



DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Bruno Rocha Santos Lemos

**Oxidação de Sulfetos Promovida por Materiais
Carbonáceos Ativados**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química Inorgânica.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Belo Horizonte

2010

L544o Lemos, Bruno Rocha Santos.
2010 Oxidação de sulfetos promovida por materiais
D carbonáceos ativados / Bruno Rocha Santos Lemos. 2010.
xiv, 67 f. : il.
Orientador: Rochel Montero Lago.

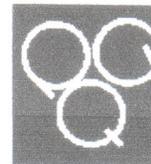
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Minas Gerais. Departamento de Química.
Inclui bibliografia.

1. Química inorgânica - Teses 2. Carvão ativado -
Teses 3. Oxidação - Teses 4. Sulfetos - Teses
5. Polissulfetos - Teses I. Lago, Rochel Montero,
Orientador II. Título.

CDU 043



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - ICEx
31270-901 - BELO HORIZONTE - MG
TEL.: 031 - 3409-5732
FAX: 031 - 3409-5711
E-MAIL: pgquimic@qui.ufmg.br

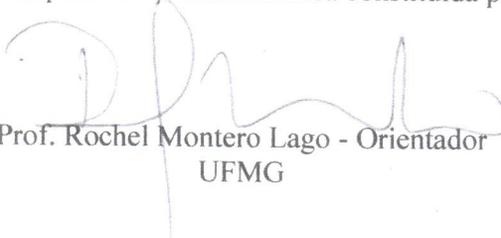


"Oxidação de Sulfetos Promovida por Materiais Carbonáceos Ativado"

Bruno Rocha Santos Lemos

Serviços de Informação
Departamento de Química
ICEx / UFMG

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:


Prof. Rochel Montero Lago - Orientador
UFMG


Prof. Maria Terezinha Caruso Sansiviero
UFMG


Prof. Maria Irene Yoshida
UFMG

Belo Horizonte, 26 de fevereiro de 2010.

**Oxidação de Sulfetos Promovida por Materiais
Carbonáceos Ativados**

Bruno Rocha Santos Lemos

**“Oxidação de Sulfetos Promovida por Materiais Carbonáceos
Ativados”**

Bruno Rocha Santos Lemos

Bruno Rocha Santos Lemos

Mestrando

Prof. Dr. Rochel Montero Lago

Orientador - UFMG

Belo Horizonte, 02 de julho de 2007.



Linus Pauling
(1901-1994)

“If you want to have good ideas you must have many ideas. Most of them will be wrong, and what you have to learn is which ones to throw away.”

AGRADECIMENTOS

- A Deus, por se manifestar na minha vida de uma maneira tão grandiosa.
- Aos meus pais e irmã, pelo imenso carinho e pelo apoio incondicional ao longo de toda a minha vida.
- À minha querida namorada, Aninha, que ao longo desses anos sempre esteve ao meu lado, me apoiando em todos os momentos. Muito obrigado pelo amor e cumplicidade!
- Ao meu orientador e amigo, Prof. Dr. Rochel Montero Lago, pelos preciosos ensinamentos, sugestões, e pelo incentivo constante, nunca me deixando desanimar, mesmo quando os resultados obtidos, ao longo do trabalho, não eram os esperados. Muito obrigado pela dedicação e confiança!
- Ao Prof. Dr. Cláudio Luis Donnici, pela participação ativa ao longo do projeto, com valiosas contribuições que foram fundamentais para a execução desse trabalho.
- Ao meu amigo, Ivo, que apesar de ser corinthiano, foi um grande companheiro ao longo dessa jornada, estando presente, ativamente, em todas as fases desse trabalho. Muito obrigado pela boa vontade e amizade!
- Ao meu amigo, João Paulo, pelos ensinamentos oferecidos e pela paciência e disponibilidade de me ajudar nesse trabalho, em especial, com as titulações potenciométricas. Sua ajuda foi fundamental para a conclusão desse projeto.
- A todos os meus colegas do laboratório 141, em especial Alex, Carla, Lívia, Kim, Juan, Miguel, Patrícia, Juliana e Thiago. Muito obrigado por tudo e *continuem sendo essas pessoas maravilhosas...*
- Aos “duendes” que, eventualmente, fechavam o gás de arraste da TG. Acreditem, sentirei a falta deles também!

- Aos meus amigos do Departamento de Química, em especial a Dayse, Diego, Liliane e Thiago. Obrigado pela amizade e pelos maravilhosos momentos de descontração.
- Ao meu amigo, Marcus Vinicius, pelas análises por Difração de Raios X realizadas no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN).
- Ao Prof. Luiz Fernando pela colaboração com as análises de espectroscopia Raman, realizadas no Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da UFJF.
- Aos funcionários do Departamento de Química.
- Ao CNPq pela bolsa concedida.
- Agradeço, enfim, a todos que, de alguma maneira, contribuíram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xii
RESUMO	xiii
ABSTRACT	xiv
1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	2
1.1. Relevância e Justificativa	2
1.1.1. Contaminação de Efluentes Aquosos por Sulfetos.....	2
1.2. Revisão Bibliográfica.....	2
1.2.1. Oxidação de Sulfetos.....	2
A) Polissulfetos Inorgânicos.....	3
B) Métodos de remoção de sulfetos em solução aquosas	6
1.2.2. Carvões Ativados (CAs).....	6
A) Grupos funcionais na superfície dos CAs.....	8
B) Oxidação de sulfetos promovida por CAs	9
1.3. OBJETIVOS.....	9
2. PARTE EXPERIMENTAL	11
2.1. Materiais e reagentes.....	11
2.2. Equipamentos	12
A) Área Superficial.....	12
B) Difração de Raios X (DRX).....	12
C) Espectroscopia eletrônica UV-Vis.....	12
D) Espectroscopia eletrônica na região do infravermelho (IV).....	12
E) Espectroscopia Raman.....	13
F) Espectroscopia por Absorção Atômica (EAA)	13
G) Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA).....	13
H) Titulação Potenciométrica.....	13

2.3. Procedimentos Experimentais	14
• Funcionalização do CA utilizando o HNO ₃ concentrado	14
• Remoção de cinzas do carvão ativado	14
• Reação do CA com uma solução de Na ₂ S.9H ₂ O	14
• Tratamento térmico do carvão ativado.....	15
• Adsorções de Pb ²⁺ em solução aquosa	15
• Obtenção das curvas de titulação.....	16
• Estudos cinéticos por espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis.....	18
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	20
3.1. Modificação e caracterização do carvão ativado comercial.....	20
A) Área Superficial.....	20
B) Remoção de contaminações minerais do CA por lavagem ácida	21
C) Funcionalização do CA comercial utilizando o HNO ₃ concentrado	22
D) Espectroscopia na região do infravermelho (IV)	23
E) Termogravimetria (TG)	26
F) Titulação potenciométrica dos CAs tratados com HNO ₃	27
G) Titulação potenciométrica do CA tratados termicamente	31
3.2. Análise do produto sólido resultante da reação de Na ₂ S.9H ₂ O em presença de carvão ativado	33
3.3. Caracterização do CA após reação com Na ₂ S.9H ₂ O aquoso	40
3.3.1 Adsorção de Pb ²⁺ do CA após reação com Na ₂ S.9H ₂ O aquoso	44
3.4. Estudos UV-Vis da reação em meio aquoso.....	46
3.4.1 Estudos cinéticos preliminares.....	48
3.4.1.1 Influência da quantidade de CA na formação de dissulfeto.....	48
3.4.1.2 Influência da concentração de Na ₂ S.9H ₂ O	51
3.4.1.3 Influência dos grupos oxigenados superficiais.....	52
3.5. Proposta de mecanismo	55

3.6. Considerações finais.....	59
4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	61
PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA.....	67

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Principais espécies inorgânicas contendo enxofre com diferentes estados de oxidação, em fase aquosa.	3
Figura 2. Diagrama de fases para Na-S (SANGSTER & PELTON, 1997).	5
Figura 3. Carvão ativado: a) estrutura desordenada de anéis aromáticos condensados, b) estrutura de poros tipicamente encontrada em carvões ativados (RODRIGUEZ, 1998).	7
Figura 4. Esquema mostrando os principais grupos funcionais que podem ser encontrados na superfície dos CAs (MESQUITA et al., 2008).	8
Figura 5. Isoterma de adsorção de N ₂ no CA comercial.	20
Figura 6. Distribuição de poros no CA comercial.	21
Figura 7. Curvas TG, sob atmosfera ar sintético, para os CAs: pré (CA) e pós (CH) tratamento com HCl.	21
Figura 8. Exemplos de alguns grupos oxigenados que podem ser formados na superfície dos carvões ativados durante um processo oxidativo (COSTA, 2007).	22
Figura 9. Dispersão dos CAs, submetidos ao tratamento com HNO ₃ , em água destilada.	23
Figura 10. Espectros ATR dos carvões ativados tratados com HNO ₃ na região do infravermelho de 700 a 4000 cm ⁻¹	24
Figura 11. Curvas TG referentes às amostras de CA tratadas com ácido nítrico.	26
Figura 12. Titulação da solução de HCl para calibração e determinação da constante de auto-ionização da água (K _w).	27
Figura 13. Curva de titulação potenciométrica experimental e teórica de 75,00 mg das amostras de CA submetidas ao tratamento com HNO ₃ , em diferentes tempos de reação.	28
Figura 14. Número de sítios ácidos nos CAs tratados com HNO ₃	30
Figura 15. Curva de titulação potenciométrica experimental e teórica de 75,00 mg das amostras de CA e CAT.	31
Figura 16. Número de sítios ácidos nas amostras CA e CAT.	32
Figura 17. Secagem a vácuo do composto PS, obtido da reação do Na ₂ S.9H ₂ O com o CA comercial.	33
Figura 18. Espectros Raman do produto PS e do CA antes da reação (CH).	34
Figura 19. Espectro do produto PS obtido na região do infravermelho.	35

Figura 20. Difrátogramas para o produto PS depois de sua obtenção e 15 dias após o processo de impregnação do CA.....	36
Figura 21. Curvas TG, sob atmosfera de N ₂ , para o produto PS, o Na ₂ S.9H ₂ O e o enxofre elementar.	37
Figura 22. Curvas DTG, sob atmosfera de N ₂ , para o produto PS, o Na ₂ S.9H ₂ O e o enxofre elementar.	38
Figura 23. Curvas TG, sob atmosfera de ar sintético, para o produto PS e o Na ₂ S.9H ₂ O.....	39
Figura 24. Curvas DTA, sob atmosfera de ar sintético, para o produto PS e o Na ₂ S.9H ₂ O.....	39
Figura 25. Curvas de titulações potenciométricas experimentais e teóricas das amostras de CAs após reação com o Na ₂ S.9H ₂ O (aq) e lavagem.	41
Figura 26. Número de sítios ácidos nos CAs, após a reação com Na ₂ S aquoso.	42
Figura 27. Espectros na região do IV, no modo ATR, para as amostras CH, CHS20 e CHS20L.....	43
Figura 28. Espectros Raman para as amostras CH e CHS20L.....	44
Figura 29. Isotermas de Adsorção de Pb ²⁺ para a série de CAs após reação com a solução Na ₂ S.9H ₂ O.....	45
Figura 30. Reação de 20 mg de CA comercial com uma solução de Na ₂ S.H ₂ O (10g.L ⁻¹): a) no tempo 0 min e b) após 5 min da adição do carvão.	46
Figura 31. Acompanhamento cinético por espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis, para a reação de 20 mg de CA com 3 mL de Na ₂ S.9H ₂ O (10 g.L ⁻¹).	46
Figura 32. Espectros eletrônicos de absorção UV-Vis para os compostos Na ₂ S ₂ O ₃ .5H ₂ O, NaHSO ₃ , Na ₂ SO ₄ , Na ₂ S.9H ₂ O, Polissulfeto e Produto PS.	47
Figura 33. Medidas de absorvância ao longo do tempo, da solução aquosa de Na ₂ S.9H ₂ O com 10, 20 e 50 mg de carvão ativado.....	48
Figura 34. Evolução da Constante k' em função da massa de CA utilizada.	50
Figura 35. Medidas de absorvância ao longo do tempo, das soluções aquosas de Na ₂ S.9H ₂ O, nas concentrações de 5, 10 e 20 g.L ⁻¹ , com 20 mg de carvão ativado.	51
Figura 36. Constantes k'' em função da concentração de sulfeto utilizada em cada experimento.....	52
Figura 37. Medidas de absorvância ao longo do tempo, da solução aquosa de Na ₂ S.9H ₂ O (10g.L ⁻¹) com 20 mg de diferentes tipos de CA.	53
Figura 38. Inclinações calculadas (k) para os experimentos realizados, com diferentes tipos de CAs.	54

Figura 39. Relação entre o número de sítios superficiais no CA e as constantes k dos experimentos realizados com diferentes tipos de CA.	55
Figura 40. Esquema geral da oxidação de sulfetos.....	55
Figura 41. Esquema geral da oxidação de sulfetos promovida por CAs.....	56
Figura 42. Valores de pH do meio reacional ao longo do tempo.....	56
Figura 43. Redução dos grupos quinonas para hidroquinonas, na superfície dos CAs.	57
Figura 44. Reação de 20 mg de CA com soluções de Na ₂ S.9H ₂ O, com e sem O ₂ dissolvido.	57
Figura 45. Proposta geral para o mecanismo de oxidação de íons sulfetos promovida por CAs.	58
Figura 46. Possível interação e reação dos íons S ²⁻ _(aq) na superfície do carvão, levando a formação de espécies mais oxidadas de enxofre.....	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Massa e volumes da solução aquosa de $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ utilizadas durante o processo de impregnação do CA.....	14
Tabela 2. Região de absorção no infravermelho dos principais grupos oxigenados presentes em materiais carbonosos.....	24
Tabela 3. Número de sítios funcionalizados na superfície dos CAs, tratados com HNO_3 , e os seus correspondentes valores de pKa's.....	29
Tabela 4. Número de sítios ácidos na superfície do CA e do CAT, e os seus correspondentes valores de pKa's	32
Tabela 5. Número de sítios ácidos na superfície dos CAs, após a reação com Na_2S aquoso, e os seus correspondentes valores de pKa's	41
Tabela 6. Inclinações (k'_x) calculadas para os experimentos utilizando 10, 20 e 50 mg de CA.....	49
Tabela 7. Inclinações (k) calculadas para os experimentos utilizando diferentes tipos de CAs.....	53

RESUMO

Nesse trabalho foi estudado o uso de carvões ativados (CAs) para promover a reação de oxidação de íons sulfetos em solução aquosa. Análises por espectroscopia Raman, IV, UV-Vis, DRX e TG/DTA mostraram que a oxidação de sulfetos leva à formação de polissulfetos, especialmente S_2^{2-} , além de produtos contendo enxofre em maiores estados de oxidação, como tiosulfatos, sulfitos e sulfatos.

Os CAs utilizados nas reações de oxidação de sulfetos, também foram analisados por espectroscopia Raman, IV e titulação potenciométrica. Observou-se que a superfície desses materiais não altera de maneira significativa após a reação com sulfeto.

Estudos preliminares da cinética do processo oxidativo de sulfeto, em solução aquosa, foram realizados sugerindo que a reação tem uma dependência de ordem um com relação ao sulfeto e ao CA. Carvões modificados por tratamento com HNO_3 e por tratamento, em vácuo, a $900^\circ C$ sugeriram que grupos oxigenados na superfície do carvão promovem a reação.

Com base nos resultados obtidos foi feita uma proposta bastante simplificada do mecanismo, em que a oxidação dos íons $S^{2-}_{(aq)}$ é intermediada pelo CA que atua como um receptor e transferidor de elétrons. O sulfeto forma espécies reativas na superfície do CA que pode reagir com outro S^{2-} ou com H_2O levando à formação de S_2^{2-} ou SO_x^{2-} , respectivamente.

Palavras chaves: carvões ativados, enxofre, polissulfetos e oxidação

ABSTRACT

In this study, the use of activated carbons (ACs) to promote the oxidation of sulfide ions in solution was evaluated. Raman, IR, UV-Vis, XRD and TG/DTA data showed that the oxidation of sulfides led to the formation of polysulfides, especially S_2^{2-} and products containing sulfur in higher oxidation states, such as thiosulfate, sulfite and sulfates.

The ACs used in the oxidation of sulfides were also analyzed by Raman, IR and potentiometric titration. It was observed that the surface of the ACs did not change significantly after the oxidation reaction.

Preliminary studies on the sulfide oxidation kinetics in aqueous solution suggested that the reaction follows a first order kinetics with relation to sulfides and AC. ACs modified by oxidation with HNO_3 or thermal treatment under vacuum at $900\text{ }^\circ\text{C}$ suggested that oxygen groups on the AC surface promote the reaction.

Finally, a simplified mechanism was proposed where the oxidation of ions S^{2-} takes place on the carbon surface which plays a role of electron receptor and transfer. The sulfide reactive species on carbon surface can react with S^{2-} or H_2O leading to the formation of S_2^{2-} or SO_x^{2-} , respectively.

Keywords: activated carbons, sulphur, polysulfides and oxidation

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1. Relevância e Justificativa

1.1.1. Contaminação de Efluentes Aquosos por Sulfetos

Muitas unidades industriais de diferentes setores, tais como papelero, de tintas e processamento de curtumes produzem efluentes com elevadas concentrações de sulfetos. Esses efluentes contaminados não podem ser diretamente descartados no ecossistema, devido aos efeitos causados pela liberação do ácido sulfídrico (H_2S), de odor desagradável e elevada toxicidade, mesmo em baixas concentrações.

Devido a rigidez das normas ambientais que visam o controle da concentração mínima de substâncias tóxicas em efluentes, novas tecnologias de tratamento de efluentes têm sido pesquisadas para desenvolver métodos eficazes para conversão desses sulfetos em substâncias menos danosas ao ambiente.

1.2. Revisão Bibliográfica

1.2.1. Oxidação de Sulfetos

O enxofre é um elemento que pode apresentar diversos estados de oxidação, o que permite a formação de diversos compostos orgânicos e inorgânicos. Devido à essa química rica o ciclo biogeoquímico desse elemento é bastante complexo (VARAIVAMURTHY et al., 1994). Ácido sulfídrico e íons sulfatos são exemplos de compostos que apresentam, respectivamente, o menor (-2) e o maior (+6) estado de oxidação para o enxofre. A conversão de sulfetos a sulfatos também pode levar a formação de diferentes espécies intermediárias parcialmente oxidadas, como polissulfetos (S_x^{2-}), enxofre elementar (S_8), tiosulfatos ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) e sulfitos (SO_3^{2-}) (HOFFMANN et al., 1979; WERES et al., 1985; ZHANG et al., 1993; VARAIVAMURTHY et al., 1994). A Figura 1 apresenta as principais espécies inorgânicas contendo enxofre, em ordem crescente do estado de oxidação desse elemento.

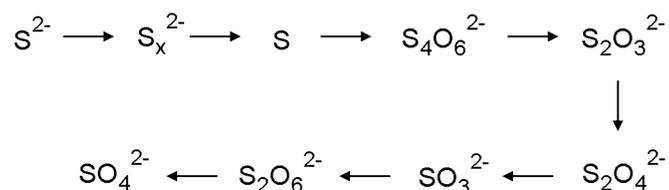


Figura 1. Principais espécies inorgânicas contendo enxofre com diferentes estados de oxidação, em fase aquosa.

O sulfeto, enxofre elementar e sulfato são as espécies termodinamicamente mais estáveis nas condições ambientes e em solução aquosa. A estabilidade dessas espécies de enxofre é afetada diretamente pelo potencial redox do processo e pelo pH do meio (KELSALL & THOMPSON, 1993):

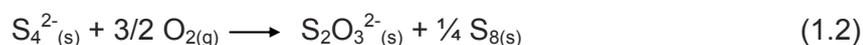


Contudo, a energia de ativação envolvida no processo de conversão de enxofre elementar a sulfato, em solução aquosa, é muito elevada. Isso faz com que também seja possível preparar polissulfetos, assim como outros compostos reduzidos de enxofre, como produtos metaestáveis em solução, mesmo nas condições ambientes.

A) Polissulfetos Inorgânicos

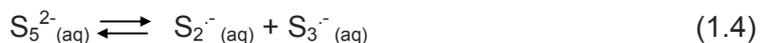
Polissulfetos inorgânicos são definidos como substâncias iônicas que apresentam em sua estrutura diânions do tipo S_n^{2-} . Esses compostos desempenham um papel muito importante no ciclo biogeoquímico do enxofre (DAHL et al., 2002; LENS & HULSHOFF, 2000), além de serem amplamente utilizados em plantas de dessulfurização e na indústria de produção de papel.

Os polissulfetos são espécies sujeitas à oxidação na presença de oxigênio molecular:

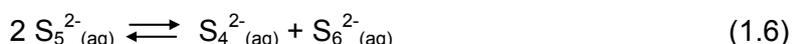
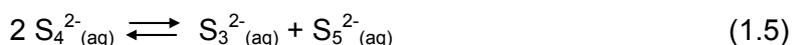


No estado sólido, a reação acima ocorre lentamente, entretanto em solução essa oxidação é consideravelmente mais rápida. Por essa razão, muitos sulfetos e polissulfetos comerciais de metais alcalinos apresentam tiosulfatos, entre outros ânions de oxiácidos, como impurezas (STEUDEL et al., 1989).

A química de polissulfetos está intimamente relacionada com o equilíbrio estabelecido entre os diânions e os radicais do tipo S_n^- , em solução ou em temperaturas superiores a fusão desses polissulfetos:



Além disso, quando fundidos e em solução, constituídas por solventes polares, os polissulfetos costumam se apresentar como misturas de espécies que possuem cadeias formadas por números diferentes de átomos de enxofre:



Os equilíbrios acima são estabelecidos mesmo a temperatura ambiente (GIGGENBACH, 1972).

Devido a todos esses fatores a química, de polissulfetos constitui um campo muito complexo, sendo que alguns estudos anteriores a 1960, não são completamente confiáveis, podendo levar a interpretações erradas dos resultados experimentais. Trabalhos mais minuciosos da química dos polissulfetos inorgânicos nunca foram publicados, todavia alguns estudos merecem destaque, por auxiliar a compreensão da química desses compostos. Hanley (1970) e Szekeres (1974) efetuaram análises titulométricas e gravimétricas de sulfetos e polissulfetos. Mais tarde, Chivers (1977) publicou uma revisão sobre a química de policalcogênios e de seus ânions radicalares.

Os diagramas de fase dos polissulfetos de metais alcalinos são bastante complexos. No caso dos polissulfetos de sódio, esses diagramas foram revisados por Sangster & Pelton (1997).

