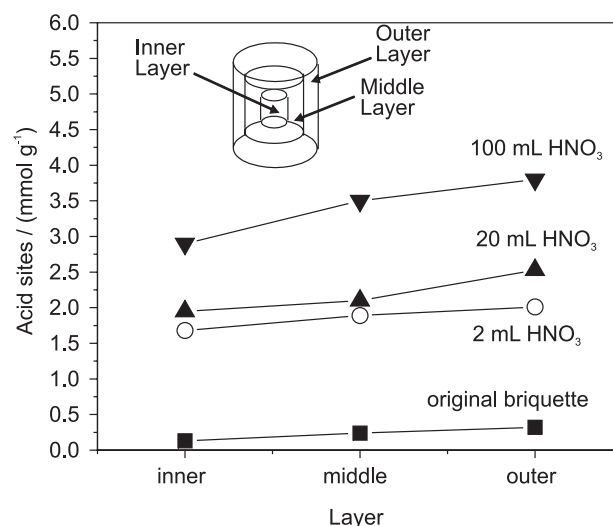


Figure 1. Effect of the amount of HNO₃ used on the concentration of acidic sites in the different briquette layers (60 min reaction under reflux at 120 °C).

It can be observed that the outer layer of the original briquette shows approximately 0.32 mmol g⁻¹ acid sites which decrease to 0.24 and 0.13 mmol g⁻¹ for the middle and inner layers, respectively. It is also observed for the

Table 1. Acid site concentration and BET surface areas for the different layers of briquettes treated with different volumes of HNO₃ per g_{briquette} at 120 °C for 60 min

Briquette	Layer	Acid sites (mmol g ⁻¹)	Surface area (m ² g ⁻¹)	Microporous area (m ² g ⁻¹)
Original briquette	Outer	0.32	410	297
	Middle	0.24	373	289
	Inner	0.13	391	274
Treated with 2 mL HNO ₃ /g _{briquette}	Outer	2.01	408	284
	Middle	1.89	397	273
	Inner	1.68	418	272
Treated with 20mL HNO ₃ /g _{briquette}	Outer	2.53	437	342
	Middle	2.10	414	342
	Inner	1.95	458	379
Treated with 100mL NO ₃ /g _{briquette}	Outer	3.93	486	465
	Middle	3.57	466	353
	Inner	2.89	421	337

outer layer a slightly higher BET surface area of $410 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ compared to the middle and inner layers. When the briquettes are treated with HNO_3 at the ratio of $2 \text{ mL acid/g}_{\text{briquette}}$ a large increase in the acid sites to 2.01, 1.89 and 1.68 mmol g^{-1} is produced in the outer, middle and inner layers, respectively. Under reflux with HNO_3 at $20 \text{ mL acid/g}_{\text{briquette}}$ the acid sites further increased and a significant increase in the surface area is observed. The data presented in Table 1 suggest that this increase in surface area is related to an increase in the microporosity of the material. If the reaction is carried out with $100 \text{ mL HNO}_3/\text{g}_{\text{briquette}}$ for 60 min under reflux, a strong increase in the acid site concentration to approximately 4 mmol g^{-1} is produced (Figure 1). However, the briquette becomes very fragile with low mechanical resistance.

In order to investigate the effect of the functional groups on adsorption processes, experiments with $\text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})}$, $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$ and the dye methylene blue_(aq), a positively charged organic molecule, were carried out. The adsorption isotherms of the dye methylene blue and $\text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})}$ for the original and functionalized briquettes are shown in Figure 2.

It can be observed that the original briquette adsorbs a maximum of approximately $140 \text{ mg dye g}^{-1}$ adsorbent. On

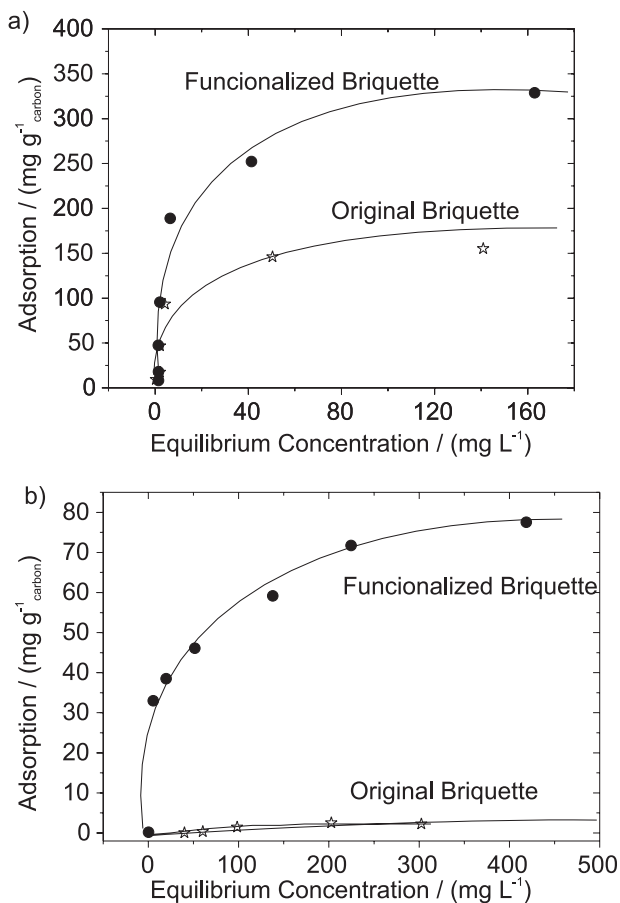


Figure 2. Adsorption isotherms of (a) methylene blue dye and (b) Cr^{3+} on the original and functionalized briquettes.

the other hand, upon functionalization, the adsorption capacity increases up to 330 mg g^{-1} . A more significant effect is observed for the adsorption of Cr^{3+} which increases from approximately 1 mg g^{-1} for the original briquette up to 78 mg g^{-1} for the functionalized carbon. These results suggest that the presence of the surface carboxylic groups strongly improve the adsorption of the cationic species from the aqueous medium.

In order to investigate if a preferential adsorption on the more external part of the briquette occurs or if the metal can diffuse and adsorb into the briquette body, EDS analyses of Zn^{2+} adsorbed briquette were carried out. The adsorption experiments with $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$ were carried out by exposing the functionalized briquettes to the metal aqueous solution for 24 h at $28 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. After drying, the briquette was cut transversally and analyzed from the centre to the border by EDS/SEM with approximately 6 spectra mm^{-1} . The EDS spectra showed signals related to the elements Si, S, Ca, Al, K and Mg, all originated from the precursors used and two strong signals at 8.6 and 1.6 keV related to Zn. The relative areas of the Zn signal peak for the spectra obtained at different points of the briquette are shown in Figure 3.

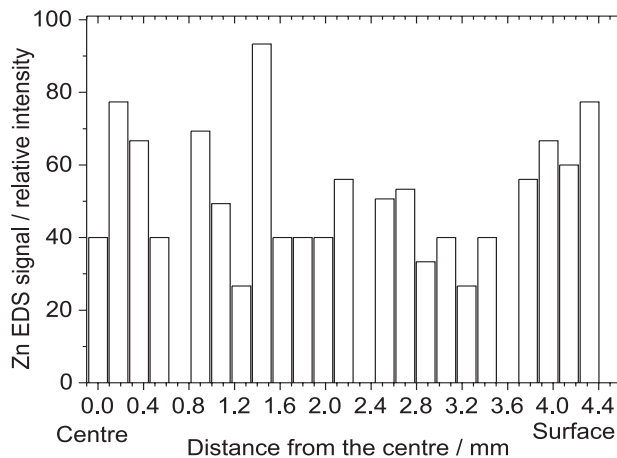


Figure 3. Relative intensities of the EDS Zn signals at 8.6 keV from the centre to the border of the functionalized briquette exposed to a Zn^{2+} solution.

It can be observed that the Zn EDS signals from the centre to the border of the briquette showed similar relative intensities, suggesting that Zn^{2+} does not adsorb preferentially on the more external surface of the briquette. These results suggest that the briquette possesses a porous structure large enough to allow facile diffusion of the hydrate Zn^{2+} species and its homogeneous adsorption throughout the briquette body.

It was also investigated if the adsorption on the briquette was limited by diffusion of the adsorbate into the inner part of the briquette body. The adsorption kinetics

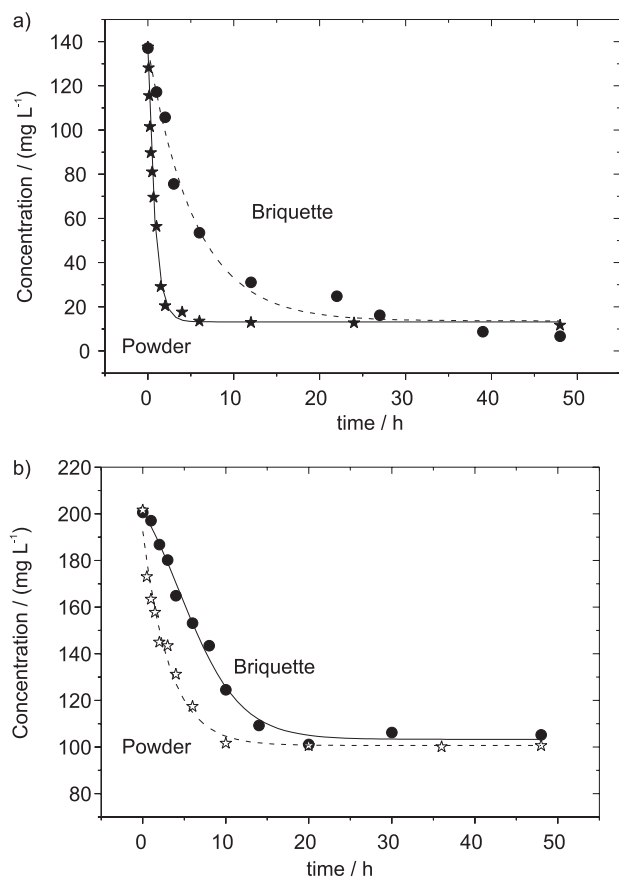


Figure 4. Adsorption kinetics of (a) methylene blue and (b) Cr^{3+} on the functionalized carbon as a briquette and as a powder.

of methylene blue and Cr^{3+} on the functionalized carbon as a briquette and as a powder were compared. The results are displayed in Figure 4.

It can be observed that the adsorption of the dye onto powder functionalized carbon takes place with a first order dependent rate constant k_{ads} of $1.5 \times 10^{-1} \text{ h}^{-1}$ whereas the adsorption onto the briquette is a much slower process with k_{ads} of $1.6 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$. On the other hand, for the adsorption kinetics of Cr^{3+} on carbon powder a k_{ads} of $6.8 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$ was observed whereas the adsorption onto the briquette was a slightly slower process with rate constant of $4.5 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$. This suggests that in the case of the relative large organic molecule methylene blue the diffusion significantly affects the rate of the adsorption process whereas the adsorption of the smaller metal cation Cr^{3+} is much less affected by diffusion processes.

In conclusion, the functionalization of activated carbon briquettes with HNO_3 can be carried out homogeneously throughout the briquette body, suggesting that the HNO_3 molecule can penetrate the porous structure to oxidize the carbon surface to produce mainly carboxylic groups in the most internal surface of the briquettes. The presence of these carboxylic groups strongly promote the adsorption of Zn^{2+} , Cr^{3+} and of the dye methylene blue, which are homogeneously adsorbed throughout the briquette body. Adsorption kinetic measurements suggest that the adsorption of metallic cations onto the briquette is not seriously controlled by diffusion whereas for large organic molecules a significant diffusion limitation is observed.

Acknowledgements

The authors wish to thank FAPEMIG, CNPq, PRPq/UFMG and CAPES-SECYT and the Laboratório de Microscopia Eletronica, UFMG.