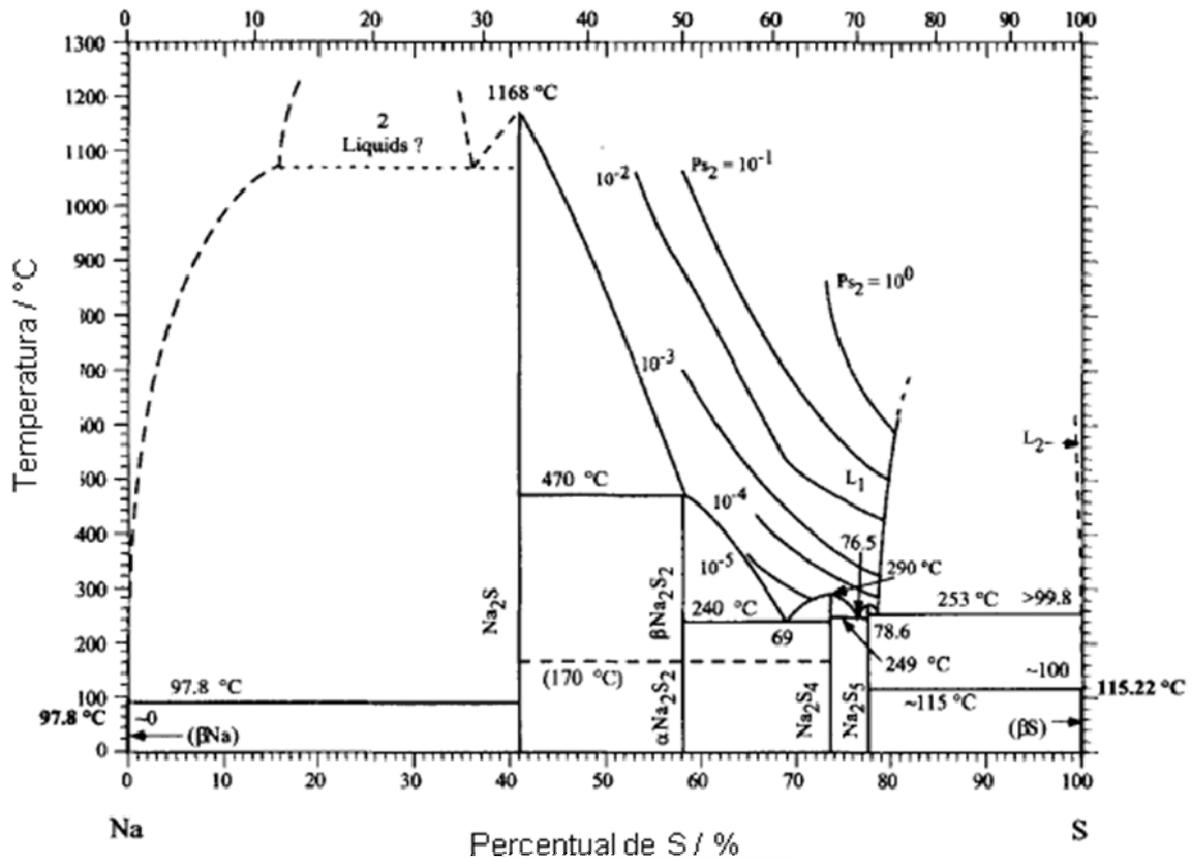


Figura 2. Diagrama de fases para Na-S (SANGSTER & PELTON, 1997).

A análise do diagrama de fases acima mostra que o α -dissulfeto (α -Na₂S₂), o tetrassulfeto (Na₂S₄) e o pentassulfeto (Na₂S₅), podem ser encontrados a temperatura ambiente, enquanto que trissulfeto (Na₂S₃) e compostos superiores ao pentassulfeto não se encontram presentes nas condições estudadas. O trissulfeto de sódio não é estável no estado sólido e o resfriamento do fundido que apresenta uma composição de Na₂S₃, leva a formação de uma mistura eutética de Na₂S₂ e Na₂S₄ (JAROUDI et al., 1999).

Estudos envolvendo espectroscopia Raman (JANZ et al., 1976; JAROUDI et al., 1999) mostraram que dependendo das condições de síntese, fases metaestáveis referentes aos tetrassulfetos e pentassulfetos de sódio podem ser obtidas. Em geral, as fases termodinamicamente mais estáveis são classificadas pelo símbolo α .

B) Métodos de remoção de sulfetos em solução aquosas

Diferentes métodos para remoção de sulfeto de águas residuais são relatados na literatura. Entre os mais comuns estão os métodos biológicos (DUAN et al., 2007), os de adsorção (SEREDYCH & BANDOSZ, 2007) e os catalíticos (YASYERLI et al., 2004). Esses últimos envolvem a conversão dos íons sulfetos, em solução, para espécie contendo enxofre em maior estado de oxidação.

Processos catalíticos fotoquímicos para a oxidação de sulfetos em soluções aquosas tem sido estudados. O processo leva à formação de hidrogênio e enxofre elementar, tendo íons dissulfetos como intermediários da reação (CLOVIS et al., 2004).

Além disso, alguns métodos de catálise heterogênea, referentes à oxidação de sulfetos merecem destaque. Kenichi e colaboradores (1994) patentearam um processo de oxidação de sulfetos, em solução, utilizando um gás contendo cerca de 25 % de oxigênio na presença de diferentes óxidos metálicos como catalisadores. Outros estudos publicados também utilizam como catalisadores diversos óxidos metálicos e não metálicos, como por exemplo, SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Mn_2O_3 , TiO_2 e CaO (KHUN et al., 1983 e MALLIK & CHAUDRURI, 1999). Muitos desses óxidos são tipicamente constituintes das cinzas, resultante da queima de carvões ativados (VASSILEV, 1992).

Nesta dissertação, estudou-se o uso de carvões ativados como catalisadores para a oxidação de sulfetos em meio aquoso. Abaixo é apresentada uma revisão sobre carvões ativados.

1.2.2. Carvões Ativados (CAs)

Os CAs pertencem a um grupo de materiais, de áreas superficiais elevadas, muito utilizados na indústria devido a sua facilidade de obtenção e grande potencial para uso como material adsorvente.

Atualmente, a indústria de CA movimenta cerca de um bilhão de dólares anuais, participando em diversos setores industriais, como o processamento de alimentos, farmacêutico, químico, petroleiro, automobilístico, etc (COSTA, 2007). As principais aplicações estão relacionadas a processos de purificação, recuperação de produtos, remoção de compostos orgânicos e metais em solução, além de suporte de catalisadores.

O preparo dos CAs envolve a decomposição térmica do precursor sob atmosfera inerte. Durante essa carbonização, os componentes voláteis e gases leves como CO, H₂, CO₂ e CH₄ são eliminados, resultando em uma estrutura porosa primária que favorece uma ativação posterior. A ativação posterior tem como intuito, o aumento da área superficial do material carbonáceo, por meio de processos secundários que visam um maior controle das propriedades do CA resultante, tais como: a distribuição de poros, a atividade química da superfície e resistência mecânica (SOARES, 2001). Nessa segunda etapa de ativação dos carvões, podem ser utilizados os métodos de ativação física ou química.

Os carvões ativados são materiais carbonosos (Figura 3-a) cuja porosidade está relacionada com a textura e se refere tanto aos poros como aos espaços ou interstícios entre as partículas (SING, 1985). A porosidade é uma característica muito importante para avaliar o desempenho de um CA como material adsorvente.

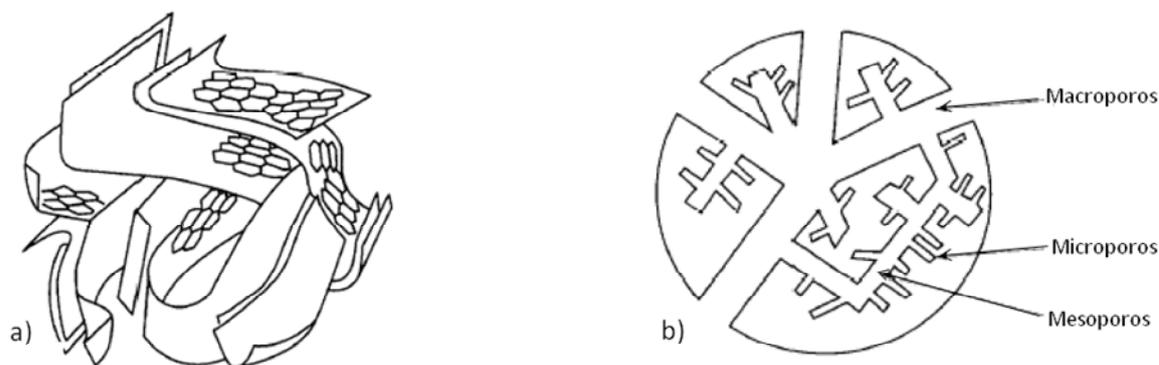


Figura 3. Carvão ativado: a) estrutura desordenada de anéis aromáticos condensados, b) estrutura de poros tipicamente encontrada em carvões ativados (RODRIGUEZ, 1998).

De acordo com a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) a estrutura porosa de um material pode ser classificada, de acordo com a dimensão dos poros, em macro, meso, micro e ultramicroporosa.

De maneira geral, os CAs são materiais essencialmente microporosos. Todavia, a quantidade de mesoporos e macroporos pode ser aumentada dependendo das condições de síntese e do precursor utilizado para produção do material carbonoso ativado (RODRIGUEZ, 1998 e MOLINA & RODRIGUEZ, 2004).

A) Grupos funcionais na superfície dos CAs

A Figura 4 mostra os principais grupos funcionais que podem aparecer na superfície dos CAs.

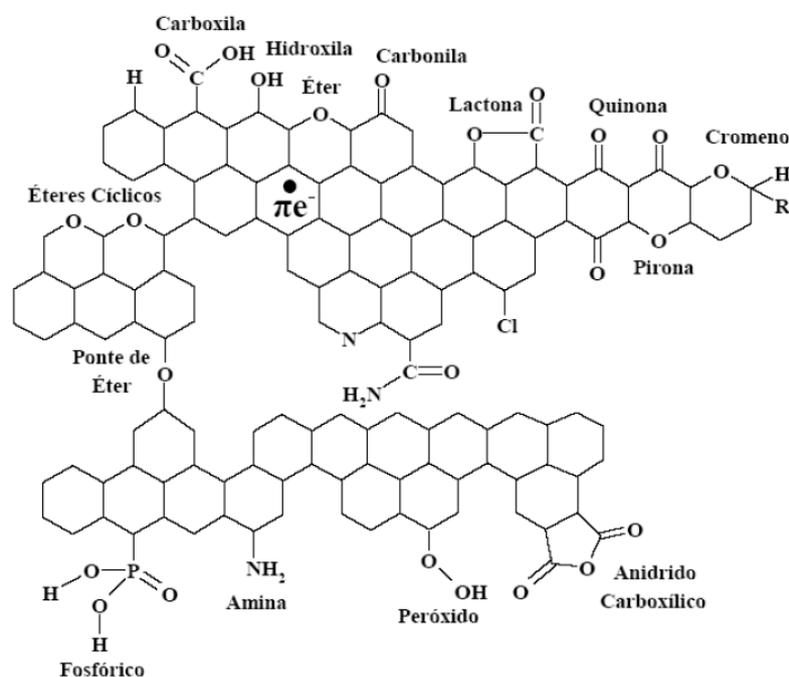


Figura 4. Esquema mostrando os principais grupos funcionais que podem ser encontrados na superfície dos CAs (MESQUITA et al., 2008).

Os grupos mostrados na Figura 4 são formados nas fronteiras das camadas de grafeno do CA. Os átomos de carbono das fronteiras podem se ligar a diferentes proporções de heteroátomos, sendo os mais comuns o oxigênio, nitrogênio, fósforo e enxofre (PURI, 1970 e LEON & RADOVIC, 1992). A presença desses átomos na estrutura dos CAs torna a superfície desse material mais heterogênea, o que altera a deslocalização eletrônica, em função da diferença de eletronegatividade relativa entre o carbono e os heteroátomos, diretamente ligados a esse átomo. A introdução de heteroátomos na superfície do CA é interessante, pois possibilita modificar as interações da matriz carbônica com outros compostos (BRENNAN et al., 2001). Dessa forma, a presença de heteroátomos diminui o caráter hidrofóbico do CA, referente à sua estrutura gráfica. Vários trabalhos descritos na literatura introduzem grupos oxigenados na superfície do CA através da oxidação do carvão com ácidos inorgânicos, como por exemplo, o ácido nítrico (PIORT et al., 2008; ADRIÁN et al., 2009 e JARAMILOA et al., 2009). Esses grupos oxigenados formam centros adsorventes para moléculas de água, aumentando, assim a caráter hidrofílico do CA.

Além disso, os grupos introduzidos podem dar origem a sítios ácidos ou básicos na superfície do material carbonoso. A concentração dos grupos introduzidos e a força ácida ou básica dos mesmos determinam a carga e a natureza ácido-base desses materiais (BRENNAN, 2001).

B) Oxidação de sulfetos promovida por CAs

Vários trabalhos da literatura tem sido direcionados para o uso de diferentes CAs como catalisadores da oxidação de H_2S em fase gasosa utilizando ar como oxidante na presença de umidade. Estas oxidações levam essencialmente à formação de enxofre elementar e ácido sulfúrico (BASHKOVA et al., 2007 e XIAO et al., 2008). O processo oxidativo do H_2S tem sido relacionado com o diâmetro dos poros e com os grupos presentes na superfície dos CAs (BAGREEV & BANDOSZ, 2001).

Por outro lado, em fase aquosa não existem trabalhos sobre a utilização de carvões ativados para a oxidação de sulfetos. Os trabalhos envolvendo efluentes contendo sulfetos utilizam essencialmente carvões como adsorventes (ADIB et al., 1999, CAL et al., 2000).

1.3. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é estudar e avaliar o uso de carvões ativados como catalisadores do processo de oxidação de sulfetos em solução aquosa.

Os objetivos específicos foram:

- a) Efetuar modificações superficiais nos CAs a partir de processos térmicos e oxidativos;
- b) Caracterizar os produtos da reação de oxidação dos íons sulfetos promovida pelos CAs em solução aquosa;
- c) Avaliar as modificações superficiais nos CAs utilizados nas reações;
- d) Realizar estudos preliminares sobre a cinética de oxidação de sulfetos.

CAPÍTULO 2

PARTE EXPERIMENTAL

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materiais e reagentes

Com exceção do carvão ativado, cujos procedimentos são descritos a seguir, as substâncias citadas abaixo foram utilizadas sem nenhuma purificação prévia. São elas:

- $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, marca *Merck*, com pureza maior ou igual a 98 %.
- Ácido clorídrico, HCl , marca *Synth*, com teor de 37 %.
- Ácido nítrico, HNO_3 , marca *Synth*, com teor de 65 %.
- Carvão ativado vegetal, marca *Sulfal*, a base de casca de coco.
- Enxofre elementar, S_8 , marca *Farmax*, com pureza maior ou igual a 99,5 %.
- NaHSO_3 , marca *Ecibra*, com pureza maior ou igual a 98 %.
- Sulfato de sódio, Na_2SO_4 , marca *Synth*, com pureza entre 98-102 %.
- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, marca *Vetec*, com pureza maior ou igual a 99 %.
- $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, marca *Synth*, com pureza maior ou igual a 98 %.

Polissulfeto

O polissulfeto foi obtido pelo método descrito e estudado por Féher (STEUDEL, 2003). Em seu preparo, 6 g de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ foram solubilizados em 20 mL de água destilada. Em seguida, adicionou-se 2 g de enxofre elementar (S_8) à solução preparada. O sistema foi submetido a um aquecimento a 200 °C, até um material fundido e homogêneo ser obtido. Finalmente, o produto resultante foi seco a vácuo e caracterizado por espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta visível (UV-Vis).

2.2. Equipamentos

A) Área Superficial

Os valores de área superficial foram obtidos em um equipamento *Quantachrome Autosorb1*, situado no Laboratório de Tecnologias Ambientais do Departamento de Química da UFMG. As medidas foram realizadas utilizando-se nitrogênio (gasoso) com 41 ciclos de adsorção e dessorção. As amostras (c.a. 300 mg) foram desgaseificadas a temperatura de 150 °C durante 20 h antes da análise.

Os dados obtidos foram analisados pelo método BET (Brunauer, Emmett e Teller) (BRUNAUER et al., 1938), pelo método BJH (BARRET et al., 1951) para determinação do diâmetro de poro.

B) Difração de Raios X (DRX)

As análises de DRX foram realizadas, no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN), em difratômetro convencional utilizando-se o método do pó e o difratômetro de raios X, marca *Rigaku*, modelo *Geigerflex*, semi automático e com tubo de raios X de cobre.

C) Espectroscopia eletrônica UV-Vis

Os espectros eletrônicos de absorção UV-Vis foram obtidos no Laboratório de Tecnologias Ambientais do Departamento de Química da UFMG, utilizando um espectrômetro *Shimadzu UV 2550*, interfaceado com um microcomputador. A cubeta de quartzo utilizada possui 1 cm de caminho óptico e as análises foram registradas na faixa de comprimento de onda de 190 a 800 nm.

D) Espectroscopia eletrônica na região do infravermelho (IV)

Os espectros de infravermelho foram registrados em um aparelho *Perkin-Elmer Spectrum GX FT-IR System*, na região de 4000-650 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 64 varreduras para cada amostra. Os espectros foram obtidos pelo modo de reflectância total atenuada (ATR) ou por transmitância, utilizando pastilhas de KBr. As pastilhas foram confeccionadas usando uma prensa *Perkin-Elmer* (7 toneladas), diluindo a amostra de interesse em KBr, na proporção de 1:100.

E) Espectroscopia Raman

As análises por espectroscopia Raman foram realizadas, no Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da UFJF, utilizando um instrumento *Bruker FRS-100FT-Raman*, operando em 1064 nm, no infravermelho próximo, com uma potência de 35 mW do laser na amostra. O aparelho possui um detector CCD resfriado com nitrogênio líquido. Bons sinais foram obtidos, com resolução de 4 cm^{-1} , a partir da acumulação de 2000 varreduras, durante um período de 30 minutos. Todos os espectros foram obtidos pelo menos duas vezes para mostrar a reprodutibilidade, e nenhuma mudança nas posições de banda e intensidades foram observadas.

F) Espectroscopia por Absorção Atômica (EAA)

As análises por EAA foram realizadas no Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da UFMG, em um espectrômetro *Varian AA240FS*. O chumbo foi analisado no comprimento de onda de 217,0 nm, empregando-se lâmpada com corrente de 7,5 mA. Durante as análises, foi utilizada uma chama composta por uma mistura de ar-acetileno.

G) Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

As análises TG e DTA foram realizadas no equipamento *DTG-60 Shimadzu*, do Laboratório de Tecnologias Ambientais do Departamento de Química da UFMG, sob as seguintes condições: massa da amostra entre 3 e 10 mg, fluxo de ar ou N_2 de 100 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, razão de aquecimento $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até $800\text{ }^\circ\text{C}$.

H) Titulação Potenciométrica

Os experimentos de titulação potenciométrica foram realizados no laboratório 279 do Departamento de Química da UFMG, em um titulador automático *Metromn 670*, ligado através de uma interface a um microcomputador, utilizando um eletrodo combinado de pH da *Micronal*. Utilizou-se o método de titulação dinâmico, sendo que as injeções de titulante eram realizadas quando o potencial medido variasse numa taxa menor que $5\text{ mV}\cdot\text{min}^{-1}$.

2.3. Procedimentos Experimentais

- **Funcionalização do CA utilizando o HNO₃ concentrado**

Os tratamentos foram realizados utilizando-se 10 g de carvão ativado comercial mantido sob refluxo a 120 °C, com 100 mL de HNO₃ concentrado durante períodos de 1, 3 e 6 horas em capela de exaustão. Após este tratamento, o excesso de ácido foi eliminado lavando-se os carvões ativados extensivamente com água destilada a frio e a quente. Em seguida, os carvões tratados foram secos em estufa a 60°C.

- **Remoção de cinzas do carvão ativado**

Nessa etapa de redução do teor de cinzas, 2 g do carvão ativado comercial foi submetido a uma lavagem com 100 mL de HCl concentrado, a quente, durante 30 minutos, em capela de exaustão. Posteriormente, o CA resultante foi lavado com excesso de água destilada e, finalmente, foram secos em estufa a 60°C. As amostras de CA lavadas com HCl serão identificadas com um “H”, em suas siglas.

- **Reação do CA com uma solução de Na₂S.9H₂O**

O processo de impregnação foi realizado utilizando o CA comercial, após o tratamento com HCl (CH), com volumes distintos de uma solução aquosa 0,2 mol.L⁻¹ de Na₂S.9H₂O. Foram utilizados 4 g de CA comercial para cada tipo de CA impregnado. Os CAs obtidos após o processo de impregnação foram nomeados como: CHS5, CHS10 e CHS20, em que os algarismos posteriores ao símbolo “CHS” indicam os valores estimados do teor, em massa, de enxofre presente nos CAs. A Tabela 1 mostra as massas e os volumes de solução aquosa de Na₂S.9H₂O utilizados durante essa etapa de reação/impregnação do CA.

Tabela 1. Massa e volumes da solução aquosa de Na₂S.9H₂O utilizadas durante o processo de impregnação do CA

Carvão	Massa de sulfeto impregnado / g	Massa de Na ₂ S.9H ₂ O correspondente / g	Volume da solução de Na ₂ S.9H ₂ O utilizado / mL
CHS5	0,21	1,58	33
CHS10	0,44	3,30	69
CHS20	1,00	7,50	156

Em seguida, o solvente foi eliminado com intuito de concentrar o sólido sobre a superfície dos CAs. Posteriormente, os CAs foram secos a vácuo durante 1 hora e armazenados a temperaturas baixas, em torno de 5 °C, a fim de evitar a hidrólise do excesso de sulfeto com vapor de água.

Cerca de 1 g de cada tipo de CA impregnado (CHS5, CHS10 e CHS20) foi lavado com água destilada para remover o excesso de sulfeto de sódio e outras substâncias solúveis formadas durante o processo de impregnação. As amostras de CA lavadas serão identificadas com um “L”, no final de suas respectivas siglas, resultando nos materiais: CHS5L, CHS10L e CHS20L. Finalmente, esses CAs foram secos em estufa a 60°C e, em seguida, armazenados à temperatura ambiente.

O processo de lavagem foi realizado em um sistema de filtração simples. O filtrado resultante desse processo foi posteriormente aquecido para eliminação do solvente. O produto sólido (PS) obtido foi caracterizado por espectroscopia Raman, infravermelho, ultravioleta, difração de raios X, termogravimetria e análise térmica diferencial.