References

1. MacDowall, J.; *US pat. 5,162,286* **1992**.
2. Yan, Z.Q.; McCue, J.; Tolles, E.; *US pat. 5,538,932* **1996**.
3. Yamada, T.; Tsumuki, K.; *US pat. 5,685,986* **1997**.
4. Rhys Jones, D.C. In *Chemistry of Coal Utilization*; Lowry H.H., ed., John Wiley & Sons: New York, 1963, 2nd supplementary volume.
5. Schinzel, W. In *Chemistry of Coal Utilization*; Lowry H.H., ed., John Wiley & Sons: New York, 1981, 2nd supplementary volume.
6. Taylor, J.W.; *Fuel* **1988**, 67, 1945.
7. Clarke, D.E.; Marsh, H.; *Fuel* **1989**, 68, 1031.
8. Deiana, A.C.; Granados, D.L.; Petkovic, L.M.; Sardella, M.F.; Silva, H.S.; *Braz. J. Chem. Eng.* **2004**, 21, 585.
9. Rios, R.V.R.A.; Donnici, C.L.; Bento, J.S.; Pinto, D.; Lago, R.M.; *Mat. Res.* **2003**, 6, 152.
10. Radovic, L.R.; Reinoso, F.R. In *Chemistry and Physics of Carbon*; Thrower, P.A., ed., Marcel Dekker: New York, 1997, vol. 25.
11. Richards, S.R.; *Fuel Proc. Technol.* **1990**, 25, 89.
12. Bohem, H.P.; *Carbon* **1994**, 32, 759.

Received: April 22, 2005.

Published on the web: ?????????

ANIONIC EXCHANGE ADSORBENT BASED ON QUATERNARY AMMONIUM SALT SUPPORTED ON MESOPOROUS SILICA: ADSORPTION OF Cr(VI) SPECIES

Mariana Garcia Costa , Luiz C. M. Costa, Rochel Montero Lago*

Departamento de Química - Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG)

31270-120, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil

rochel@ufmg.br

Abstract

In this work, we describe an alternative low cost anionic exchange material based on a quaternary ammonium salt, i.e. dimethyldioctadecylammonium chloride (DMDO) $[(C_{18}H_{37})_2(CH_3)_2]N^+Cl^-$, impregnated on mesoporous SiO_2 . Adsorbents containing different DMDO contents on SiO_2 , i.e. 8, 23, 25 e 52 wt%, were prepared and characterized by TG, N_2 adsorption-desorption, elemental analysis and SEM. The obtained results suggested that the DMDO is homogeneously dispersed on the silica surface occupying the mesoporous structure. Studies with aqueous solutions of the anionic contaminant $Cr_2O_7^{2-}$ showed that while SiO_2 does not show any significant adsorption, the DMDO/ SiO_2 composites presented excellent anionic exchange properties. Kinetics measurements and adsorption isotherms at $25\pm 2^\circ C$ showed that the adsorption is a first order process and at the equilibrium reached maximum adsorption capacities of ca. 25, 32, 44 and 55 $mg_{dichromate}g^{-1}$ for the composites with 8, 23, 25 and 52 wt% of DMDO, respectively. After adsorption these composites were regenerated with HCl solutions and reused for four consecutive times.

Keywords: anion exchange, ammonium salt, silica, chromium

4.1. Introduction

Anion exchange resins have been widely used for different purposes, such as treatment of industrial effluents, analytical procedures, drug delivery, etc [1]. Some examples of these applications are: removal of water contaminants such as phosphate [2], fluoride [3], arsenic compounds [4], desalinization [5], analysis of anionic contaminants, e.g. SO_4^{2-} and Cl^- , [6], drug adsorption [7], protein purification [8, 9], gold cyanide extraction [10], etc.

Commercial anion exchange resins are commonly based on a cross-linked polymeric matrix, e.g. styrene-divinylbenzene [1], with exchange groups typically amine or quaternary ammonium salts. While these commercial resins are readily available and can be used in different industrial applications, several alternative anion exchange adsorbents for specific purposes have been described in the recent literature. In these studies different matrices are used, such as layered hydroxydes [14], pillared clay [15], fluoromica containing polyelectrolites [16], zeolites MCM-41 graft with aminopropyls and propionates [17], ion exchange fibers [21] and even wood pulp [19, 18]. Silica has also been studied to prepare anion exchange materials [11-13]. However, in all these studies SiO_2 was chemically modified by complex processes to graft different groups such as poly(ethyleneimine) [11], glycidyltrimethyl [12] and some ammonium salts [13].

In this work, a simple approach to prepare an ion exchange adsorbent was investigated using a low cost ammonium quaternary salt, i.e. DMDO dimethyldioctadecylammonium $[(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2(\text{CH}_3)_2 \text{N}]^+\text{Cl}^-$ (used in laundry softeners) and silica. The DMDO can be impregnated on high surface area mesoporous silica by a

simple procedure and the large hydrophobic C₁₈ chains should confer very low solubility to DMDO and produce water-stable DMDO/SiO₂ adsorbents.

These prepared DMDO/SiO₂ adsorbents were used to remove Cr₂O₇²⁻ contaminants in water. Chromium contamination comes from various industrial applications, e.g. production of stainless steels, refractory products, pigments, treatment of metal surfaces and in the tanning of leather [22, 23]. Hexavalent chromium Cr(VI) is highly toxic and classified as a human carcinogen [24, 25]. In aqueous solution, Cr(VI) might exist in different forms, e.g. chromate CrO₄²⁻, dichromate Cr₂O₇²⁻ and hydrogen chromate HCrO₄⁻.

Natural or modified clay minerals (kaolinite, bentonite, illite, etc.) [26-28], showed weak adsorption of Cr(VI) since these materials are strong cationic exchange adsorbents. Modification of these clays with cationic surfactant or metallic hydroxypolycation [29, 30] usually improves chromate adsorption. However, this improvement is very limited since ammonium or hydroxypolycation species themselves function as exchange cation and do not work as anion exchange site due to intercalation in the clay structure [31, 32].