- **Tratamento térmico do carvão ativado**

Nessa etapa, 2 g do CA comercial foram tratados termicamente através do aquecimento das amostras em forno tubular horizontal (BlueM) sob atmosfera de nitrogênio, utilizando um tubo de quartzo (30 cm x 0,5 cm) fechado em uma das extremidades. A amostra foi aquecida sob uma razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ até a temperatura de 900 °C, sendo essa temperatura mantida por 1 hora. A amostra obtida desse processo foi nomeada CAT, em que a letra “T” indica que esse CA foi tratado termicamente até 900 °C.

- **Adsorções de Pb²⁺ em solução aquosa**

Isotermas de adsorção de Pb²⁺, em solução aquosa, foram construídas através do preparo de soluções padrão de acetato de chumbo nas concentrações de 100, 200, 300, 400 e 800 mg.L⁻¹. Posteriormente, 100 mg das amostras CH, CHS5L, CHS10L e CHS20L foram colocadas em contato, separadamente, com 40 mL de cada padrão preparado anteriormente. O sistema foi vedado e os CAs permaneceram em contato com as soluções padrão durante um período de 24 horas, à temperatura ambiente. Após esse período, o CA foi separado do sistema por uma filtração simples, e o filtrado foi analisado por EAA.

- **Obtenção das curvas de titulação**

As titulações foram realizadas em uma célula potenciométrica hermeticamente fechada com purga de N₂, durante todo o experimento. A solução de NaOH, utilizada como titulante, foi preparada através da diluição de um volume apropriado de uma solução estoque de NaOH (50 %m/V) em água Milli-Q (Direct Q-05) fervida e, em seguida, foi padronizada com biftalato de potássio. Essa solução de NaOH deve ser preparada a quente para eliminar o excesso de gás carbônico dissolvido, diminuindo o efeito da contaminação por carbonatos. Além disso, a quantidade desejada de hidróxido deve ser medida a partir de uma solução mais concentrada (50 % m/v), pois nessa concentração, praticamente todo o carbonato se encontra precipitado devido a sua menor solubilidade, quando comparado à solubilidade da base.

Antes do início das análises potenciométricas, o CA de interesse foi pulverizado em um almofariz. Em seguida, 75,00 mg desse CA foi disperso em 30,00 mL de uma solução de HCl (0,005 mol.L⁻¹), no interior de uma célula eletrolítica. Com intuito de manter a força iônica do meio constante, durante todo processo de titulação, a solução ácida utilizada ainda apresentava uma concentração de NaCl (0,045 mol.L⁻¹). Finalmente, iniciou-se a titulação com a solução de NaOH (0,050 mol.L⁻¹), preparada anteriormente. Para cada tipo de CA, os dados foram coletados em triplicata. Durante todo o processo, a mistura presente na célula eletrolítica foi agitada magneticamente.

Nesse trabalho, considera-se que os grupos funcionais presentes na superfície dos CAs consistem em uma mistura de ácidos monopróticos fracos, com suas respectivas constante de acidez, Ka.

Através dos parâmetros de calibração do eletrodo os valores de potencial são convertidos em pH. Os dados de pH e do volume de titulante utilizados são então ajustados por um programa de regressão não linear desenvolvido através do MATLAB 6.5, baseado nos trabalhos de Mesquita e colaboradores (2006) e (2008). Esse programa utiliza uma equação geral que descreve a titulação de uma mistura de um ácido forte com *n* ácidos fracos:

$$f(V_i, [H^+]_i) = (V_i - V_{HAo})Cb + \left\{ [H^+]_i - \frac{K_w}{[H^+]_i} \right\} (V_o + V_i) - \sum_{j=1}^N (V_{HA_n} - V_{HA_{n-1}}) Cb \frac{K_{HA_n}}{K_{HA_n} + [H^+]_i} \quad (2.1)$$

Nessa equação é necessário fornecer os valores de pH, os volumes de titulantes adicionados, o volume inicial presente na célula de titulação, o valor da constante de auto-ionização da água (K_w) na respectiva força iônica do meio, o número de sítios ácidos e as estimativas iniciais das constantes de ionização desses ácidos (K_{HA_n}) e dos volumes de equivalência (V_{HA_n}).

Na etapa de calibração do eletrodo, com intuito de determinar o valor de K_w , que será empregado no ajuste acima, utilizou-se o método descrito por Pehrson e colaboradores (1976) e utilizado por Masini & Lima (1998) e (1999). Nesses trabalhos, a constante K_w é determinada através da titulação de um ácido forte por uma base forte, ambos de concentração conhecida, através de uma expressão que relaciona o potencial medido na célula com a concentração hidrogeniônica do meio:

$$E = E^0 + 0,05916 \log[H^+] + J_H[H^+] + J_{OH}[OH] \quad (2.2)$$

Nessa equação, E corresponde ao valor do potencial medido na célula, E^0 é um termo que inclui o potencial padrão do eletrodo e a atividade do íon H^+ na respectiva força iônica, J_H e J_{OH} estão relacionados, respectivamente, com os potenciais de junção líquida no meio ácido e no meio alcalino.

Em meio ácido podemos determinar, respectivamente, os termos E^0 e J_H através dos coeficientes lineares e angulares da reta do gráfico $E - 0,05916 \log[H^+]$ em função de $[H^+]$. De modo análogo, em meio alcalino, determinamos $E^{0''}$ e J_{OH} através do gráfico de $E + 0,05916 \log[OH^-]$ em função de $[OH^-]$. O valor de K_w nas condições experimentais é obtido através da Equação 2.3.

$$K_w = (E^{0''} - E^0)/0,05916 \quad (2.3)$$

Os parâmetros E^0 , J_H e J_{OH} serão utilizados na conversão dos potenciais medidos, durante as titulações das amostras de CAs, em pH, para posterior ajuste dos dados experimentais descritos posteriormente nesse trabalho. As titulações de calibrações foram realizadas em todos os dias de análise, sendo uma no início e outra no final de cada seção experimental.

- **Estudos cinéticos por espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis**

Os estudos cinéticos da formação dos produtos resultantes da reação do $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ com os CAs foram planejados para serem realizados na própria cubeta de quartzo.

As análises foram realizadas utilizando diferentes massas (10, 20 e 50 mg) de CA com 3 mL de soluções de $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, em diferentes concentrações (5, 10 e 20 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$). Em todas as análises, os brancos utilizados foram as próprias soluções iniciais de $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ de cada experimento em questão. Durante os experimentos, a absorvância da solução aquosa, em contato com o CA, foi medida em intervalos de 2 minutos.

O estudo cinético também foi realizado para acompanhamento de uma reação de 20 mg de CA com uma solução de $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (10 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), com uma menor quantidade de oxigênio molecular dissolvido. Essa solução aquosa foi preparada pelo aquecimento prévio do solvente, até próximo a ebulição, sob purga intensa de N_2 , durante 30 minutos.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Modificação e caracterização do carvão ativado comercial

A) Área Superficial

A Figura 5 mostra a isoterma de adsorção de N_2 para o CA utilizado nesse trabalho.

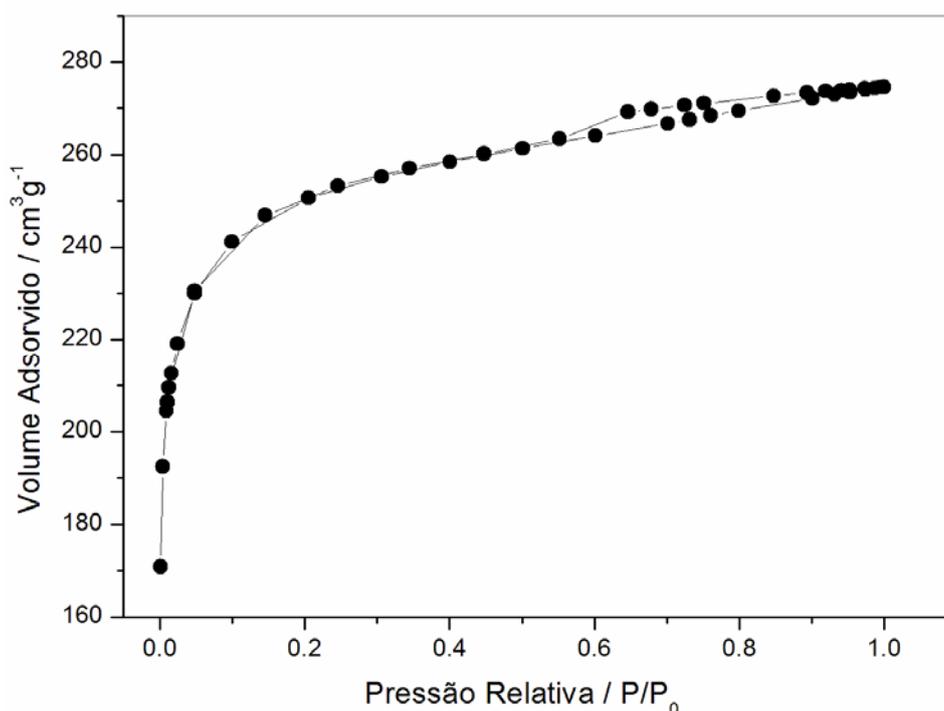


Figura 5. Isotherma de adsorção de N_2 no CA comercial.

O CA analisado apresenta uma área superficial BET de $866 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. A curva obtida possui um comportamento assintótico quando P/P_0 tende a 1, caracterizando uma isoterma do tipo I, de acordo com a IUPAC. Este comportamento é observado na quimissorção e na fisissorção por materiais microporosos. A presença de uma histerese do tipo H4 são frequentemente associadas a poros muito estreitos com forma de fenda também é um indicativo de microporosidade (LOWELL & SHIELDS, 1991). A distribuição de poros obtida para o CA sugere uma material essencialmente microporoso (Figura 6).

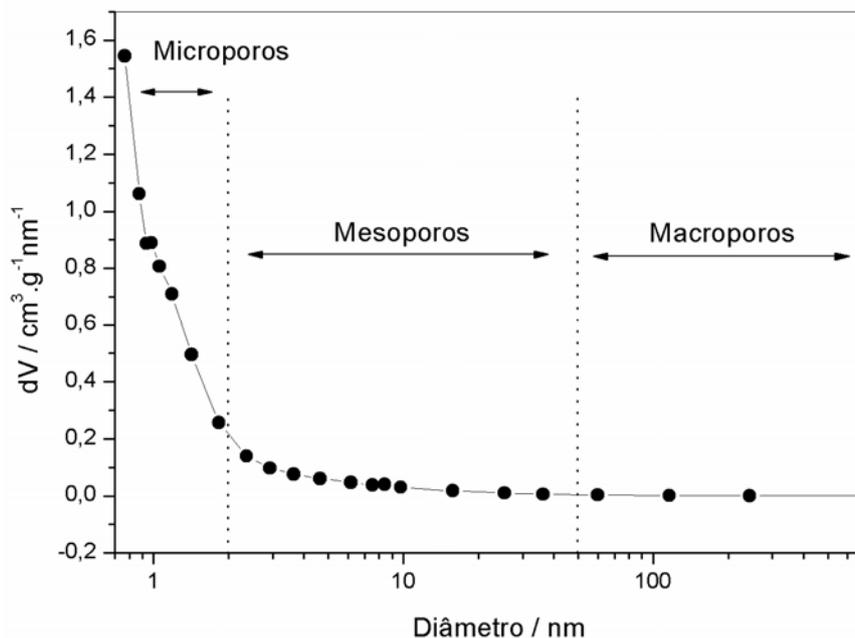


Figura 6. Distribuição de poros no CA comercial.

B) Remoção de contaminações minerais do CA por lavagem ácida

O CA comercial foi lavado com HCl concentrado a quente para a dissolução de contaminantes minerais. Para analisar o teor destas contaminações minerais foram realizadas análises termogravimétricas, sob atmosfera de ar, realizadas antes (CA) e após (CH) o tratamento com HCl (Figura 7).

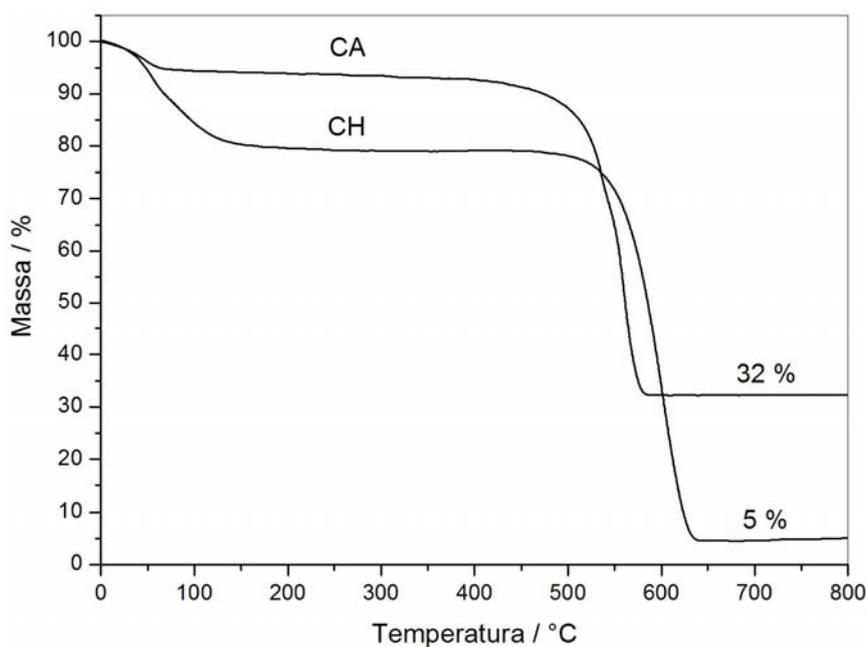


Figura 7. Curvas TG, sob atmosfera ar sintético, para os CAs: pré (CA) e pós (CH) tratamento com HCl.

A primeira perda observada nas curvas TG indica a eliminação de água superficial do material. Assim, podemos concluir que CA comercial após o processo de lavagem com HCl apresentou um maior teor de umidade (20 %) quando comparado ao CA comercial. A Figura 7 também mostra que o processo utilizado para redução do teor de cinzas no CA comercial foi eficaz, uma vez que o resíduo obtido no término da análise térmica para a amostra CH (5 %) foi menor do que a da amostra C (32 %).

C) Funcionalização do CA comercial utilizando o HNO₃ concentrado

O CA naturalmente apresenta grupos oxigenados resultantes do processo de ativação com vapor de H₂O ou CO₂. Todavia, a quantidade desses grupos oxigenados geralmente é baixa. Uma maneira de aumentar o número de grupos oxigenados na superfície do CA é através da utilização de agentes oxidantes como H₂O₂, KMnO₄ e HNO₃ (FIGUEIREDO et al., 1999; NASSER & HENDAWY, 2003; LAGO et al., 2005; CHAND et al., 2009). Durante o processo oxidativo diferentes grupos podem ser formados na superfície (Figura 8).

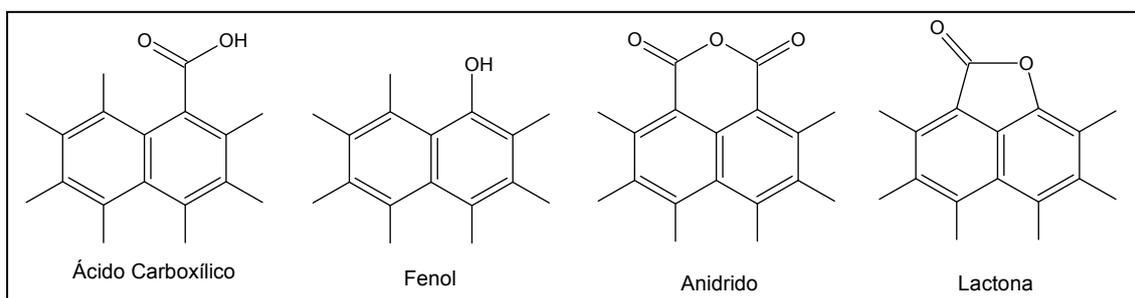


Figura 8. Exemplos de alguns grupos oxigenados que podem ser formados na superfície dos carvões ativados durante um processo oxidativo (COSTA, 2007).

Nesse trabalho, utilizou-se uma funcionalização com HNO₃ concentrado. Dessa maneira, grupos NO₂ também devem ser formados na superfície dos CA, porém em menor quantidade. As reações foram conduzidas pelo refluxo com HNO₃ concentrado por 1, 3 e 6 h. A Figura 9 mostra uma imagem referente à dispersão de 20 mg dos CAs tratados com HNO₃, em 10 mL de água destilada.

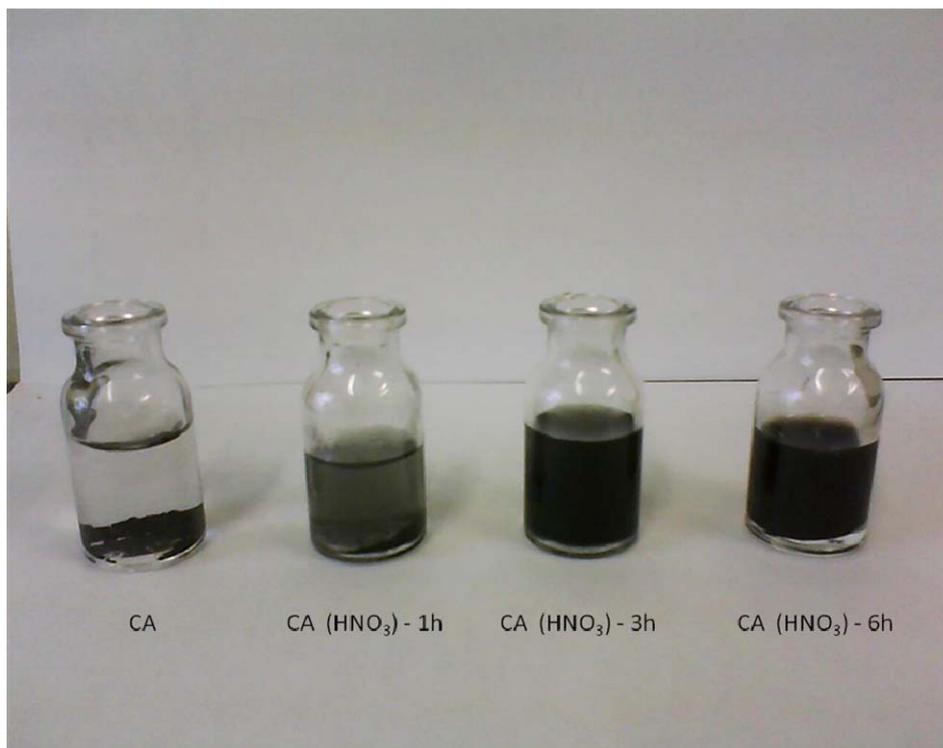


Figura 9. Dispersão dos CAs, submetidos ao tratamento com HNO₃, em água destilada.

Observa-se que o caráter hidrofílico desses carvões ativados vai aumentando com o aumento do tempo de reação, o que também corrobora a maior funcionalização da superfície dos CAs, com grupos oxigenados, observada pelos resultados espectroscópicos e pela titulação potenciométrica discutidos a seguir.

D) Espectroscopia na região do infravermelho (IV)

A espectroscopia na região do infravermelho consiste em uma técnica que permite inferir a presença de grupos funcionais na superfície de sólidos, como por exemplo, o carvão ativado. Entretanto, essa análise nem sempre é conclusiva. A presença de estruturas eletrônicas de grafeno faz com que os materiais carbonosos apresentem uma absorção muito intensa, nas regiões correspondentes ao visível e ao infravermelho. Essa absorção intensa, aliada a sobreposição de bandas, pode dificultar a identificação de bandas referentes a grupos de superfície característicos dessas regiões do espectro. Nos carvões ativados os principais grupos funcionais presentes são oxigenados. A Tabela 2 mostra a região de absorção de diferentes grupos oxigenados presentes na superfície de um carvão (FIGUEIREDO et al., 1999).

Tabela 2. Região de absorção no infravermelho dos principais grupos oxigenados presentes em materiais carbonosos

Grupo funcional	Região de absorção (cm ⁻¹)		
C-O-C (estiramento)	1000-1300		
Álcoois	1049-1276		
Fenóis:			
C-OH (estiramento)	1000-1220		
O-H	1160-1200		2500-3620
Carbonatos, carbonatos carboxílicos	1100-1500	1590-1600	
C=C aromático (estiramento)		1585-1600	
Quinonas		1550-1680	
Ácidos carboxílicos	1120-1200	1665-1760	
Lactonas	1160-1370	1675-1790	
Anidridos carboxílicos	980-1300	1740-1880	
C-H (estiramento)			2600-3000

A Figura 10 mostra os espectros IV obtidos para a série de carvões ativados tratados com HNO₃.

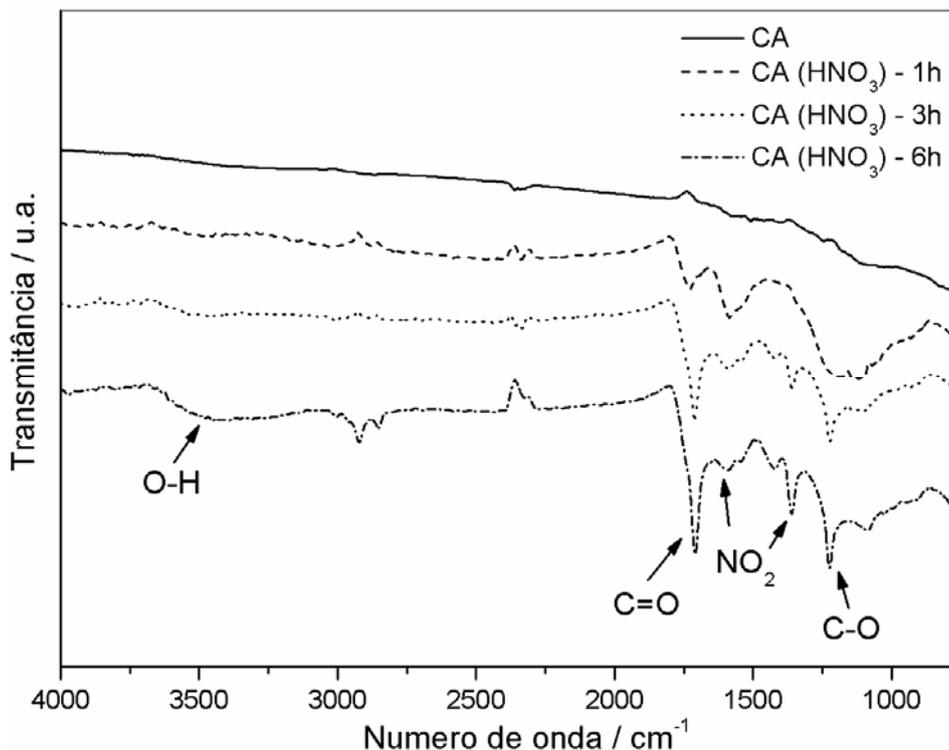


Figura 10. Espectros ATR dos carvões ativados tratados com HNO₃ na região do infravermelho de 700 a 4000 cm⁻¹.

Todas as amostras de CA tratadas com ácido nítrico apresentaram um maior número de bandas no espectro quando comparadas ao CA sem tratamento ácido, evidenciando a funcionalização química promovida pelo processo oxidativo. As bandas na região de 1700 cm^{-1} podem ser atribuídas aos estiramentos C=O de lactonas e, mais provavelmente aos estiramentos C=O de ácidos carboxílicos, uma vez que grupos lactônicos seriam hidrolisados nas condições oxidantes do refluxo ácido. A deformação C-O ao redor de 1200 cm^{-1} , o estiramentos C-OH ao redor de 1100 cm^{-1} e o estiramento O-H ao redor de 3400 cm^{-1} , referente a grupos fenólicos e carboxílicos, estão presentes nas amostras tratadas com HNO_3 , mas se torna mais evidente na amostra de CA tratada com HNO_3 durante 6 h. Isso sugere que ocorre uma maior funcionalização da superfície dos CA com o aumento do tempo de reação. Além disso, bandas características de grupos NO_2 em 1530 e 1340 cm^{-1} se tornam mais definidas nas amostras com maior tempo de reação sob meio oxidante. Essas bandas correspondem, respectivamente, aos estiramentos simétrico e assimétrico do grupo nitro e mostram que a reação de nitração ocorre simultaneamente com as reações de oxidação (LÁZARO et al., 2007).

Comparando os espectros das amostras tratadas com HNO_3 com o espectro da amostra precursora de CA, verificamos a evolução do processo oxidativo, principalmente na região de 1200 a 1750 cm^{-1} . Nessa região, observa-se o aumento do número de bandas à medida que o tempo de reação com HNO_3 aumenta. De maneira geral, a amostra tratada com HNO_3 durante 6 h apresenta uma maior funcionalização se comparada às demais amostras com tempos de reação inferiores.

E) Termogravimetria (TG)

A Figura 11 mostra os resultados das análises por termogravimetria para as diferentes amostras de carvão ativado tratados com HNO_3 .

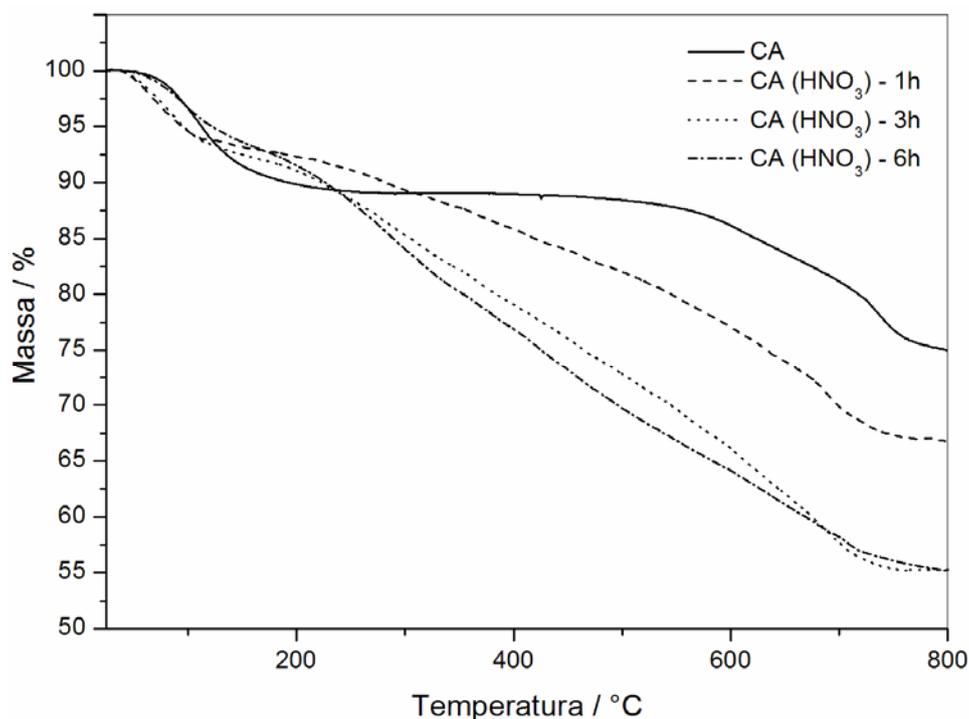


Figura 11. Curvas TG referentes às amostras de CA tratadas com ácido nítrico.

As curvas termogravimétricas para os diferentes CA mostram perdas referentes à água superficial, em temperaturas até cerca de 150 °C.

Observa-se que o CA, sem tratamento com HNO_3 , não mostra perdas de massa no intervalo de 200-500 °C. No entanto, a temperaturas acima de 600 °C, uma significativa perda de massa é observada. Esta perda pode estar relacionada com a decomposição de grupos do tipo fenol e cetonas (PURI, 1970).

Após o tratamento com HNO_3 , todos os carvões ativados mostraram perdas de massas significativas no intervalo de 200-500 °C, sendo que o CA tratado com HNO_3 durante 6 horas perde a maior quantidade de voláteis até 500 °C (30%). Estas perdas de massa estão provavelmente relacionadas à decomposição de grupos superficiais do tipo $-\text{COOH}$ formando CO_2 e $-\text{NO}_2$ formando NO_2 que foram formados pela reação do carvão com HNO_3 (NASSER & HENDAWY, 2003).

F) Titulação potenciométrica dos CAs tratados com HNO_3

Titulações potenciométricas foram usadas para se obter informações sobre os grupos superficiais produzidos nos CAs. A Figura 12 mostra o perfil da curva de titulação obtida para o HCl.

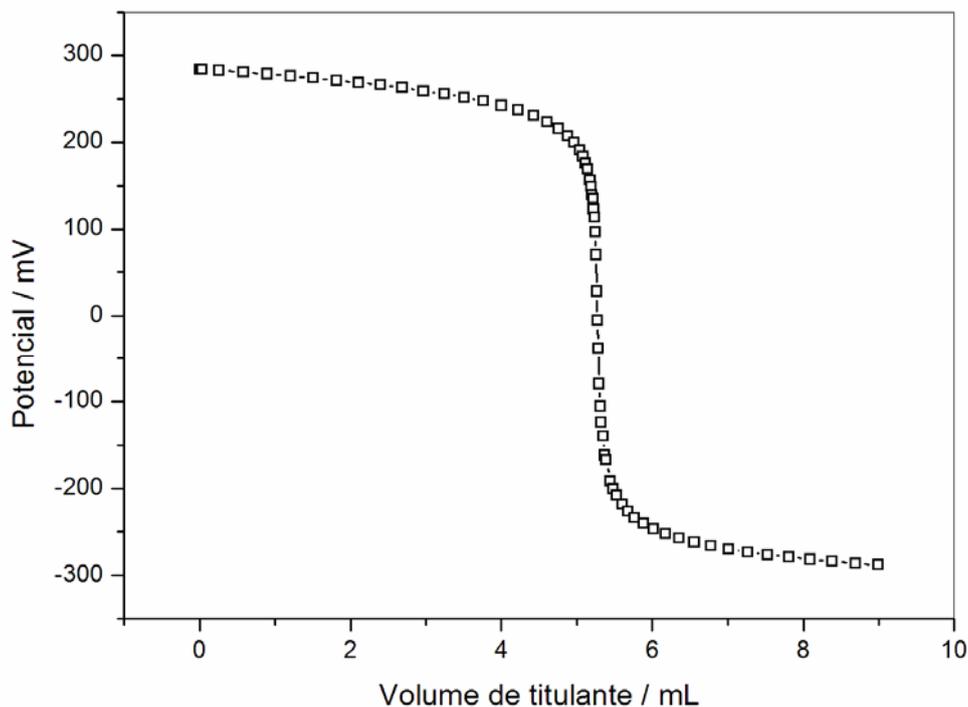


Figura 12. Titulação da solução de HCl para calibração e determinação da constante de auto-ionização da água (K_w).

A Figura 13 mostra as curvas de titulação experimentais e as curvas teóricas para as amostras de CA que foram tratadas com HNO_3 , em diferentes tempos de refluxo.

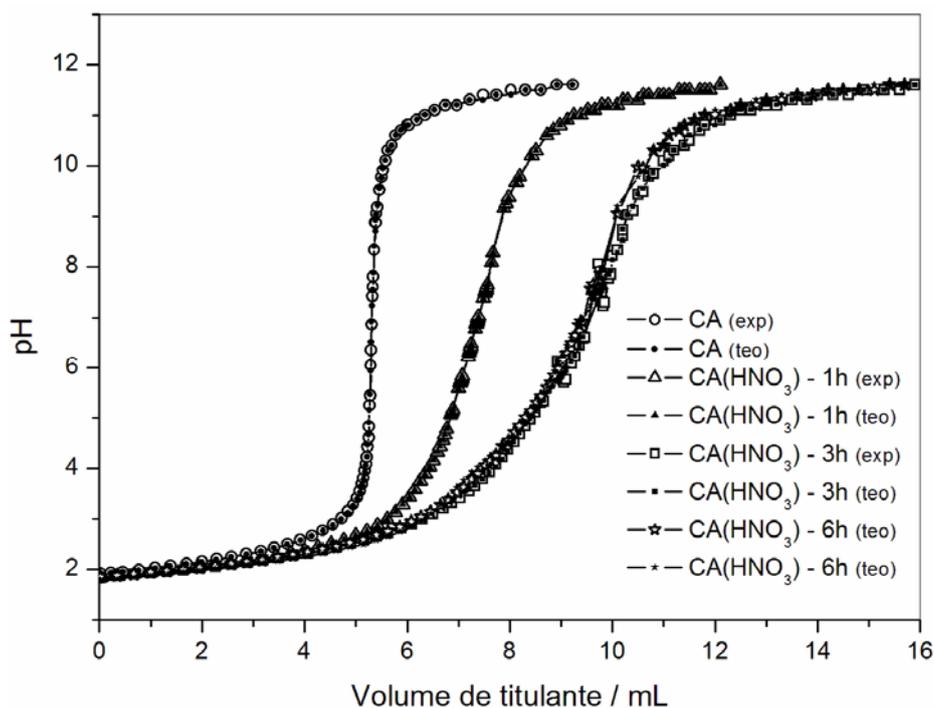


Figura 13. Curva de titulação potenciométrica experimental e teórica de 75,00 mg das amostras de CA submetidas ao tratamento com HNO_3 , em diferentes tempos de reação.

Os resultados de análise térmica (Figura 11) e os espectros de infravermelho (Figura 10) dos CAs resultantes da reação com HNO_3 sugerem que ocorre uma maior funcionalização da superfície dos CAs a medida que o tempo de refluxo aumenta. Essa maior funcionalização da superfície dos CAs está de acordo com os resultados obtidos na titulação potenciométrica. A análise das curvas mostra que à medida que o tempo de refluxo com HNO_3 aumenta, maior é o alargamento da região tamponante. Dessa forma podemos inferir que o aumento do tempo de refluxo torna a superfície desses CAs mais heterogênea pelo aumento da quantidade de grupos funcionais ácidos. Os CAs com tempos de refluxo de 3 e 6 horas apresentaram perfis de curvas de titulação semelhantes, o que sugere que o tempo de 3 horas promove a funcionalização praticamente total da superfície.

A partir dos dados de titulação foram obtidos os valores do número de sítios ácidos superficiais dos CAs, após o tratamento com HNO_3 , e os seus respectivos pK_a 's (Tabela 3).

Tabela 3. Número de sítios funcionalizados na superfície dos CAs, tratados com HNO₃, e os seus correspondentes valores de pK_a's

Valores de pK _a	Carvão comercial		Carvões tratados com HNO ₃					
	pKa's	N° Sítios / mmol.g ⁻¹	1 h		3 h		6 h	
			pKa's	N° Sítios / mmol.g ⁻¹	pKa's	N° Sítios / mmol.g ⁻¹	pKa's	N° Sítios / mmol.g ⁻¹
pK _a ≤ 4	***	***	3,91 ± 0,22	0,48 ± 0,03	3,55 ± 0,23	1,09 ± 0,05	3,71 ± 0,11	1,06 ± 0,05
4 < pK _a < 6	4,67 ± 0,03	0,036 ± 0,001	5,77 ± 0,28	0,16 ± 0,24	5,51 ± 0,40	0,77 ± 0,06	5,54 ± 0,20	0,74 ± 0,02
7 < pK _a ≤ 9	7,02 ± 0,03	0,027 ± 0,001	7,33 ± 0,05	0,30 ± 0,07	7,41 ± 0,49	0,51 ± 0,10	7,46 ± 0,25	0,46 ± 0,04
pK _a > 9	9,21 ± 0,07	0,076 ± 0,005	9,70 ± 0,20	0,48 ± 0,04	9,82 ± 0,16	0,69 ± 0,05	9,77 ± 0,30	0,58 ± 0,04
	Total	0,140 ± 0,003	Total	1,41 ± 0,15	Total	3,06 ± 0,07	Total	2,84 ± 0,04

Foram identificados quatro tipos distintos de sítios funcionalizados na superfície dos CAs tratados com HNO₃, conforme mostrado na Tabela 3:

- sítios com pK_a inferior a 6: que podem ser atribuídos a grupos carboxílicos (STRELKO et al. , 2002);
- sítios com pKa entre 7 e 9: que podem ser de natureza fenólica;
- sítios com pK_a superiores a 9: que podem estar relacionados a grupos quinona (BARKAUSKAS & DERVINYTE, 2004).

Vale lembrar que a presença de um ou mais substituintes ligados na estrutura aromática dos carvões ativados contribui para alterar a força ácida dos grupos funcionais presentes na superfície dos CAs (SOLOMONS & FRYHLE 2005).

A partir dos dados da Tabela 3 construiu-se um gráfico de barras (Figura 14) que permite melhor interpretação do efeito do processo oxidativo na quantidade de sítios superficiais formados nos CAs.

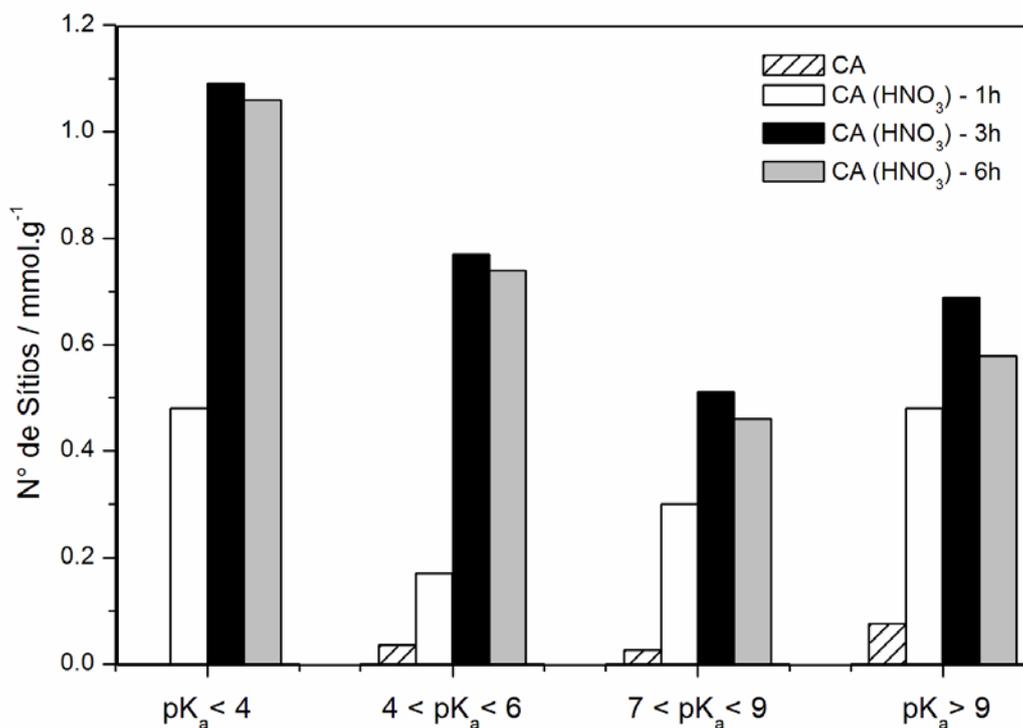


Figura 14. Número de sítios ácidos nos CAs tratados com HNO₃.

A análise da Figura 14 mostra que o processo oxidativo com HNO₃ introduz, principalmente, grupos de natureza carboxílica ($pK_a < 6$) na superfície dos CAs. No CA sem tratamento grupos carboxílicos com pK_a inferior a 4 não foram detectados. Também foi observado que o tempo de refluxo de 3 horas é o que fornece o maior número de sítios, independente do tipo de grupo funcional que está sendo introduzido na superfície. O CA tratado com HNO₃ durante 6 horas apresentou uma queda na quantidade de todos os seus sítios ácidos, quando comparado com o CA cujo tempo de refluxo foi de 3 horas. Isso pode ser explicado, pois uma oxidação extensiva do CA com HNO₃ pode destruir a estrutura do carvão, formando ácidos orgânicos, como por exemplo, o ácido melítico (SHAPRONOV et al., 1990).

G) Titulação potenciométrica do CA tratados termicamente

A Figura 15 mostra as curvas de titulação experimentais e as curvas teóricas ajustadas para as amostras de CA e CAT.

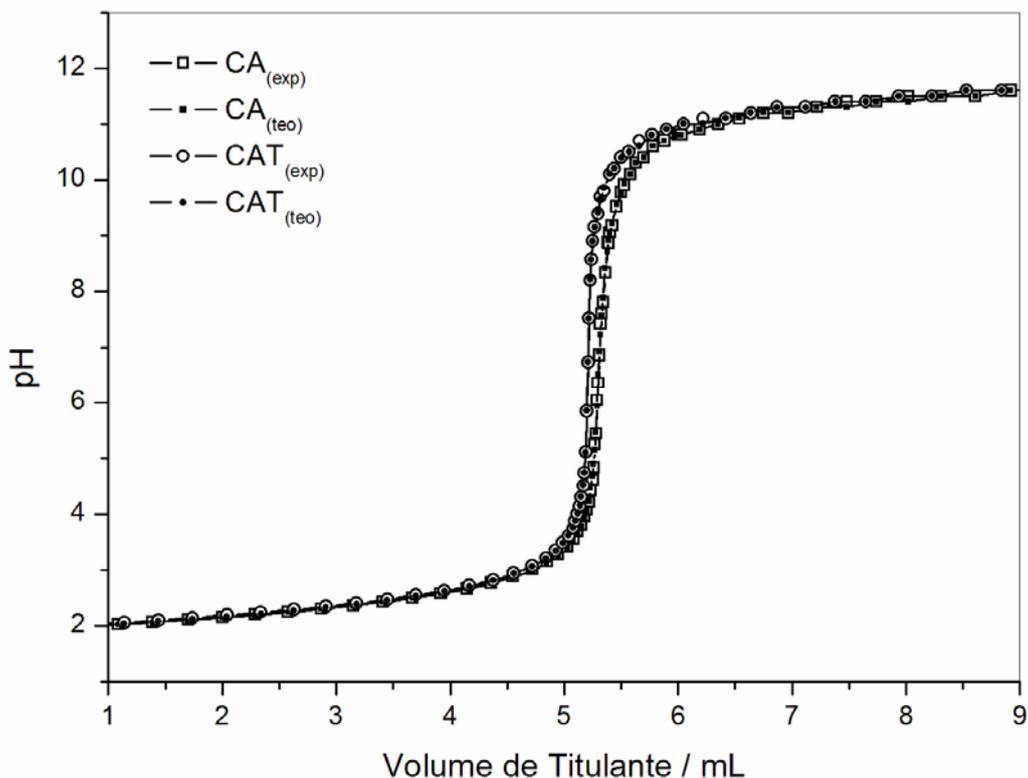


Figura 15. Curva de titulação potenciométrica experimental e teórica de 75,00 mg das amostras de CA e CAT.

A Figura 15 mostra que o perfil das curvas de titulação da amostra CAT é essencialmente semelhante à curva potenciométrica do CA comercial. Uma análise mais minuciosa dessas curvas indica um menor alargamento da região tamponante para o CA comercial tratado termicamente a 900 °C. Isso sugere que, provavelmente, uma menor quantidade de grupos superficiais ácidos se encontra presente nesse CA.

Os valores do número de sítios ácidos superficiais dos CAs, com e sem tratamento térmico, e os seus respectivos pK_a 's calculados se encontram na Tabela 4.

Tabela 4. Número de sítios ácidos na superfície do CA e do CAT, e os seus correspondentes valores de pKa's

Valores de pK _a	Carvão comercial		Carvão comercial tratado a 900 °C (CAT)	
	pKa's	N° Sítios / mmol.g ⁻¹	pKa's	N° Sítios / mmol.g ⁻¹
4 < pK _a < 6	4,67 ± 0,03	0,036 ± 0,001	4,42 ± 0,14	0,025 ± 0,001
7 < pK _a ≤ 9	7,02 ± 0,03	0,027 ± 0,001	7,00 ± 0,25	0,014 ± 0,001
pK _a > 9	9,21 ± 0,07	0,076 ± 0,005	9,40 ± 0,13	0,061 ± 0,002
	Total	0,140 ± 0,003	Total	0,101 ± 0,001

A partir dos dados da Tabela 4 construiu-se um gráfico de barras (Figura 16) que permite melhor interpretação do efeito do tratamento térmico sobre a quantidade de sítios superficiais no CA.