Experimental

The adsorbents were prepared by the impregnation of the DMDO used in laundry softeners [(C₁₈H₃₇)₂(CH₃)₂ N]⁺Cl⁻, FW 586 (10% solution in ethanol at 70°C) on silica (Aldrich, 294 m²g⁻¹). The stirred suspensions were kept at 75-80°C until the complete evaporation of the solvent. The materials were further dried in an oven at 100°C for 6 h. All materials were analyzed by nitrogen adsorption isotherms (42 cycles in an Autosorb 1 Quantachrome (Quantachrome), TG (Shimadzu TGA/DTA 50 H), elemental analyses (CHN Perkin Elmer) and Scan Electron Microscopy (Jeol JKA

8900RL). The adsorption experiments were carried out with 20 mL potassium dichromate solutions (at 5, 10, 50, 100, 250 e 500 mg L⁻¹ at pH adjusted to 6.0) and adsorbent (20 mg). The adsorption batches were kept at 25±2°C by temperature controlled bath for 24 hours and the final solution filtered and analyzed in UV/Vis Perkin Elmer spectrophotometer. The kinetics measurements were carried out with 100 mg of composite and 100 mL of dichromate solution at 250 mg L⁻¹ and pH=6.0.

Results and Discussion

The adsorbents DMDO/SiO₂ were prepared by a simple impregnation process with different DMDO contents. TG analyses were used to investigate the thermal stability of the prepared composites (Figure 1 detail). It can be observed that the pure DMDO shows an on-set decomposition temperature of *ca.* 150°C and is completely decomposed to volatile compounds at *ca.* 350°C. From the weight losses obtained for the different DMDO/SiO₂ composites it was possible to determined the DMDO content in each material. The obtained results are displayed in Table 1.

Table 1. DMDO content determined from the TG weight losses and from elemental analyses and surface area obtained for the composites DMDO/SiO₂.

Material	DMDO content / wt% ^a (wt%) ^b	Surface area / m ² g ⁻¹
SiO ₂	0	294
Si8	8 (9)	227
Si25	25 (22)	155
Si27	27 (30)	61
Si52	52 (50)	23

a- estimated from the TG weight loss between 150-450°C

b- estimated from the CHN elemental analyses

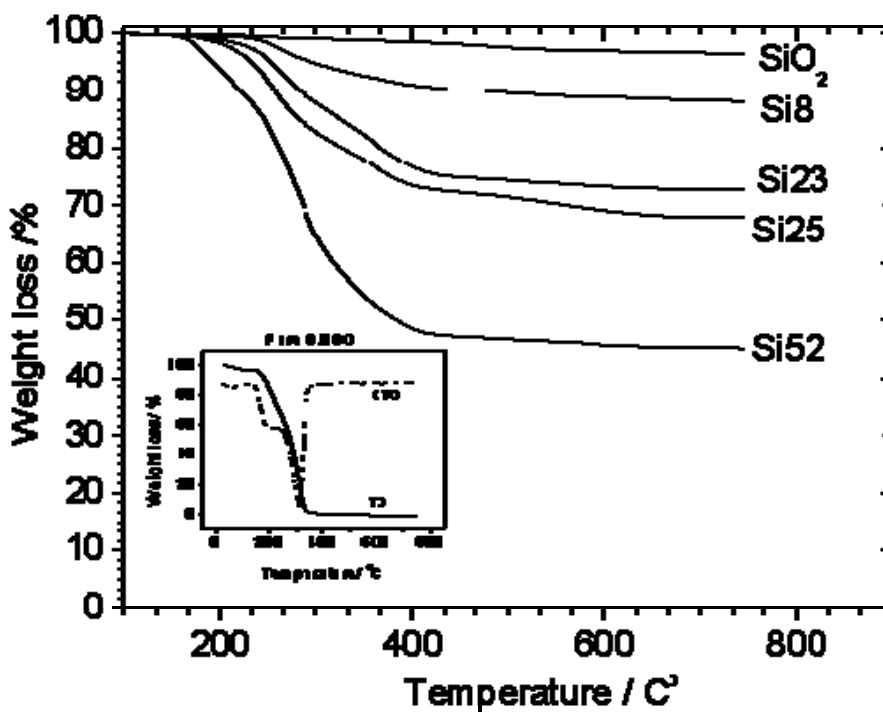


Figure 1. TG analyses for the DMDO/SiO₂ materials (in air).

SEM (Scanning Electron Microscopy) analyses showed that the presence of DMDO at 8, 23 and 25% on the SiO₂ did not change the surface texture at the micrometric level (images 2a and 2c). Only at high DMDO content, i.e. 52%, some parts of the material showed SiO₂ particle agglomeration.