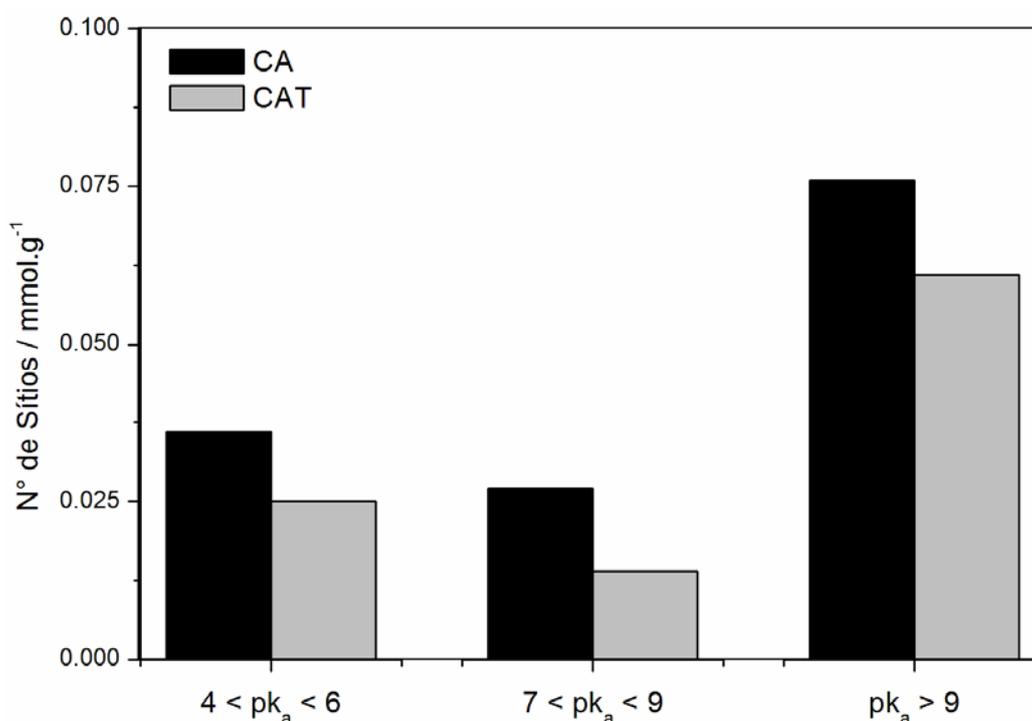


Figura 16. Número de sítios ácidos nas amostras CA e CAT.

Os resultados apresentados na Figura 16 mostram uma redução da quantidade de todos os sítios superficiais, após o tratamento térmico. Esses resultados estão de acordo com o esperado, uma vez que o tratamento térmico propicia uma dessorção dos grupos oxigenados presentes no CA. Dependendo da natureza do grupo oxigenado, essa dessorção térmica ocorre em faixas de temperaturas distintas, sendo que a 900 °C praticamente todos os grupos presentes na superfície podem ser removidos (MONTANÉ et al., 2009).

3.2. Análise do produto sólido resultante da reação de $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ em presença de carvão ativado

Um produto de coloração amarela foi obtido pela reação de $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ aquoso na presença do carvão ativado, após 20 minutos. Após a reação, o carvão ativado foi separado por um processo de filtração simples e a suspensão resultante foi evaporada. O produto sólido (PS) obtido foi seco a vácuo (Figura 17) e, posteriormente, foi caracterizado por espectroscopia Raman, infravermelho, ultravioleta, difração de raios X, termogravimetria e análise térmica diferencial.



Figura 17. Secagem a vácuo do composto PS, obtido da reação do $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ com o CA comercial.

A Figura 18 mostra os espectros Raman do carvão ativado (CH) antes da reação e do produto sólido obtido (PS).

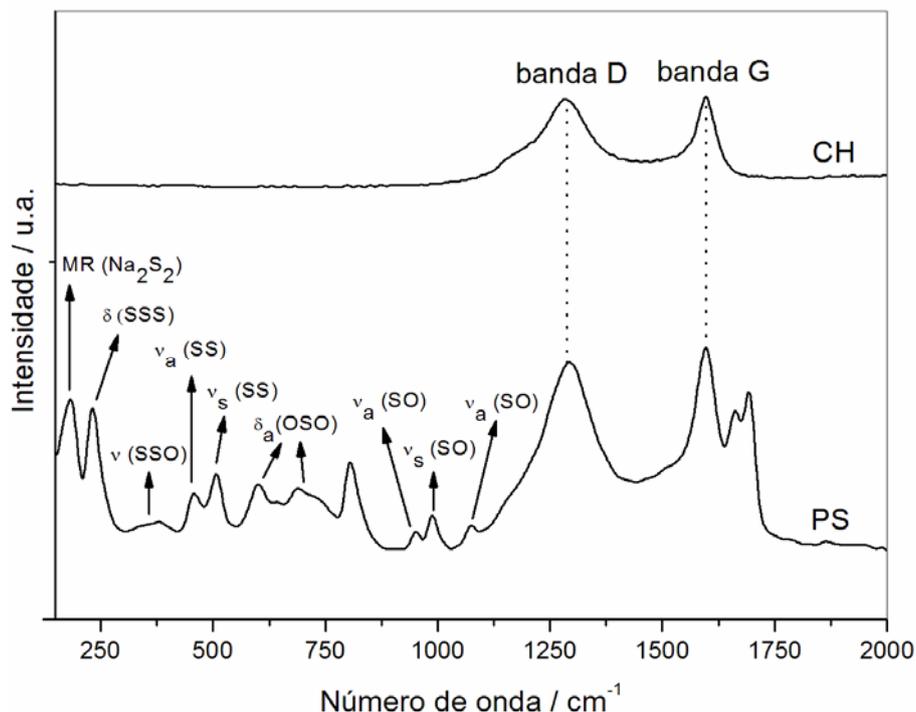


Figura 18. Espectros Raman do produto PS e do CA antes da reação (CH).

O espectro da amostra PS mostra picos em 1300 e 1590 cm^{-1} . Estes picos conhecidas como bandas D e G, estão relacionados às estruturas carbonosas do tipo grafeno defeituosas e bem organizadas, respectivamente (LOBO, 2005). Estas bandas são também observadas no espectro Raman do CA antes da reação. A presença destas bandas sugere que o PS obtido pela separação do CA e evaporação ainda se encontra contaminado por pequenas partículas de carvão.

A região do espectro entre 150 e 1100 cm^{-1} apresenta um grande número de bandas. Os deslocamentos Raman observados em 182 e 458 cm^{-1} sugerem a presença de dissulfeto, i.e. estiramento assimétrico do ânion dissulfeto (S_2^{2-}) e o modo de rede da espécie Na_2S_2 (JAROUDI et al., 1999). Outro trabalho descrito na literatura sugere que o deslocamento encontrado em 508 cm^{-1} pode estar relacionado ao estiramento simétrico de ligações S-S (KRAFFT et al., 2007). De acordo com Janz e colaboradores (1976), a banda em torno de 232 cm^{-1} pode estar associada à deformação angular da ligação S-S-S.

Várias bandas observadas no espectro sugerem também a presença ligações enxofre-oxigênio. Entre elas estão:

- estiramentos S-O em 600-1100 cm^{-1} (RINTOUL et al., 1997).
- deformações angulares O-S-O de grupos sulfitos e tiosulfatos.
- deformação angular S-S-O, para grupos tiosulfatos em torno de 320 cm^{-1} .
- estiramentos assimétrico e simétrico da ligação S-O de grupos sulfitos, ao redor em 953 e 988 cm^{-1} , respectivamente.
- estiramento assimétrico S-O de grupos sulfato em 1070 cm^{-1} .

O espectro na região do IV, utilizando pastilha de KBr, para o produto sólido (PS) obtido após a reação do sulfeto de sódio com o CA é mostrado na Figura 19.

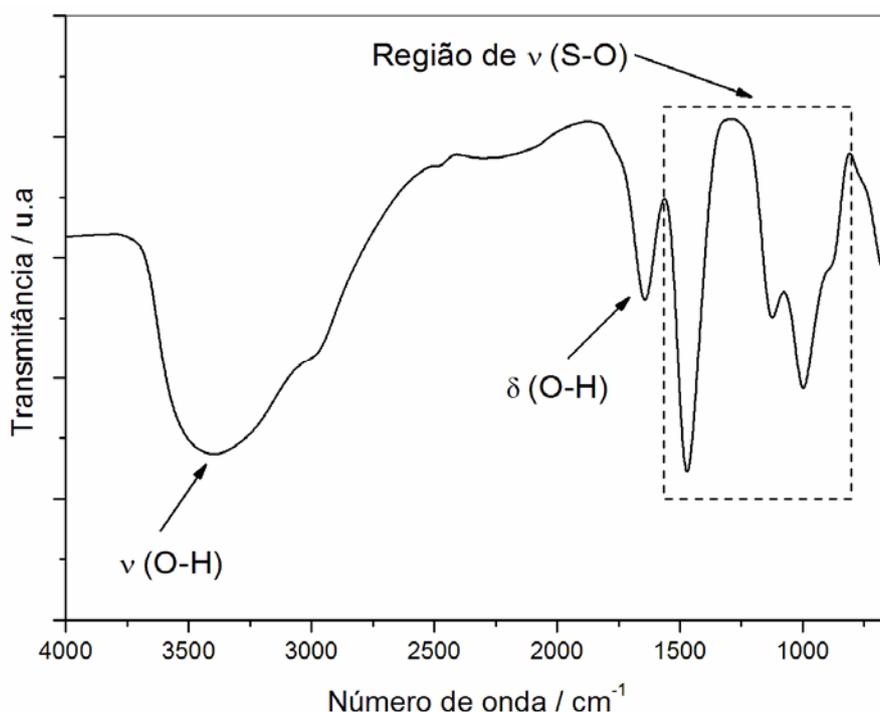


Figura 19. Espectro do produto PS obtido na região do infravermelho.

A análise do espectro do produto PS mostra bandas em torno de 3400 e 1630 cm^{-1} que são referentes, respectivamente, aos modos de estiramento e de deformação angular da ligação O-H da água. Essas bandas se devem à presença de umidade nas amostras. Observa-se também, nesse espectro, uma região compreendida entre 1400-1000 cm^{-1} , que provavelmente está associada a modos vibracionais referentes a estiramentos de ligações S-O de diferentes grupos (SILVERSTEIN et al., 2006). A banda em torno de 1130 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento assimétrico da ligação

S-O de sulfitos ou tiosulfatos (MILLER et al., 1952). O modo vibracional observado em 996 cm^{-1} é consistente com o valor encontrado no trabalho de Degenhardt e McQuillan (1999), e está associado ao estiramento assimétrico S-O de grupos tiosulfatos. Além disso, a banda localizada em 667 cm^{-1} pode ser atribuída a deformações angulares O-S-O de grupos sulfitos (SILVA et al., 2000). As vibrações das ligações S-S, referentes a tiosulfatos ou polissulfetos, são muito fracas e apareceriam em regiões de menores números de onda, entre $500\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ (SILVERSTEIN et al., 2006).

O sólido amarelo PS foi também analisado por difração de raios X (DRX). A Figura 20 mostra os difratogramas referentes ao produto PS em pó, logo depois de sua obtenção e 15 dias após esse processo.

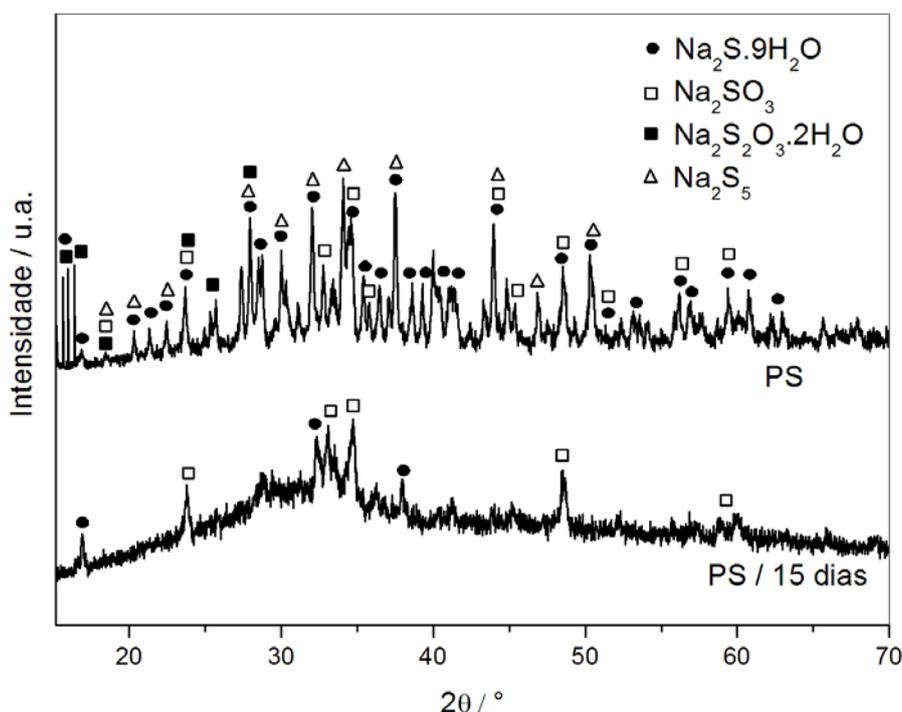


Figura 20. Difratogramas para o produto PS depois de sua obtenção e 15 dias após o processo de impregnação do CA.

O difratograma do PS obtido mostrou-se bastante complexo, o que sugere que uma mistura de compostos é formada durante a reação do sulfeto de sódio com o CA. Com o auxílio do banco de dados *Crystallographica Search-Match*, foi realizada uma tentativa de interpretação dos picos observados.

Dentre os vários picos presentes no difratograma foi possível identificar as reflexões referentes ao $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ que, devido ao excesso utilizado durante a etapa de impregnação do CA, ainda se encontra presente no produto final. Outras reflexões podem estar relacionadas a polissulfetos, i.e. o pico em torno de 34° pode estar relacionado à fase Na_2S_5 (JANZ et al., 1976).

Também foram observados picos referentes a compostos, em maior estado de oxidação, como $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ e Na_2SO_3 (ZACHARIASEN, 1931 e NIRSHA, 1982). O difratograma obtido após 15 dias da obtenção do produto PS reflete a instabilidade dos polissulfetos sob atmosfera oxidante e umidade. Este difratograma mostra a predominância da fase Na_2SO_3 e sugere a conversão dos diferentes espécies de polissulfetos obtidas durante o processo de impregnação, para fases mais oxidadas.

As Figuras 21 e 22 mostram, respectivamente, os resultados das análises termogravimétricas (TG) e de sua derivada (DTG), sob atmosfera de nitrogênio, para o produto PS, o enxofre elementar (S_8) e o sulfeto de sódio nonaidratado ($\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$) utilizado na etapa de impregnação do CA.

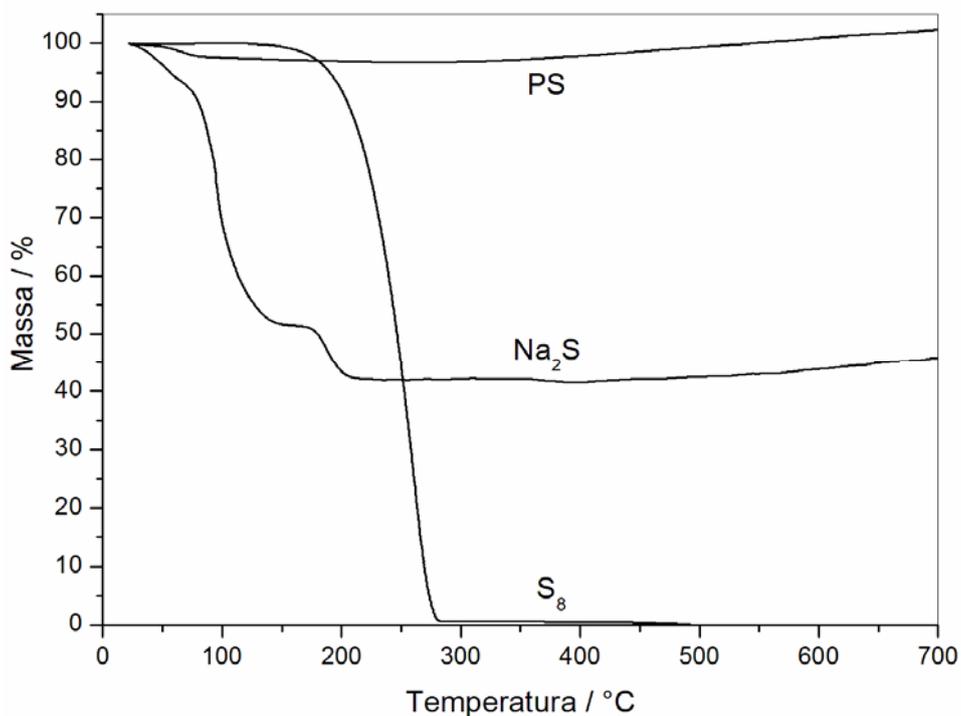


Figura 21. Curvas TG, sob atmosfera de N_2 , para o produto PS, o $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e o enxofre elementar.

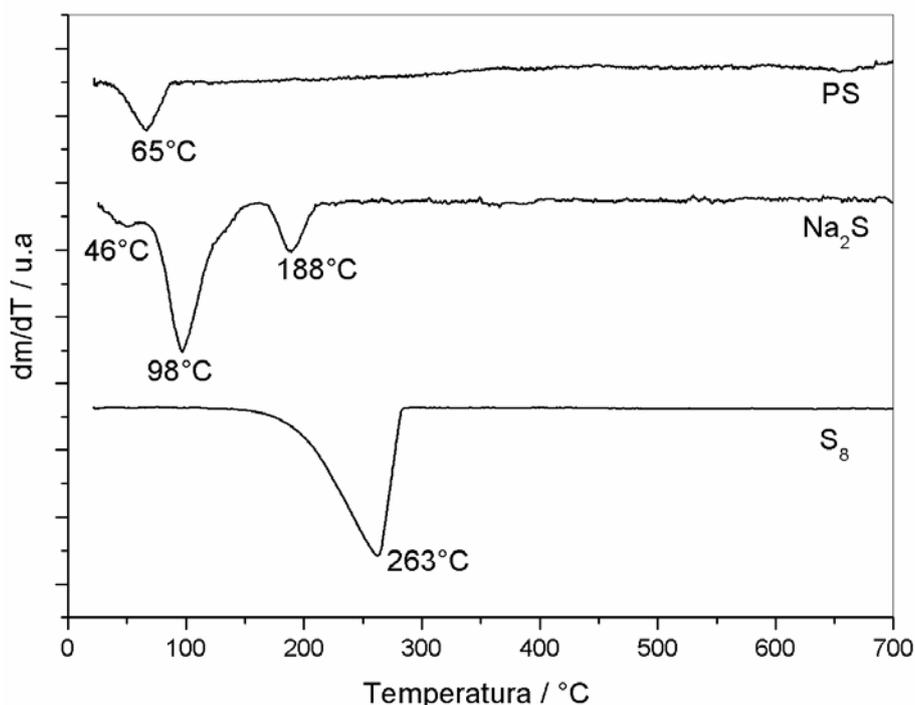


Figura 22. Curvas DTG, sob atmosfera de N₂, para o produto PS, o Na₂S.9H₂O e o enxofre elementar.

Enxofre elementar apresenta uma perda muito bem definida centrada em 263°C. As curvas TG e DTG do Na₂S.9H₂O (Figuras 21 e 22) indicam três etapas de perdas de massa durante a análise, nas temperaturas em torno de 46, 98 e 188 °C. Todos esses eventos se encontram relacionados à eliminação das moléculas de água da estrutura cristalina do sulfeto de sódio. O resíduo final correspondeu a 41,93 % da massa inicial do composto. Assim, houve cerca de 58% de perda de massa durante a análise térmica, que corresponderia a aproximadamente oito moléculas de água de hidratação, presentes na estrutura do sulfeto de sódio em questão. Após 200 °C, nenhuma perda de massa adicional é observada indicando o término do processo de desidratação.

O produto PS apresentou uma grande estabilidade térmica, com apenas uma perda de massa inicial, ao redor de 65°C, referente à eliminação de água superficial. Os resultados obtidos sugerem que o produto PS não apresenta enxofre elementar em sua composição, visto que a decomposição térmica da espécie S₈ ocorre em uma temperatura bem definida (Figura 22).

As Figuras 23 e 24 mostram os resultados TG e DTA sob atmosfera de ar sintético, para o PS e o sulfeto de sódio utilizado.

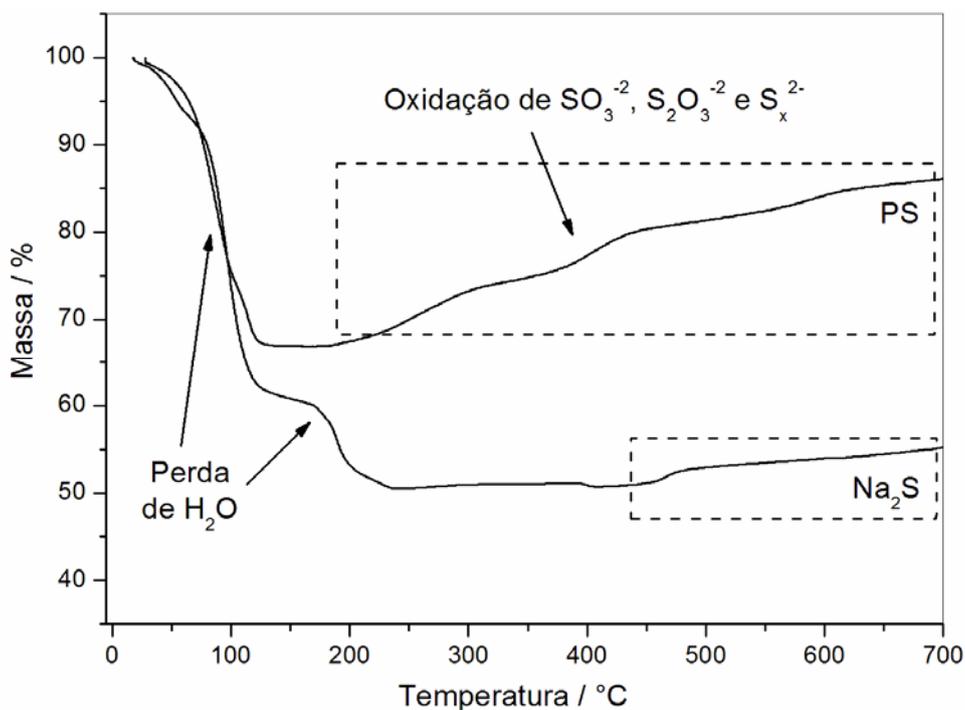


Figura 23. Curvas TG, sob atmosfera de ar sintético, para o produto PS e o Na₂S.9H₂O.

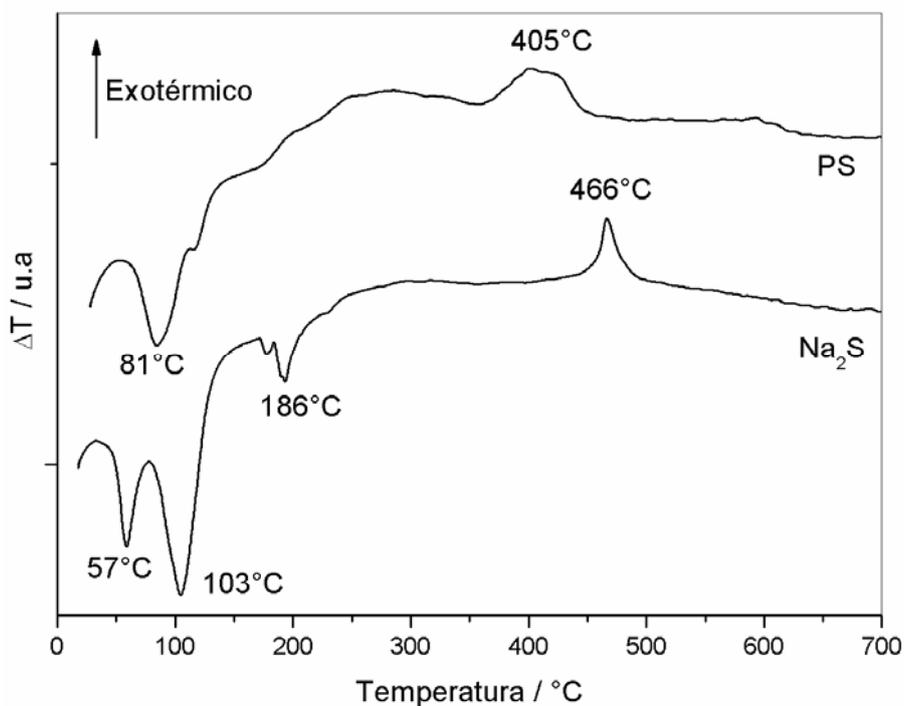


Figura 24. Curvas DTA, sob atmosfera de ar sintético, para o produto PS e o Na₂S.9H₂O.

As curvas TG e DTA do sulfeto de sódio nonaidratado (Figura 23 e 24) mostram os eventos endotérmicos associados com a desidratação desse composto nas temperaturas de 57, 103 e 186 °C. Além disso, o evento ao redor de 50 °C pode ser atribuído à fusão parcial do $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Boer e colaboradores (2003) observaram que, em razões de aquecimento elevadas, a fusão do $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (49°C) ocorre antes do término da primeira etapa de desidratação.

A curva DTA do produto PS indica, inicialmente, um evento endotérmico, ao redor de 81 °C, acompanhado por perda de massa (Figura 23). Esse evento, provavelmente, se encontra associado à perda de água. Apesar da presença do sulfeto, a curva TG da amostra PS apresenta um comportamento diferente do sulfeto de sódio nonaidratado puro. A amostra PS apresenta ganhos de massa sucessivos, a partir de 200 °C, enquanto que o sulfeto de sódio somente apresenta um ganho de massa a partir de aproximadamente 470 °C. A curva DTA mostra que essas etapas sucessivas são exotérmicas e podem ser atribuídas à oxidação de espécies de enxofre, por exemplo, polissulfetos, sulfitos ou tiosulfatos, presentes na amostra PS.

3.3. Caracterização do CA após reação com $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ aquoso

O CA foi reagido com $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ em meio aquoso, à temperatura ambiente. Após essa reação o carvão foi separado, lavado exaustivamente e seco. O carvão resultante foi então caracterizado por titulação potenciométrica, espectroscopia na região do infravermelho e espectroscopia Raman.

A Figura 25 mostra as curvas de titulação experimentais e as curvas teóricas ajustadas para as amostras de CAs, impregnadas com 5, 10 e 20 % de sulfeto.

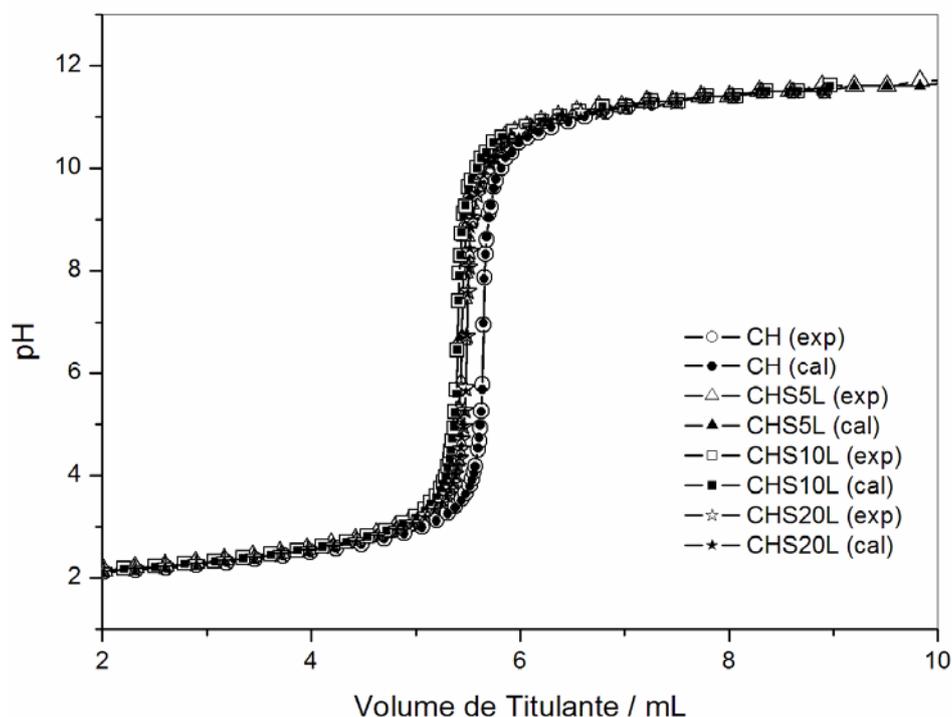


Figura 25. Curvas de titulações potenciométricas experimentais e teóricas das amostras de CAs após reação com o $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (aq) e lavagem.

A Figura 25 mostra que o perfil das curvas de titulação dos CAs após reação com $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ é semelhante ao perfil das curvas do CA comercial, com pequenas variações com relação aos volumes de equivalência.

Os valores do número de sítios ácidos superficiais dos CAs, após a reação com $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (aq), seguido do processo de lavagem, e os seus respectivos pK_a 's calculados se encontram na Tabela 5.

Tabela 5. Número de sítios ácidos na superfície dos CAs, após a reação com Na_2S aquoso, e os seus correspondentes valores de pK_a 's

Valores de pK_a	Carvão (CH)		CHSxL (x = 5, 10 ou 20 %)					
			5 %		10 %		20 %	
	pK_a 's	N° Sítios / $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$	pK_a 's	N° Sítios / $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$	pK_a 's	N° Sítios / $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$	pK_a 's	N° Sítios / $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$
$4 < \text{pK}_a < 6$	$4,77 \pm 0,10$	$0,033 \pm 0,001$	$4,68 \pm 0,03$	$0,043 \pm 0,002$	$4,81 \pm 0,06$	$0,037 \pm 0,001$	$4,60 \pm 0,10$	$0,039 \pm 0,002$
$7 < \text{pK}_a \leq 9$	$7,94 \pm 0,34$	$0,019 \pm 0,008$	$7,56 \pm 0,06$	$0,018 \pm 0,008$	$7,39 \pm 0,30$	$0,017 \pm 0,002$	$7,13 \pm 0,30$	$0,012 \pm 0,003$
$\text{pK}_a > 9$	$9,55 \pm 0,21$	$0,051 \pm 0,001$	$9,27 \pm 0,20$	$0,060 \pm 0,004$	$9,28 \pm 0,15$	$0,062 \pm 0,002$	$9,45 \pm 0,10$	$0,076 \pm 0,004$
	Total	$0,105 \pm 0,003$	Total	$0,122 \pm 0,005$	Total	$0,116 \pm 0,002$	Total	$0,126 \pm 0,003$

Os resultados obtidos mostram que, aparentemente, nenhum outro grupo funcional diferente dos que já existiam no CA comercial, foi introduzido na superfície dos CAs impregnados com $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Todavia, todos os CAs que reagiram com $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (aq) apresentaram um pequeno aumento do número total de sítios ácidos, quando comparado com o CA comercial.

A partir dos dados da Tabela 5 construiu-se um gráfico de barras (Figura 26) que permite melhor interpretação do efeito da reação do $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (aq) sobre os grupos superficiais presentes nos CAs.

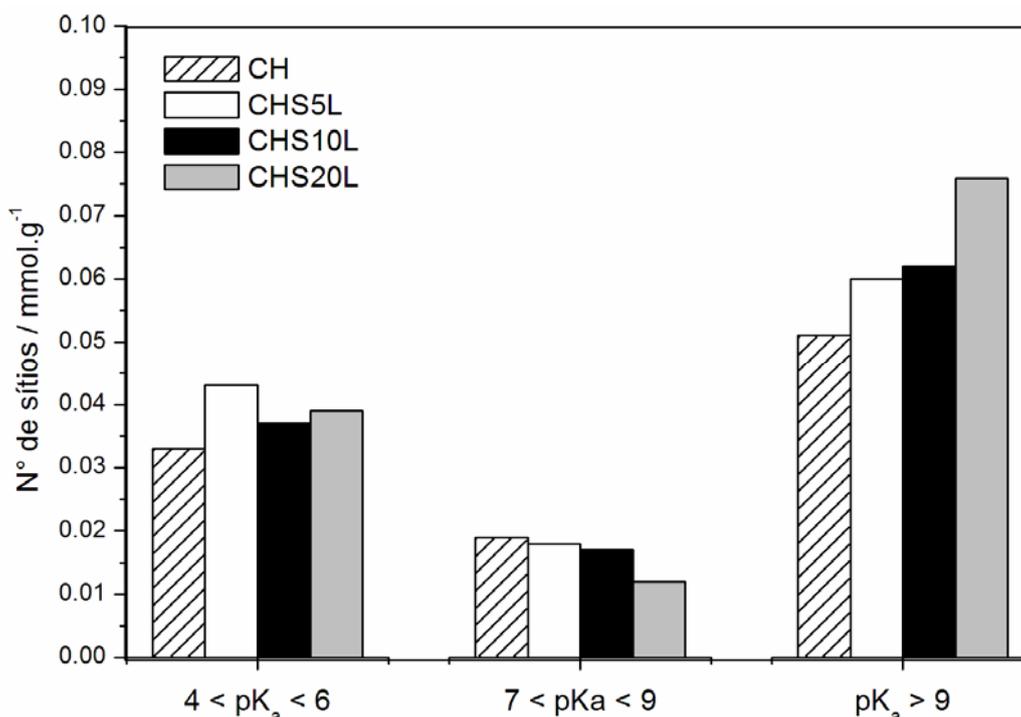


Figura 26. Número de sítios ácidos nos CAs, após a reação com Na_2S aquoso.

A análise da Figura 26 mostra que a reação com $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ não altera expressivamente a quantidade de grupos superficiais dos CAs. Os grupos que apresentam pK_a superior a 9 são aparentemente afetados em uma maior extensão. Conforme discutido anteriormente, esses grupos funcionais são referentes a grupos fenólicos e quinonas. Percebe-se um aumento gradual do número desses sítios à medida que aumenta o teor de sulfeto utilizado na impregnação dos CAs. Na amostra CH, por exemplo, o número de sítios é de $0,051 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, sendo que a quantidade desses sítios atinge o valor de $0,076 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ para a amostra CHS20L.

A Figura 27 mostra os espectros na região do IV, no modo ATR, para as amostras de CA impregnadas com 20 % de sulfeto, com e sem lavagem do material carbonoso obtido.

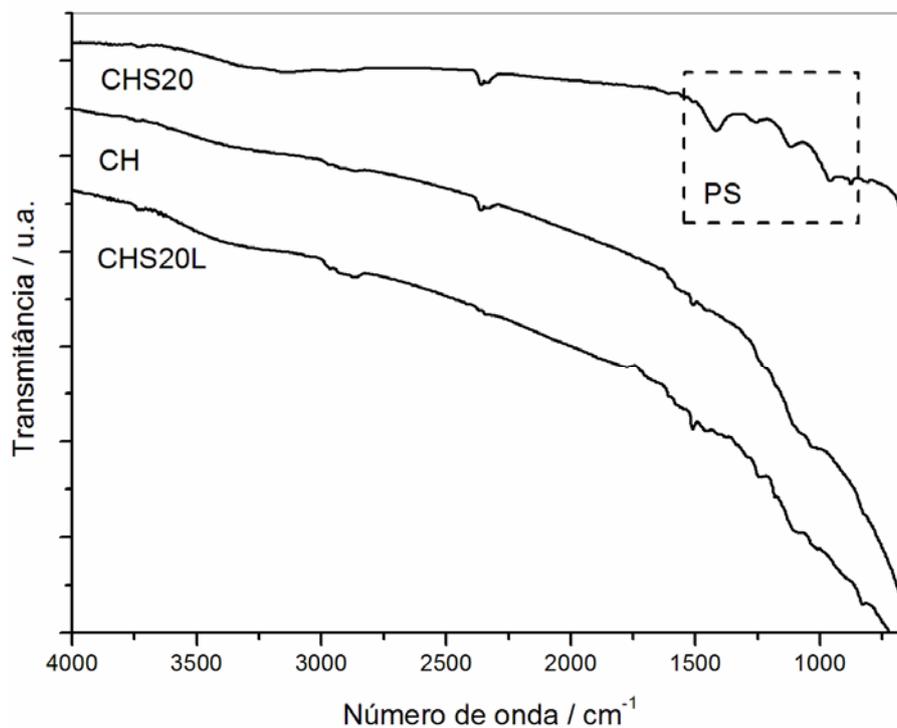


Figura 27. Espectros na região do IV, no modo ATR, para as amostras CH, CHS20 e CHS20L.

As bandas observadas na região de 1400-1000 cm^{-1} , para a amostra CHS20 são referentes ao produto PS formado durante a etapa de impregnação do CA. Essas bandas foram discutidas no item 3.2. A Figura 27 mostra que após o processo de lavagem o CHS20L se assemelha bastante com o CA inicial (CH), sugerindo que as substâncias formadas durante a reação do $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, na presença de CA, se encontram ligadas essencialmente por interações físicas, sendo essas substâncias removidas durante o processo de lavagem.

A Figura 28 mostra os espectros Raman para as amostras de CA antes e após a reação com 20 % sulfeto, seguido de lavagem com água destilada.

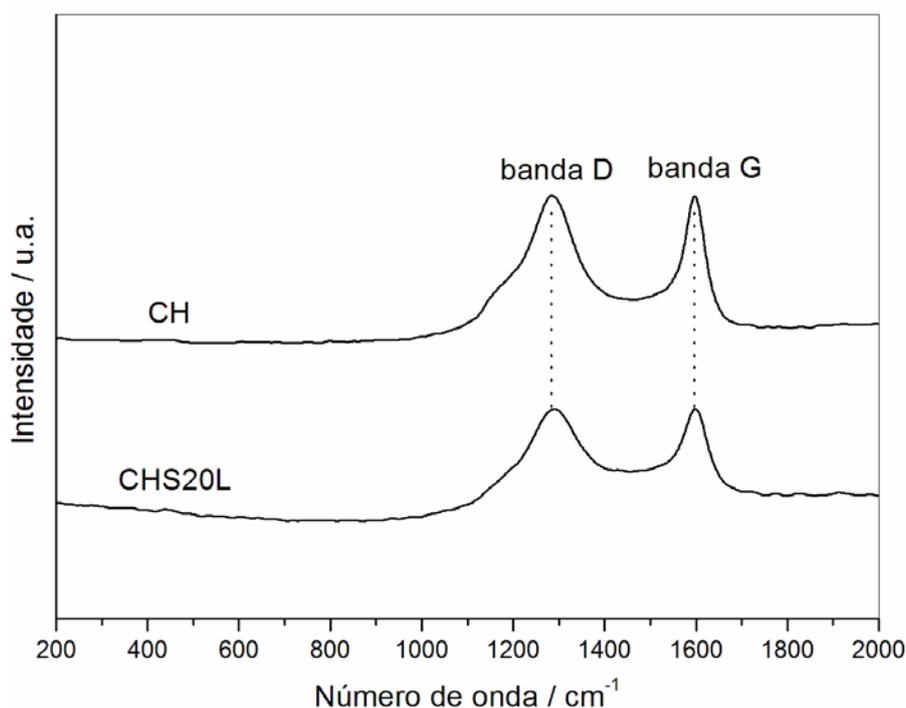


Figura 28. Espectros Raman para as amostras CH e CHS20L.

A Figura 28 indica que ambas as amostras apresentam espectros similares. As únicas bandas identificadas foram às bandas em torno de 1300 e 1600 cm^{-1} , relacionadas às absorções das estruturas grafiticas do CA, que são as bandas D e G, respectivamente. Esses espectros reforçam os dados espectroscópicos, na região do infravermelho, e corroboram os dados obtidos pela titulação potenciométrica, uma vez que nenhum aumento significativo de grupos oxigenados é observado após a reação com $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

3.3.1 Adsorção de Pb^{2+} do CA após reação com $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ aquoso

Dentre os metais potencialmente tóxicos, o chumbo destaca-se por sua ampla utilização. Devido à sua toxicidade, a contaminação da água por chumbo tem sido um fator preocupante. Em função da rigidez das normas ambientais, que visam o controle da concentração mínima de substâncias tóxicas em efluentes, novas tecnologias de tratamento de efluentes contaminados por chumbo têm sido pesquisadas, destacando-se as que utilizam carvão ativado como material adsorvente (AMUDA et al., 2007; KAZEMIPOUR et al., 2008 e SINGH et al., 2008).

Com intuito de estudar a eficiência da série de CAs, após reação com a solução $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, para remoção de chumbo em meio aquoso foram construídas isotermas de adsorção para Pb^{2+} , conforme descrito no item 2.3.

A Figura 29 mostra as isotermas de adsorção de Pb^{2+} para as amostras CH, CHS5L, CHS10L e CHS20L.

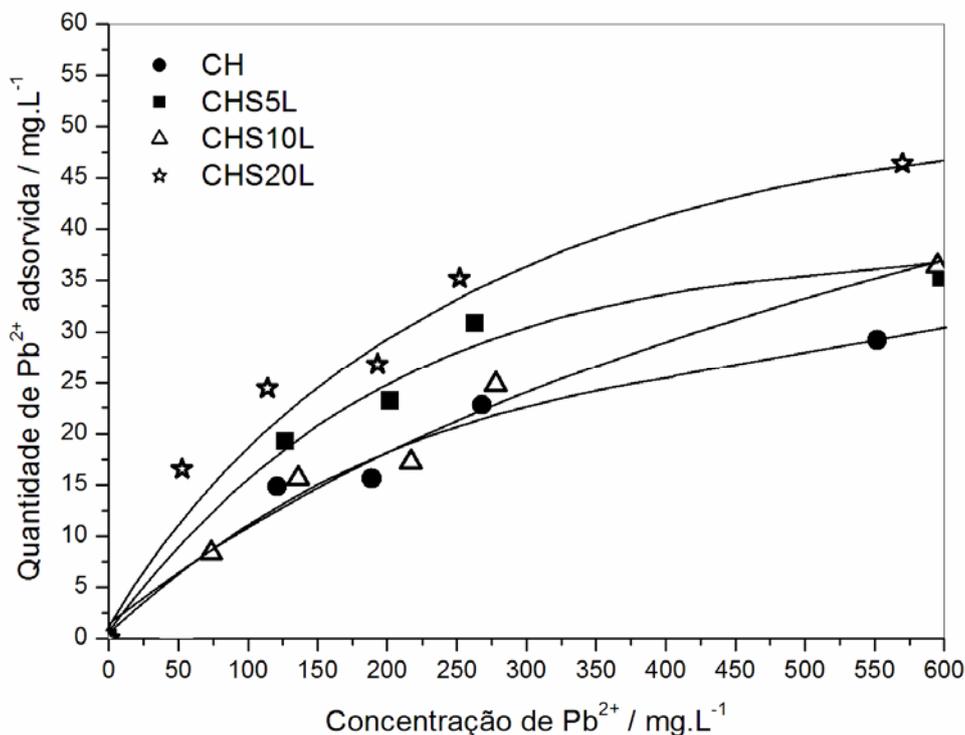


Figura 29. Isotermas de Adsorção de Pb^{2+} para a série de CAs após reação com a solução $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Os resultados obtidos mostram que a quantidade de chumbo adsorvida, por grama de CA, é similar para os CAs estudados. As pequenas diferenças estão diretamente relacionadas com o número de sítios presentes na superfície do CA. A amostra CHS20L, com maior número de sítios superficiais, apresentou a maior capacidade adsorvente para o metal estudado. Essa interpretação se encontra consistente com os resultados obtidos por titulação potenciométrica dos CAs, uma vez que à medida que ocorre um acréscimo do número de sítios ácidos superficiais do CA, maior é a capacidade adsorvente do material (Tabela 5).

3.4. Estudos UV-Vis da reação em meio aquoso

A reação do $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ aquoso na presença do carvão ativado resulta em um produto amarelo como pode ser visto na Figura 30.

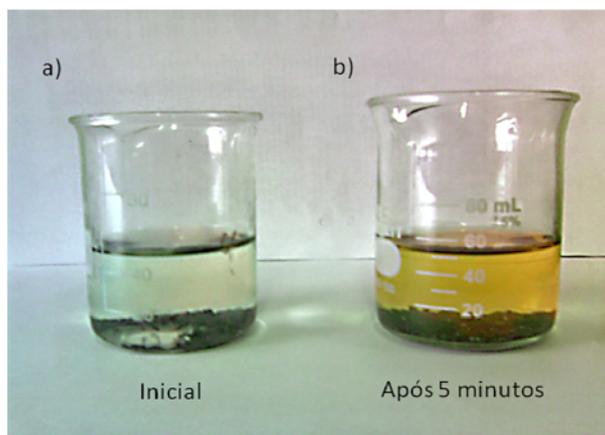


Figura 30. Reação de 20 mg de CA comercial com uma solução de $\text{Na}_2\text{S}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($10\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$): a) no tempo 0 min e b) após 5 min da adição do carvão.

Os espectros UV-Vis obtidos com diferentes tempos de reação são mostrados na Figura 31.