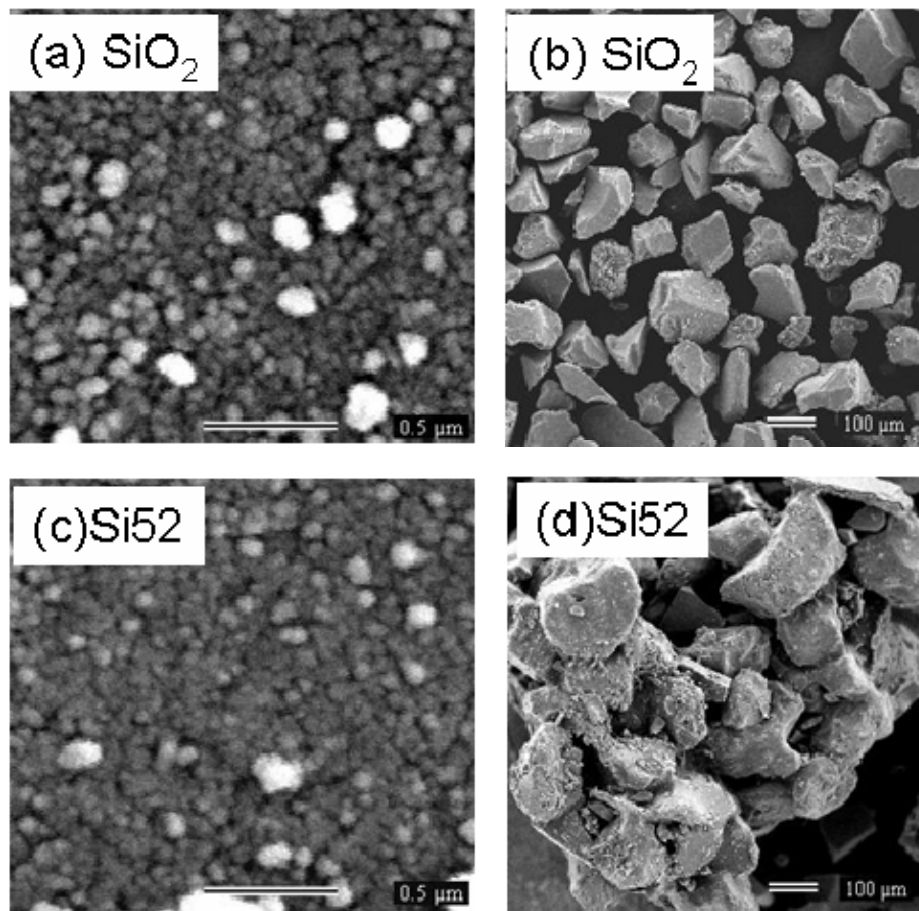


Figure 2. SEM images of the pure SiO₂ (a) and (b) and the Si52 composite (c) and (d).

On the other hand, the presence of the DMDO strongly affected the surface area of the silica as shown by the nitrogen adsorption-desorption isotherms (Figure 3).

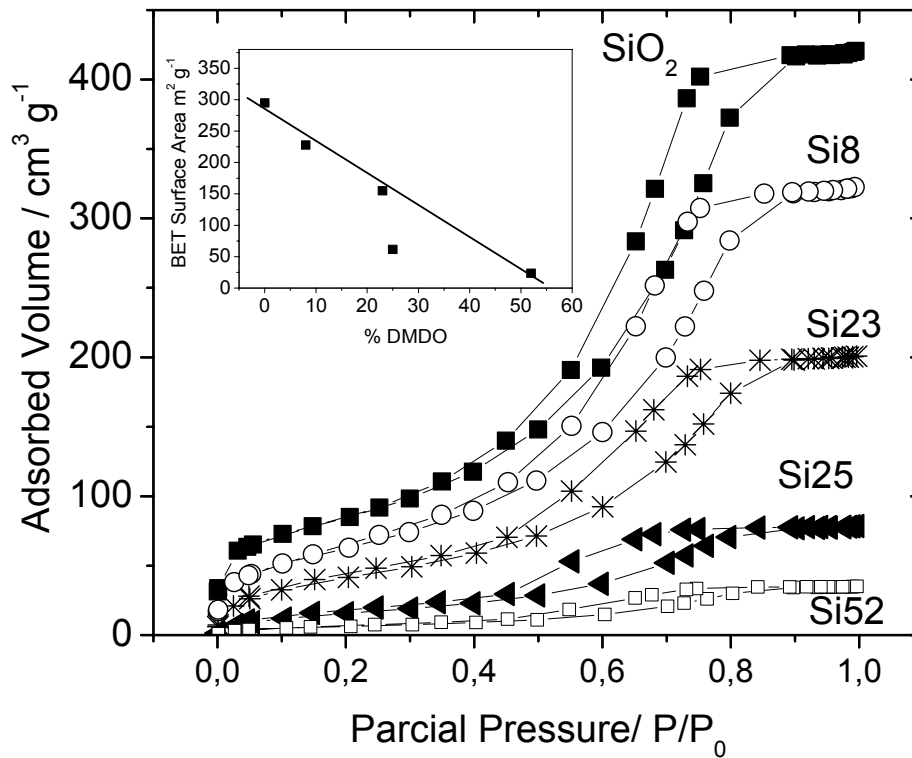


Figure 3. N₂ adsorption-desorption isotherms and BET surface area (detail) for the different DMDO/SiO₂ adsorbents.

It can be observed that as the DMDO is impregnated on the SiO₂ surface the volume of N₂ adsorbed strongly decreases. The BET surface area decreased almost linearly from 294 for pure SiO₂ to 23 m²g⁻¹ for Si52 (Table 1 and Figure 3 detail). It can also be observed that the pore diameter distribution centered at 80 Å does not change significantly with the presence of DMDO. On the other hand, the pore volume strongly decreases as DMDO is impregnated on the SiO₂ surface. These results suggest that the DMDO penetrates the pore structure of SiO₂ and remains adsorbed.

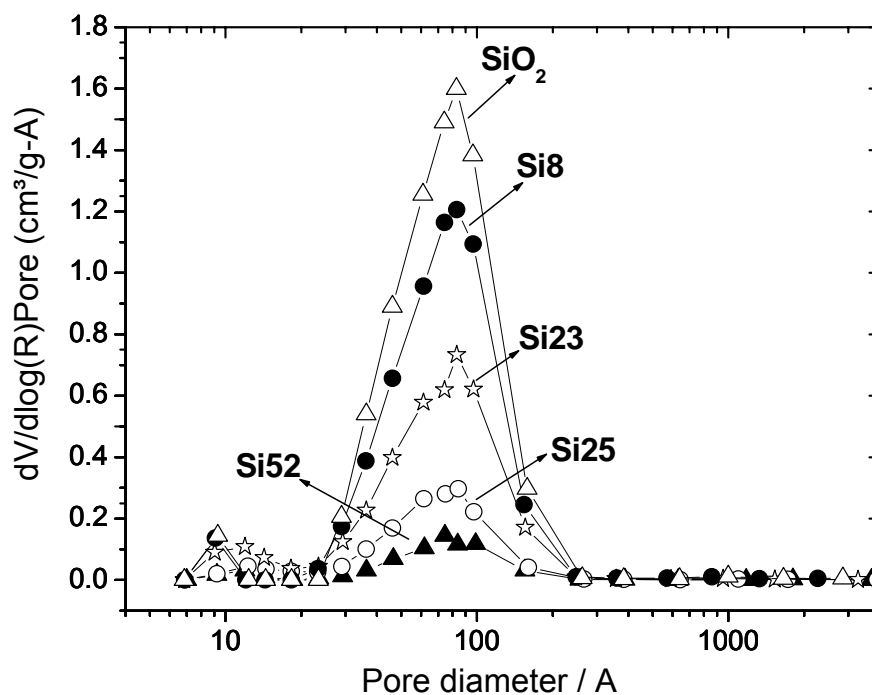


Figure 4. Pore diameter distribution for the DMDO/SiO₂ composites.

Dichromate adsorption studies

To investigate the anion adsorption properties of the DMDO/SiO₂ composites aqueous solutions of Cr₂O₇⁻² were used. The adsorption isotherms obtained for the different composites are displayed in Figure 5.

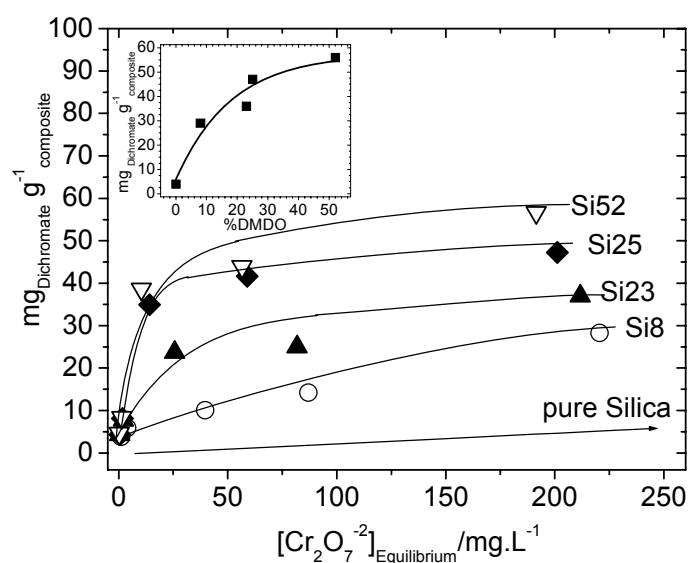


Figure 5. Dichromate ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) adsorption isotherms on the different DMDO/ SiO_2 composites at $25\pm 2^\circ\text{C}$.

It can be observed that although pure SiO_2 shows the highest surface area it does not adsorb any significant amount of $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. As the DMDO is added to the SiO_2 surface the material becomes increasingly more efficient to adsorb the dichromate. The detail in Figure 6 shows that the maximum adsorption capacity strongly increases to 25, 32, 44 and 55 $\text{mg}_{\text{dichromate}}\text{g}^{-1}$ for the composites Si8, Si23, Si25 and Si52, respectively. From these values it was possible estimate the amount of dichromate adsorbed per DMDO on the SiO_2 surface (Table 2). Considering that the $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ adsorption takes place at the DMDO according to Equation 2, the data presented on Table 2 suggested that for Si8 composite ca. 85% of the DMDO molecules on the SiO_2 surface are working as exchange site for dichromate.



It is interesting to observe that as the DMDO content increases to 23, 25 and 52% the DMDO molecules used to adsorb dichromate gradually decreases to 38, 48 and 29%. This result suggests that at lower content most of the DMDO is dispersed on the silica surface and available for the exchange process. On the other hand, at higher concentration part of the DMDO molecules are blocked inside the pores or even inside the DMDO agglomerated particles and are not available on the surface for the adsorption of dichromate.

Table 2. Molar ratio $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ /DMDO estimated from the adsorption experiments.

Composite	DMDO on the composite /mmol g⁻¹	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ adsorbed /mmol g⁻¹	Molar ratio $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$/DMDO
Si8	0.137	0.116	0.85
Si23	0.392	0.148	0.38
Si25	0.427	0.204	0.48
Si52	0.887	0.255	0.29

The adsorption kinetics were also investigated for the different composites prepared (Figure 6)

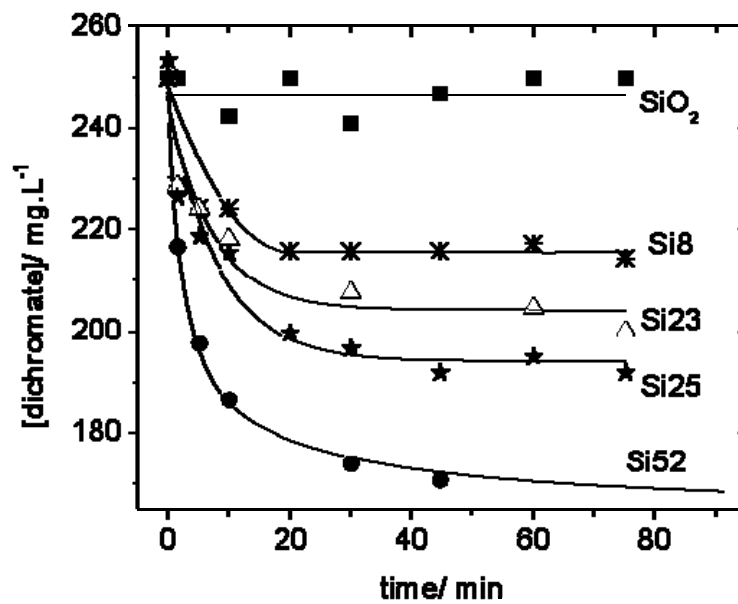


Figure 6. Dichromate adsorption kinetics on the different DMDO/SiO₂ composites at 25±2°C.

It can be observed from Figure 6 that the adsorption of Cr₂O₇⁻² is a relatively fast process reaching equilibrium at ca. 30 min. The kinetics seems to approximate a first order process. To compare the adsorption rate for the different composites a $\ln([dichromate]/[dichromate]_0)$ was used to obtain the adsorption rate constant (k_{ads}) (Figure 7).

It can be observed that the adsorption rate significantly increases with the DMDO content in the composite (Figure 8 detail). Although the reasons for this kinetic behavior are not clear it might be related to the location of the DMDO molecule on the SiO₂ surface. For low DMDO concentration the ammonium exchange site is mostly located inside the SiO₂ pores, which creates a diffusion limitation decreasing the adsorption rate. On the other hand, for higher DMDO

content, an important part of the ammonium exchange sites is located at the external SiO₂ surface facilitating the adsorption process.