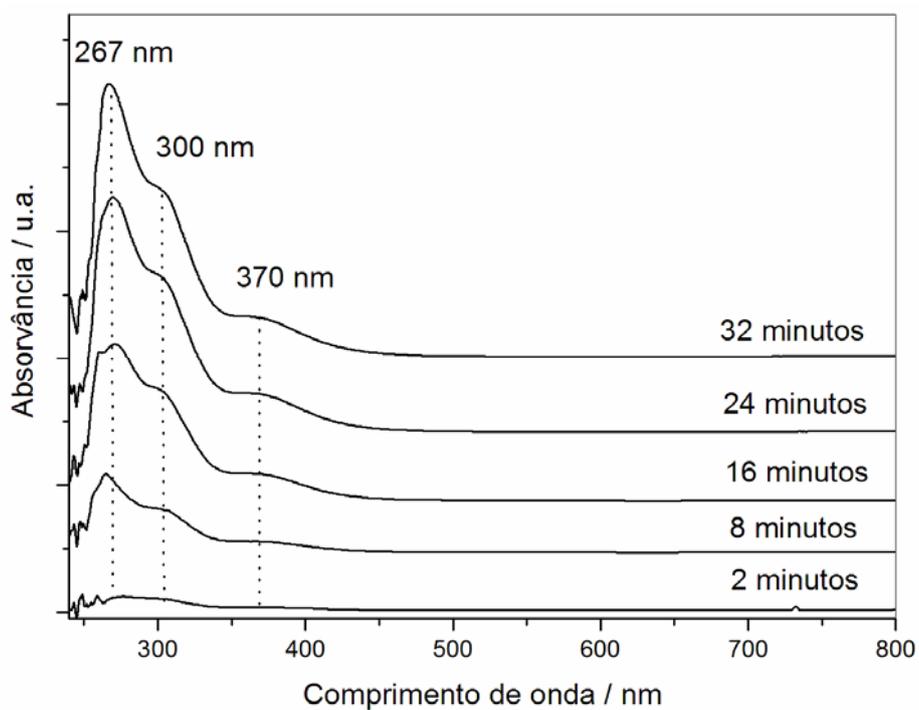


Figura 31. Acompanhamento cinético por espectroscopia eletrônica na região do UV- Vis, para a reação de 20 mg de CA com 3 mL de $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ($10\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$).

Observa-se um aumento gradativo da absorção relativa, para os comprimentos de onda de 267, 300 e 370 nm, à medida que o tempo de reação aumenta. Estas bandas estão relacionadas a novas espécies formadas durante a reação. Para a identificação dessas bandas foram obtidos os espectros UV/Vis de diferentes padrões de espécies de enxofre, i.e. Na_2S , Na_2SO_4 , NaHSO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ e de um polissulfeto sintetizado a partir de enxofre por um método clássico descrito na literatura (STEUDEL, 2003). Os espectros são mostrados na Figura 32.

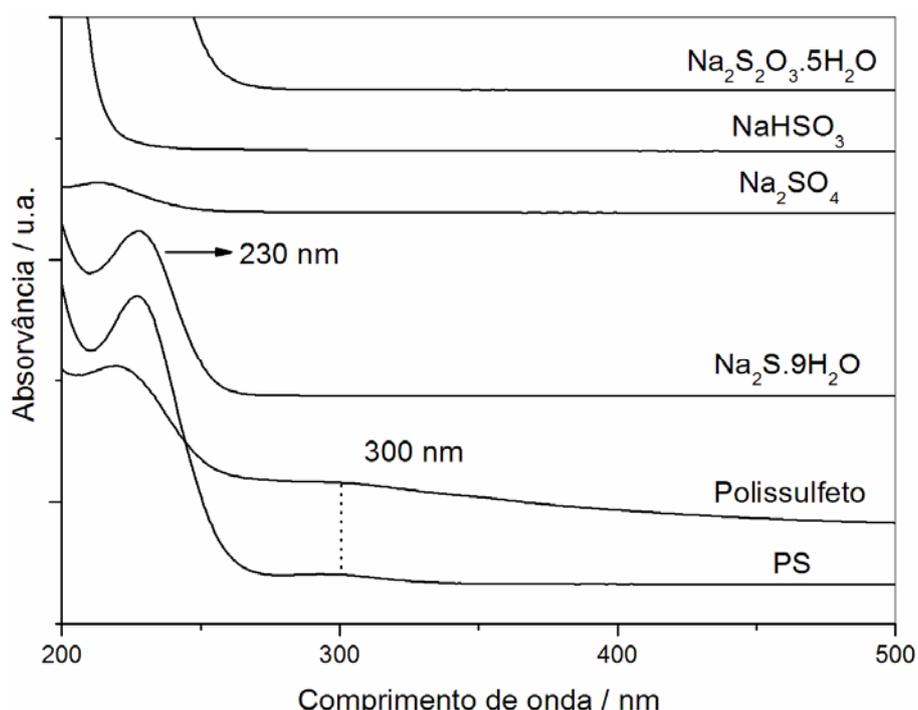


Figura 32. Espectros eletrônicos de absorção UV-Vis para os compostos $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, NaHSO_3 , Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Polissulfeto e Produto PS.

O espectro obtido para o $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ mostra uma absorção intensa no comprimento de onda de 230 nm que está relacionada a espécies S^{2-} e HS^- (CLOVIS et al., 2004). Esses últimos podem ser formados devido à reação de hidrólise do sulfeto, conforme mostra a equação a seguir:



Em meio fortemente básico, a concentração de HS^- é elevada e os átomos de enxofre são capazes de formar polissulfetos (ADIB et al., 1999). As espécies oxigenadas de enxofre, NaHSO_3 e Na_2SO_4 não apresentam qualquer absorção acima

de 220 nm. Por outro lado, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ absorve em comprimentos de onda abaixo de 260 nm.

Na Figura 32, o espectro do produto PS mostra, além da banda referente ao $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, uma banda larga, em torno de 300 nm. Essa banda pode ser atribuída à formação de espécies intermediárias do tipo dissulfeto (S_2^{2-}) (CLOVIS et al., 2004). Além disso, a banda em 300 nm também se encontra presente no espectro do polissulfeto sintetizado via rota clássica (STEUDEL, 2003).

3.4.1 Estudos cinéticos preliminares

Através das medidas UV/Vis foi possível um estudo cinético preliminar da reação do $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ com o CA. Através de medidas de absorvância, no comprimento de onda de 267 nm, é possível estimar as quantidades de polissulfeto, especialmente dissulfeto, formados durante a reação. Nesta parte do trabalho foi estudado o efeito da quantidade de carvão, da concentração de sulfeto e do número de sítios oxigenados na velocidade de formação dos produtos.

3.4.1.1 Influência da quantidade de CA na formação de dissulfeto

A Figura 33 mostra os resultados obtidos das medidas de absorvância para reações com diferentes massas de CA, i.e. 10, 20 e 50 mg.

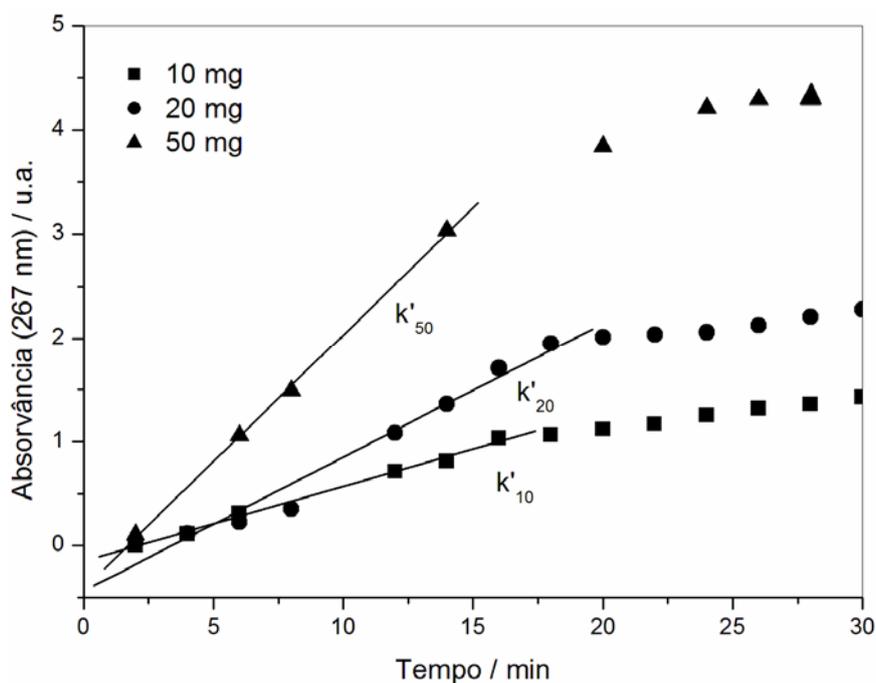


Figura 33. Medidas de absorvância ao longo do tempo, da solução aquosa de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ com 10, 20 e 50 mg de carvão ativado.

Uma expressão simplificada da velocidade (v) de formação dos produtos a partir do Na₂S aquoso e do CA pode ser escrita da seguinte forma:

$$v = k [S^{2-}]^x [CA_{\text{sítios ativos}}]^y \quad (3.2)$$

onde k é a constante de velocidade do processo; x e y são as ordens de reação com relação ao Na₂S e CA respectivamente.

A análise das curvas da Figura 33 indica um aumento aproximadamente linear da absorvância da solução aquosa nos primeiros 15 minutos de reação. Estes resultados claramente indicam que durante os 15 minutos iniciais, a concentração dos sítios ativos de reação no CA e a concentração de Na₂S.9H₂O não devem estar se alterando significativamente. Por outro lado, após 15 minutos de reação a curva diminui acentuadamente sua inclinação, indicando que a velocidade da reação diminui gradativamente, provavelmente devido à diminuição da concentração de Na₂S e talvez dos sítios ativos do CA.

A inclinação da reta cinética fornece um parâmetro (k') que se encontra diretamente relacionado com a constante de velocidade do processo (k). As inclinações, k'₁₀, k'₂₀ e k'₅₀, mostradas na Figura 33, são referentes aos experimentos com 10, 20 e 50 mg de CA, respectivamente. Essas inclinações foram determinadas por meio de uma regressão linear, até aproximadamente 15 minutos, e os valores obtidos se encontram na Tabela 6.

Tabela 6. Inclinações (k'_x) calculadas para os experimentos utilizando 10, 20 e 50 mg de CA

Inclinação (k' _x)	Valor calculado / u.a.
k' ₁₀	0,072 ± 0,003
k' ₂₀	0,129 ± 0,009
k' ₅₀	0,244 ± 0,005

A Figura 34 apresenta um gráfico que permite acompanhar a evolução do parâmetro k' em função da quantidade de CA, em miligramas, utilizado.

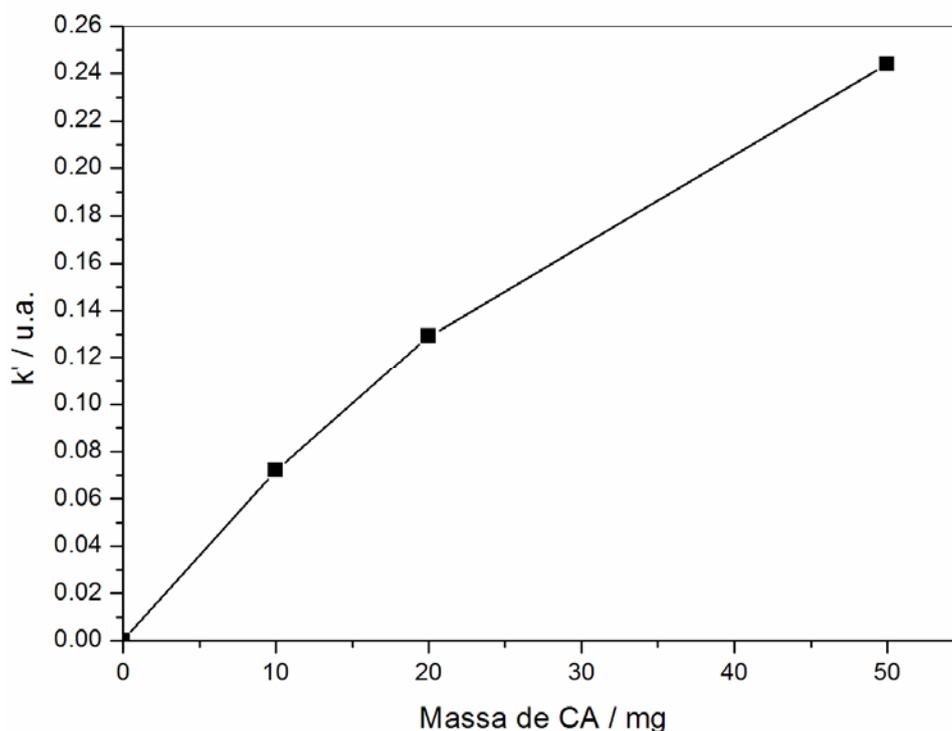


Figura 34. Evolução da Constante k' em função da massa de CA utilizada.

A análise da Figura 34 indica uma relação aproximadamente linear entre a velocidade do processo estudado e a massa de CA utilizada. Estes resultados sugerem que o aumento da quantidade de CA aumenta a quantidade de sítios ativos para a reação, e que nessas condições a velocidade de reação também aumenta. Para quantidades de carvão próximas a 40 mg já observa-se um pequeno desvio negativo na curva da Figura 34. Este resultado sugere que o CA começa a estar presente em pequeno excesso.

3.4.1.2 Influência da concentração de $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Outro acompanhamento cinético estudado foi a reação CA com $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ em três concentrações diferentes, i.e. 5, 10 e 20 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (Figura 35).

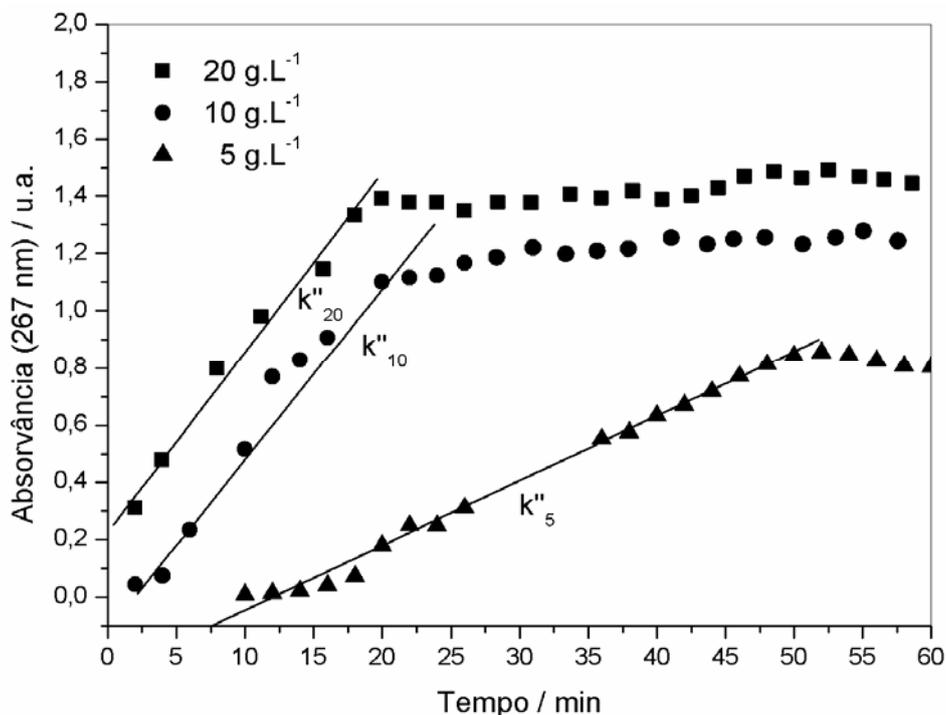


Figura 35. Medidas de absorvância ao longo do tempo, das soluções aquosas de $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, nas concentrações de 5, 10 e 20 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, com 20 mg de carvão ativado.

A análise da Figura 35 também mostra um comportamento linear no aumento da absorvância em função do tempo, até próximo de 15 minutos. No experimento em que a concentração de sulfeto utilizada foi de 5 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, esse comportamento linear se estende por um tempo maior, aproximadamente 50 minutos.

As inclinações, k''_5 , k''_{10} e k''_{20} , mostradas na Figura 35, são referentes aos experimentos utilizando as concentrações de 5, 10 e 20 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, respectivamente. A Figura 36 apresenta um gráfico que permite analisar o parâmetro k'' em função da concentração de sulfeto, em $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, utilizada em cada experimento.

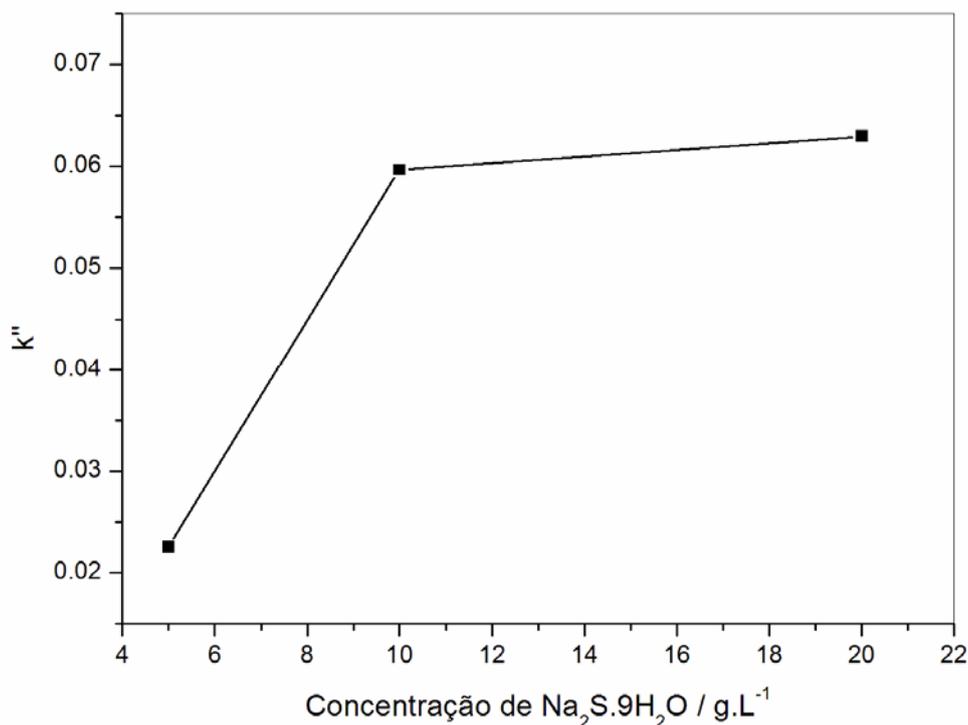


Figura 36. Constantes k'' em função da concentração de sulfeto utilizada em cada experimento.

Observa-se que o aumento da concentração de 5 para 10 g.L⁻¹ causa um aumento proporcional no valor de k'' . No entanto, quando se aumenta para 20 g.L⁻¹ não observa-se um aumento significativo no valor de k'' . Isso sugere, que acima de 10 g.L⁻¹ o Na₂S.9H₂O atinge concentrações que tornam a velocidade da reação de ordem zero com relação ao sulfeto.

3.4.1.3 Influência dos grupos oxigenados superficiais

Com intuito de compreender melhor a natureza do processo promovido pela superfície do CA, foram realizados experimentos utilizando CA com diferentes grupos oxigenados em diferentes concentrações com Na₂S.9H₂O. Os seguintes carvões foram analisados:

- carvão comercial (CA);
- carvão comercial tratado a 900°C (CAT) para remoção de grupos oxigenados;
- carvões submetidos ao tratamento com HNO₃, durante 1 e 3 horas.

A determinação dos grupos ácidos desses carvões foi feita e descrita anteriormente (item 3.1).

A Figura 37 mostra as curvas cinéticas resultantes das medidas de absorvância da solução ao longo do tempo, para o comprimento de onda de 267 nm, para os diferentes CA estudados.

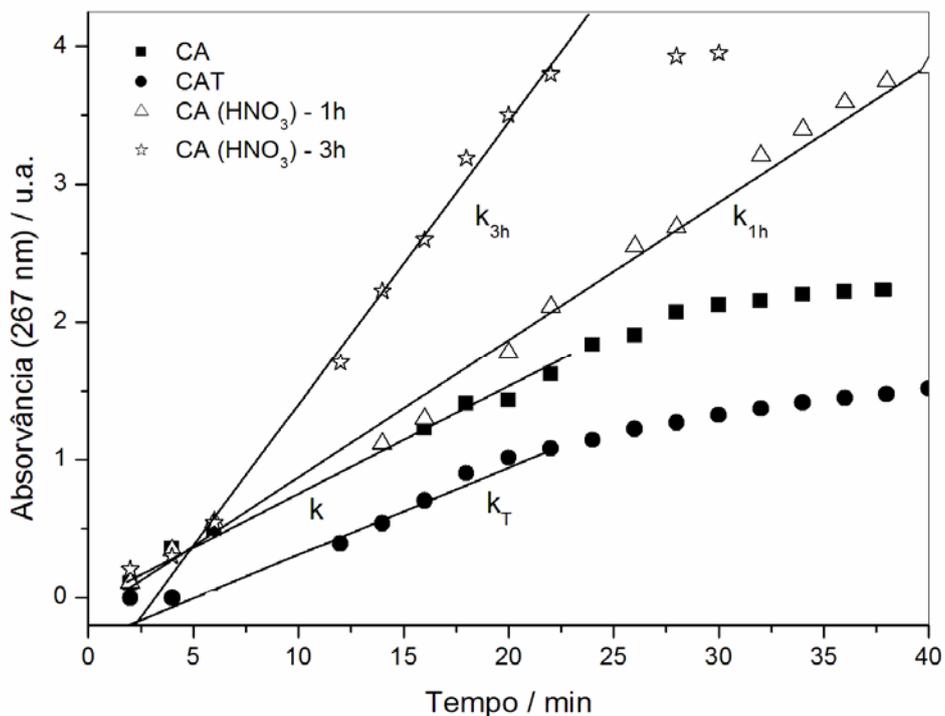


Figura 37. Medidas de absorvância ao longo do tempo, da solução aquosa de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (10g.L^{-1}) com 20 mg de diferentes tipos de CA.

As inclinações k , k_T , k_{1h} e k_{3h} , mostradas na Figura 37, são referentes aos experimentos utilizando CA, CAT e os carvões tratados com HNO_3 durante 1 e 3 horas, respectivamente. Os valores dessas inclinações, durante o intervalo de tempo em que o aumento da absorvância é linear, foram calculados e se encontram na Tabela 7.

Tabela 7. Inclinações (k) calculadas para os experimentos utilizando diferentes tipos de CAs.

Inclinação	Valor calculado / u.a.
k	0.081 ± 0.007
k_T	0.063 ± 0.006
k_{1h}	0.118 ± 0.001
k_{3h}	0.205 ± 0.005

A Figura 38 apresenta um gráfico de barras que indica as inclinações calculadas (k) para os experimentos realizados, com diferentes tipos de CAs.