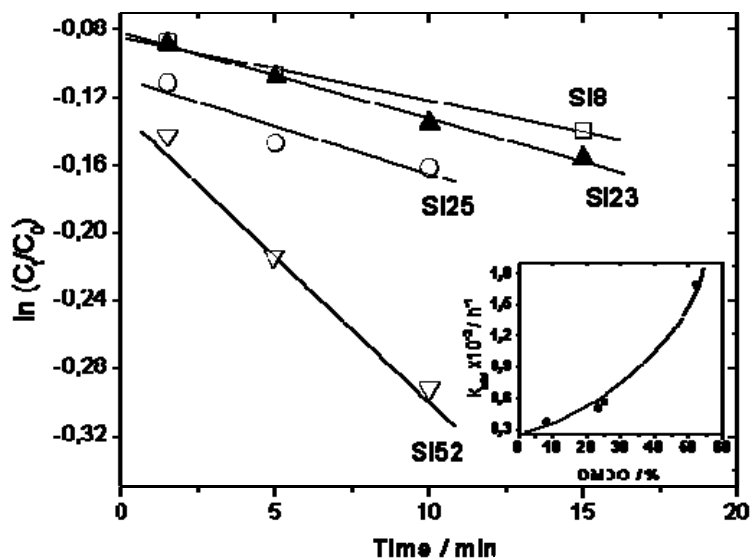


Figure 7. First order kinetic plot, $\ln ([\text{dichromate}]_t/[\text{dichromate}]_0)$, for the adsorption of $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ on the different DMDO/SiO₂ composites and the adsorption rate constant k_{ads} (detail).

To investigate the regeneration after $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ adsorption the composites were washed with HCl and used for a new adsorption experiment. Figure 8 shows the efficiency of the SI25 composite during four consecutive uses.

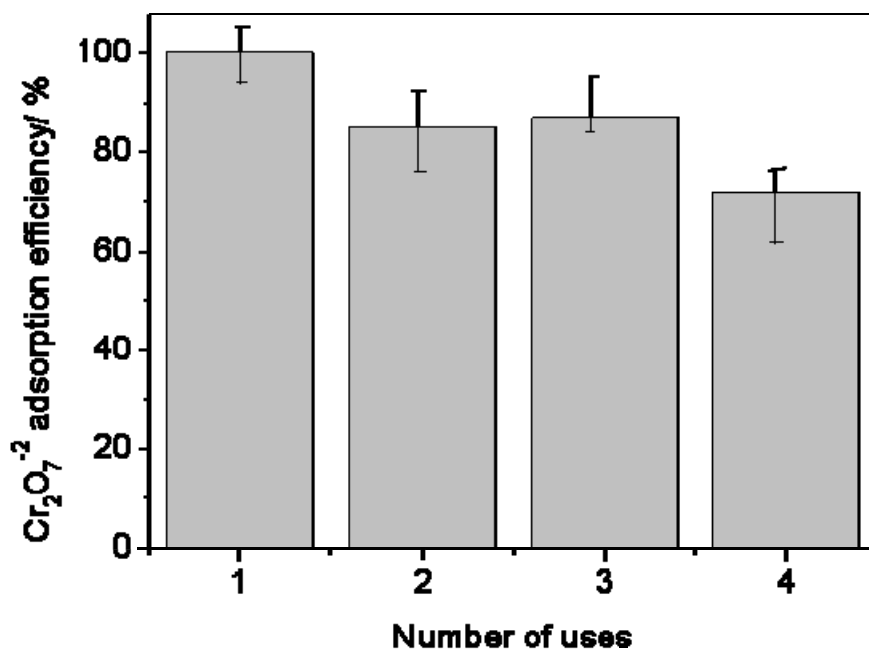


Figure 8. Dichromate adsorption efficiency during four cycles of adsorption/regeneration with HCl.

It can be observed that after the first regeneration, the second adsorption process decreases the efficiency to *ca.* 83%. If the composite is regenerated and used for more two cycles the adsorption efficiency varies to 85 and 73%. Although the reasons for this decrease on the adsorption efficiency after consecutive uses are not clear it might be related to an incomplete regeneration process or to a loss of DMDO from the SiO₂ surface.

Conclusion

Dimethyldioctadecylammonium chloride (DMDO) $[(C_{18}H_{37})_2(CH_3)_2]N^+Cl^-$, can be supported on the SiO_2 surface occupying mainly the mesopores space. Adsorption experiments showed that these DMDO/ SiO_2 composites can efficiently remove $Cr_2O_7^{2-}$ from aqueous solutions via an anion exchange process. A preliminary study carried out the regeneration of the saturated DMDO/ SiO_2 for three times showed a gradual decrease on the adsorption efficiency after each use.

Moreover, the preparation process is very simple and opens to the possibility to use as support any material of interest.

Acknowledgements

The authors are grateful to CNPq, FAPEMIG and CAPES for financial support.

References

- [1] Z. Hubicki, A. Jakowicz, A. Lodyga, Application of the ion-exchange method to remove metallic ions from waters and sewages, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 120 (1999) 497-531.
- [2] L.M. Blaney, S. Cinar, A.K. SenGupta, Hybrid anion exchanger for trace phosphate removal from water and wastewater, *WATER RES.* 41 (2007) 1603-1613.
- [3] Removal of fluoride from water using anion-exchange membrane under Donnan dialysis condition Ali Tor)
- [4] M. Hruby, V. Korostyatynets, M.J. Benes, Z. Matejka, Bifunctional ion exchange resin with thiol and quaternary ammonium groups for the sorption of arsenate, , *COLLEC. CZECHOSLOVAK CHEM. COM.*, 68 (2003) 2159-2170.
- [5] M. Amara, H. Kerdjoudj, A modified anion-exchange membrane applied to purification of effluent containing different anions. Pre-treatment before desalination *Desalination*, 206 (2007) 205-209.
- [6] A.A. Menegario and M.F. Gine, Multi-element determination of metals, sulphate and chloride in water samples by ICP-MS, *Quím. Nova*, 21 (1998) 414-417.
- [7] J. Karppi, S. Akerman, K. Akerman, A. Sundell, K. Nyysönen, I. Penttilä, Adsorption of drugs onto a pH responsive poly(N,N-dimethyl aminoethyl methacrylate) grafted anion-exchange membrane in vitro, *Int. J. Pharmaceutics*, 338 (2007) 7-14.
- [8] T.M. Pabst, J.J. Buckley, A.K. Hunter, Comparison of strong anion-exchangers for the purification of a PEGylated protein, *J. Chromat. A*, 1147 (2007) 172-182.

- [9] E. H. Silva, H. Elias, A. Etchegaray, R.S.H. Carvalho, Use of the same polymer for synthesis and purification of peptides, *J. Braz. Chem. Soc.*, 16 (2005) 171-178.
- [10] A. Warshawsky, N. Kahana, V. Kampel, I. Rogachev, E. Meinhardt, R. Kautzmann, J.L. Cortina, C. Sampaio, Ion exchange resins for gold cyanide extraction containing a piperazine functionality, 1 - Synthesis and physico-chemical properties, *Macromol. Mat. Eng.*, 283 (2000) 103-114.
- [11] M. Laatikainen, K. Sirola, E. Patero, Binding of transition metals by soluble and silica-bound branched poly(ethyleneimine). Competitive binding equilibria, *Coll. Surf. A-Phys.Eng.*, 296 (2007) 191-205.
- [12] H. Touzi, N. Sakly, R. Kalfat, H. Sfihi, N. Jaffrezic-Renault, M.B. Rammah, H. Zarrouk, Grafting of anion exchanging groups on SiO₂/Si structures for anion detection in waters, *Sensors Actuators B-Chem.*, 96 (2003) 399-406.
- [13] E.A. de Campos, A.A.S. Alfaya, R.T. Ferrari, C.M.M Costa, Quaternary ammonium salts immobilized on silica gel: Exchange properties and application as potentiometric sensor for perchlorate ions, *J. Coll. Interface Sci.*, 240 (2001) 97-104.
- [14] Y.M. Tzou, S.L. Wang, L.C. Hsu, R.R. Chang, C.F. Lin, Deintercalation of Li/Al LDH and its application to recover adsorbed chromate from used adsorbent, *Appl; Clay Sci.*, 37 (2007) 107-114.
- [15] A. Benhammou, A. Yaacoubi, L. Nibou, B. Tanouti, Chromium(VI) adsorption from aqueous solution onto Moroccan Al-pillared and cationic surfactant stevensite, *J. Haz. Mat.*, 140 (2007) 104-109.
- [16] H. Hata, Y. Kobayashi, T.E. Mallouk, Fluoromica containing polyelectrolites. Encapsulation of anionic dye molecules by a swelling fluoromica through intercalation of cationic polyelectrolytes, *Chem. Mat.*, 19 (2007) 79-87.

- [17] K.F. Lam KF, K.L. Yeung, G. Mckay, Selective mesoporous adsorbents for Cr(2)O2/7-and Cu2+ separation, *Microporous Mesoporous Mat.*, 100 (2007) 191-201.
- [18] T.G.M. van de Ven, K. Saint-Cyr, M. Allix, Adsorption of toluidine blue on pulp fibers, *Coll. Surf. A-Phys. Eng.*, 294 (2007) 1-7.
- [19] H.H. Sokker, Grafted wood pulp containing quaternary ammonium group and its application in the removal of different anions from aqueous solution, *J. Appl. Pol. Sci.*, 103 (2007) 3120-3128.
- [21] J.E. Greenleaf, J.C. Lin, A.K. Sengupta, Two novel applications of ion exchange fibers: Arsenic removal and chemical-free softening of hard water, *Env. Prog.*, 25 (2006) 300-311.
- [22] N.S. Bolan, D.C. Adriano, R. Natesan and B.-J. Koo, Effects of organic amendments on the reduction and phytoavailability of chromate in mineral soil, *J. Environ. Qual.* 32 (2003), 120-129.
- [23] B. Bayat, Comparative study of adsorption properties of Turkish fly ashes: I. The case of nickel(II), copper(II) and zinc(II), *J. Hazard. Mater.*, 95 (2002), 251-258.
- [24] C.D. Palmer and P.R. Wittbrodt, Processes affecting the remediation of chromium-contaminated sites, *Environ. Health Perspect.*, 92 (1991), 25-32.
- [25] United States Environmental Protection Agency EPA, 625, October, 2000.
- [26] K.R. Reddy, U.S. Parupudi, S.N. Devulapalli and C.Y. Xu, Effects of soil composition on the removal of chromium by electrokinetics, *J. Hazard. Mater.*, 55 (1997), 135-142.
- [27] R.W. Taylor, S. Shen, W.F. Bleam and S. Tu, Chromate removal by dithionite-reduced clays: Evidence from direct X-ray adsorption near edge spectroscopy (XANES) of chromate reduction at clay surfaces, *Clays Clay Miner.*, 48 (2000) 648-654.

- [28] A. Benhammou, A. Yaacoubi, L. Nibou and B. Tanouti, Adsorption of metal ions onto Moroccan stevensite: Kinetic and isotherm studies, *J. Colloid Interf. Sci.* 282 (2005) 320-328.
- [29] Z. Li, D.S. Alessi, P. Zhang and R.S. Bowman, Organo-illite as a low permeability sorbent to retard migration of anionic contaminants, *J. Environ. Eng.* 128 (2002) 583-590.
- [30] B.S. Krishna, D.S.R. Murty and B.S. Jai Prakash, Surfactant-modified clay as adsorbent for chromate, *Appl. Clay Sci.*, 20 (2001), 65-73.
- [31] S. Dultz and J. Bors, Organophilic bentonites as adsorbents for radionuclides II. Chemical and mineralogical properties of HDPy-montmorillonite, *Appl. Clay Sci.*, 16 (2000) 15-23.
- [32] Z. Li and R.S. Bowman, Sorption of perchloroethylene by surfactant-modified zeolite as controlled by surfactant loading, *Environ. Eng. Sci.*, 15 (1998) 237-243.