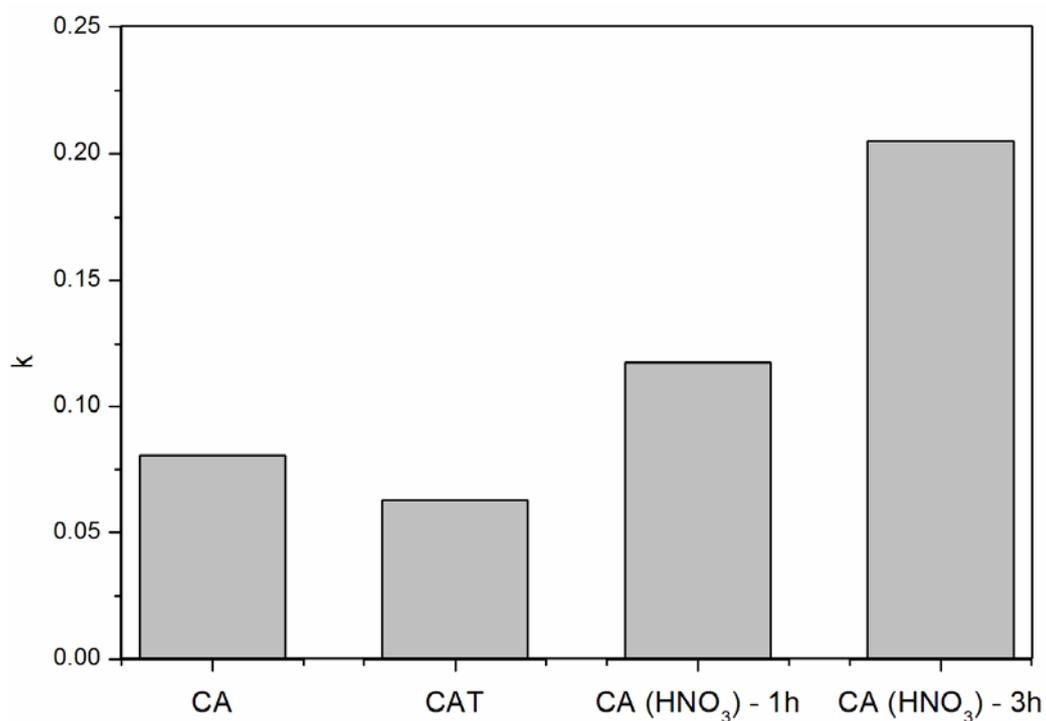


Figura 38. Inclinações calculadas (k) para os experimentos realizados, com diferentes tipos de CAs.

A análise do gráfico acima mostra que após o tratamento térmico a 900 °C, (CAT) que remove grupos oxigenados do carvão, ocorre uma diminuição da velocidade de reação. Após o tratamento com HNO₃, que introduz grupos oxigenados, ocorre um aumento nos valores de k . Isso sugere os grupos oxigenados superficiais no CA estão envolvidos no mecanismo da reação estudada e que o aumento desses grupos contribui para uma maior taxa de formação dos produtos resultantes da oxidação do sulfeto, em solução aquosa.

A Figura 39 mostra a relação entre o número de sítios superficiais dos CAs e as inclinações (k) presentes na Tabela 7.

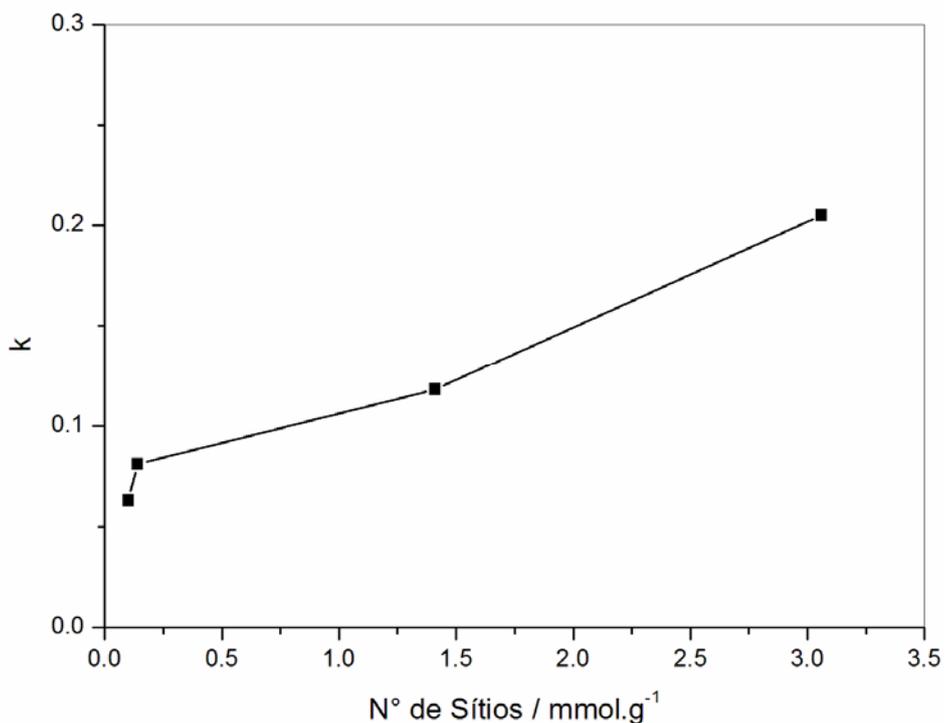


Figura 39. Relação entre o número de sítios superficiais no CA e as constantes k dos experimentos realizados com diferentes tipos de CA.

A análise da Figura 39 permite inferir que a relação entre a quantidade total de grupos oxigenados e a velocidade de oxidação do sulfeto, em solução aquosa, é diretamente proporcional.

3.5. Proposta de mecanismo

A Figura 40 apresenta um possível esquema geral para a oxidação de sulfeto, em solução aquosa.

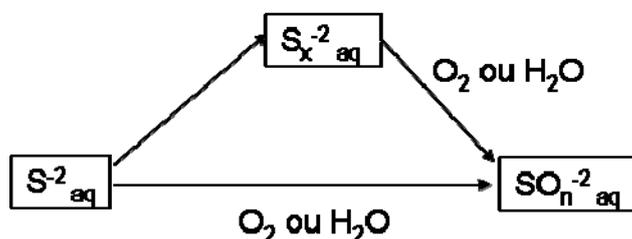


Figura 40. Esquema geral da oxidação de sulfetos.

Durante o processo de oxidação, em solução aquosa, o sulfeto provavelmente pode ser oxidado para óxidos de enxofre via a formação de polissulfetos ou mesmo diretamente.

Os dados deste trabalho não permitem confirmar a ocorrência dessas rotas. O oxigênio incorporado pelos íons sulfetos pode ser proveniente da água ou do próprio oxigênio molecular dissolvido.

Nesse trabalho, os CAs estudados foram eficientes para converter grupos sulfetos em grupos contendo enxofre em maiores estados de oxidação. A Figura 41 ilustra a oxidação do sulfeto promovida por materiais carbonáceos ativados.

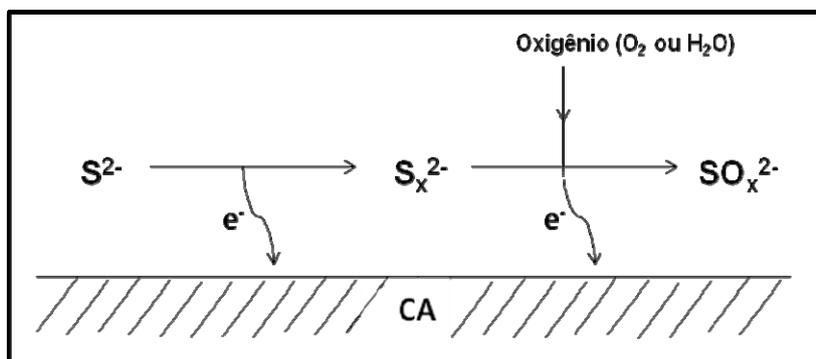


Figura 41. Esquema geral da oxidação de sulfetos promovida por CAs.

Estes elétrons podem, por algum tempo e por uma quantidade limitada, ser recebidos pelo carvão e se dispersam em sua estrutura (MESQUITA, 2008). No entanto, para que a reação prossiga, estes elétrons devem ser transferidos para agentes oxidantes que podem ser espécies próximas à superfície do carvão ou mesmo grupos da superfície do carvão.

Para investigar o mecanismo de oxidação foram feitas medidas do pH do meio durante a reação. A Figura 42 mostra a variação do pH medida durante aproximadamente 15 minutos de reação.

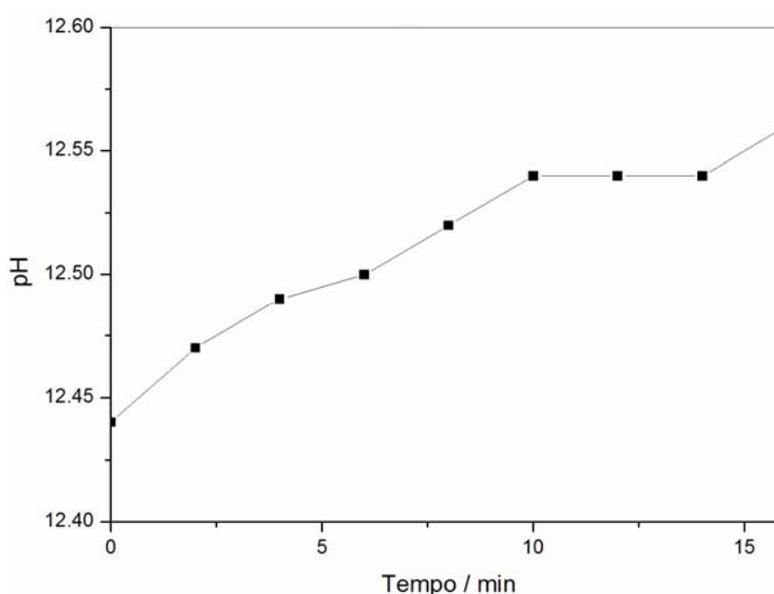


Figura 42. Valores de pH do meio reacional ao longo do tempo.

Observa-se que o pH do meio aumenta levemente na medida em que a reação ocorre. Embora a razão deste aumento não esteja clara, sugere-se que esse resultado está relacionado com o consumo de íons H^+ por:

-pela formação de H_2 a partir de H^+ . Durante observa-se a liberação de pequenas quantidades de gás. No entanto, não foi possível analisar este gás.

-pela redução de O_2 , ($O_2 + 2 H_2O + 4 e^- \rightarrow 4 OH^-$)

-por grupos $S=O$ para formar $S-OH$;

-grupos quinonas dos CAs originando grupos hidroquinonas (Figura 43).

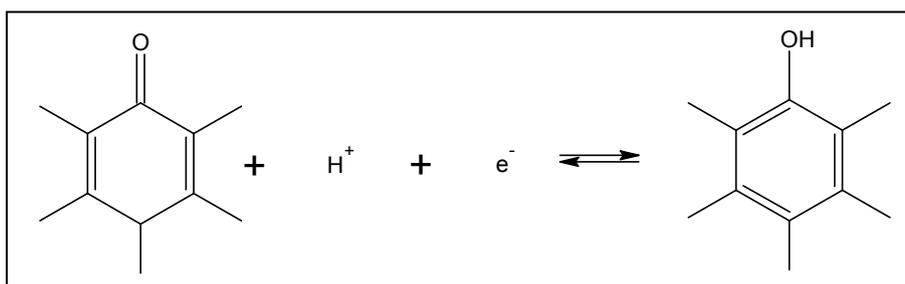


Figura 43. Redução dos grupos quinonas para hidroquinonas, na superfície dos CAs.

Outro estudo cinético realizado foi o acompanhamento de uma reação de 20 mg de CA com uma solução de $Na_2S \cdot 9H_2O$ ($10 \text{ g} \cdot L^{-1}$) sem O_2 . O oxigênio foi removido da solução através do aquecimento e borbulhamento de N_2 . O frasco reacional foi mantido fechado durante toda a reação. A Figura 44 mostra resultados obtidos para o acompanhamento da reação ao longo do tempo, no comprimento de onda de 267 nm.

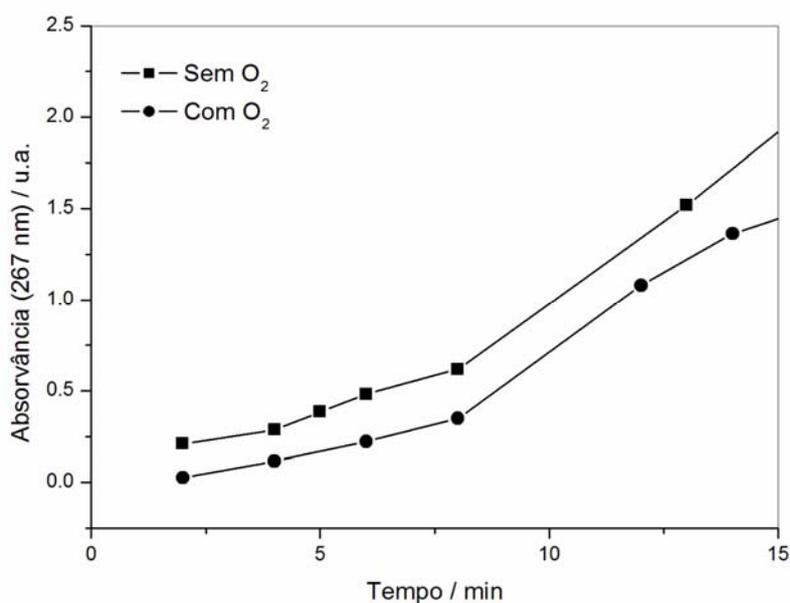


Figura 44. Reação de 20 mg de CA com soluções de $Na_2S \cdot 9H_2O$, com e sem O_2 dissolvido.

A concentração de O_2 no meio reacional parece não ter efeito sobre o processo oxidativo.

Os resultados obtidos neste trabalho são apenas preliminares e ainda muitos experimentos são necessários para um melhor esclarecimento do mecanismo de reação. No entanto, uma proposta geral de mecanismo bastante simplificada e especulativa pode ser feita. Nessa proposta (Figura 45) o CA recebe elétrons do íon S^{2-} e se oxida para íons S_x^{2-} ou mesmo para SO_x^{2-} provavelmente devido à água.

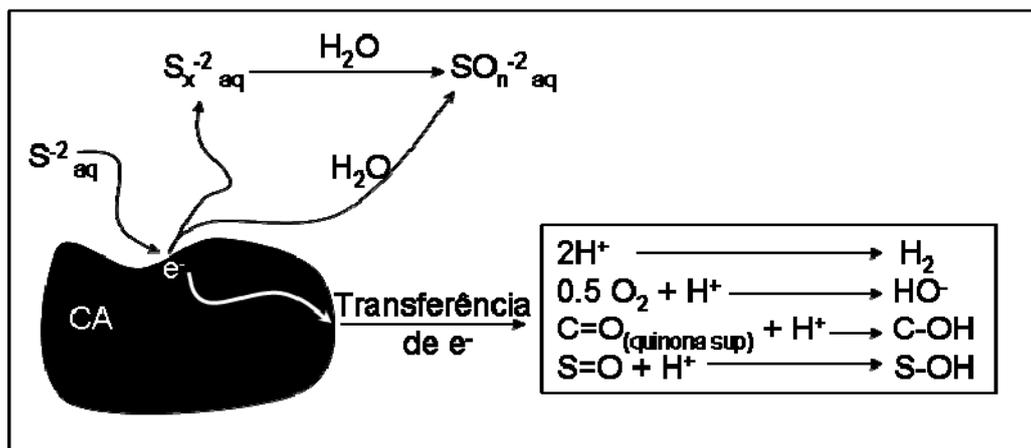


Figura 45. Proposta geral para o mecanismo de oxidação de íons sulfetos promovida por CAs.

Detalhes sobre a interação e reação do $S^{2-}_{(aq)}$ na superfície do carvão são ainda desconhecidos. Provavelmente, o sulfeto deve interagir com a superfície do CA deixando elétrons e formando espécies oxidadas intermediárias reativas (Figura 46).

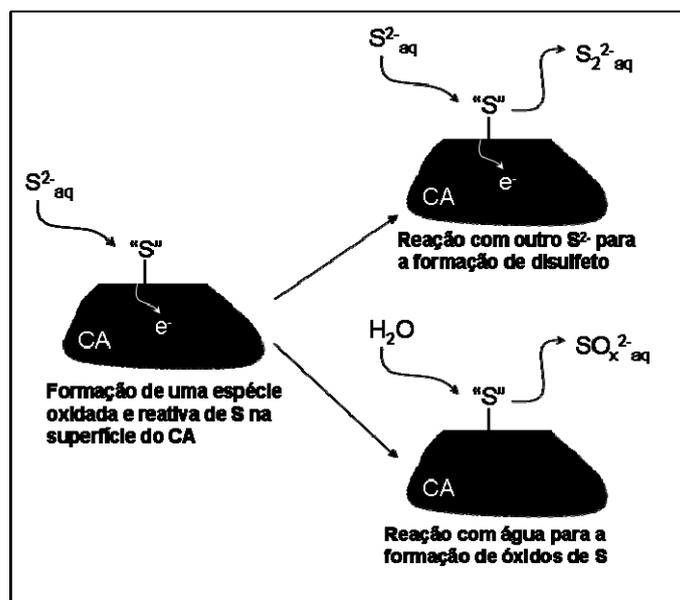


Figura 46. Possível interação e reação dos íons $S^{2-}_{(aq)}$ na superfície do carvão, levando a formação de espécies mais oxidadas de enxofre.

Estas espécies intermediárias (“S”) podem então reagir com S^{2-} para formar, por exemplo, dissulfetos ou também com H_2O para formar óxidos de enxofre. Uma investigação mais detalhada ainda é necessária para esclarecer estes pontos.

3.6. Considerações finais

Carvões ativados promovem a oxidação de sulfetos em meio aquoso com a formação de polissulfetos, especialmente S_2^{2-} , além de produtos contendo enxofre em maiores estados de oxidação, como tiosulfatos, sulfitos e sulfatos.

O CA interage com o sulfeto recebendo elétrons, transferindo esses elétrons por diferentes caminhos e promove a reação do enxofre superficial com sulfeto para formar S_2^{2-} ou com H_2O para formar SO_x^{2-} .

Esta reação é fortemente afetada pelos grupos superficiais do CA. Grupos oxigenados favorecem a oxidação dos sulfetos.

Embora este estudo seja apenas preliminar, foi feita uma proposta de mecanismo bastante simplificada e especulativa em que o carvão recebe os elétrons de íons sulfeto, formando espécies superficiais reativas que, posteriormente, podem se combinar com outros íons sulfeto, ou mesmo com moléculas de solvente, levando a formação de espécies de enxofre em maiores estados de oxidação.

CAPÍTULO 4

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADIB, F.; BAGREEV, A.; BANDOSZ, T. J., *Journal of Colloid and Interface Science*, 214, 407, (1999).

ADRIÁN, M. T.; SILVA, B. F. M.; FIGUEIREDO, J.L.; FARIA, J. F., *Carbon*, 47, 1670, (2009).

AMUDA, O. S; GIWA, A.A; BELLO, I.A., *Biochemical Engineering Journal*, 36, 174, (2007).

BAGREEV, A.; BANDOSZ, T.J., *Carbon*, 39, 2303, (2001).

BARKAUSKAS, J., DERVINYTE, M., *Journal of the Serbian Chemical Society*, 69, 363, (2004).

BARRET, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P., *Journal of the American Chemical Society*, 73, 373, (1951).

BASHKOVA, S.; BAKER, F. S.; WU, X.; ARMSTROG, T. R.; SCHWARTZ, V., *Carbon*, 45, 1354, (2007).

BOER, R.; HAIJE, W. G.; VELDHUIS, J. B. J., *Thermochimica Acta*, 395, 3, (2003).

BRENNAN, J. K.; BANDOSZ, T. J.; THOMSON, K. T.; GUBBINS, K. E., *Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 187, 539, (2001).

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H; TELLER, E., *Journal of the American Chemical Society*, 60, 309, (1938).

CAL, M.P.; STRICKLERB, B. W.; LIZZIO, A. A., *Carbon*, 38, 1757, (2000).

CHAND, R.; WATARI, T.; INOUE, K.; LUITEL, H. N.; TORIKAI, T.; YADA, M., *Journal of Hazardous Materials*, 167, 319, (2009).

CHIVERS, T. *Homoatomic Rings, Chains and Macromolecules of Main-Group Elements*, 22, 499, (1977).

CLOVIS, A. L.; CUNPING, H.; FOWLER, R. J., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 168, 153, (2004).

COSTA, L. C. M., *Produção e modificação de carvões ativados para aplicações ambientais*, Tese de Doutorado, UFMG, Belo Horizonte, (2007).

DAHL, C.; PRANGE, A.; STEUDEL, R., in *Biopolymers*, Wiley-VCH, Weinheim, (2002).

DEGENHARDT, J.; MCQUILLAN, A. J., *Langmuir*, 15, 4595, (1999).

DUAN, H.; YAN, R.; KOE, L.C.; WANG, X., *Chemosphere*, 66, 1684, (2007).

FIGUEIREDO, J. L.; PEREIRA, M. F. R.; FREITAS, M. M. A.; ORFAO, J. J. M., *Carbon*, 37, 1379, (1999).

GIGGENBACH, W., *Inorganic Chemistry*, 11, 1201, (1972).

HANLEY, A. V.; CZECH, F.W. *The Analytical Chemistry of Sulfur and its Compounds*, New York: Karchmer (1970).

HOFFMANN, M. R.; Lim, B. C. *Environmental Science & Technology*, 13, 1406, (1979).

JANZ, G.; DOWNEY, J.; RODUNER, E.; WASILCZYK, G., COUTTS, J.; ELUARD, A., *Inorganic Chemistry*, 15, 1759, (1976).

JARAMILOA, J.; SERRANO, V. G.; ALVAREZ, P. M., *Journal of Hazardous Materials*, 161, 670, (2009).

JAROUDI, O. EL.; PICQUENARD, E.; GOBELTZ, N.; DEMORTIER, A.; CORSET, J. C., *Inorganic Chemistry*, 38, 2917, (1999).

KAZEMIPOUR, M; ANSARI, M; TAJROBEHKAR, S; MAJDZADEH, M; KERMANI, H. R., *Journal of Hazardous Materials*, 150, 322, (2008).

KELSALL, G.H.; THOMPSON, I. *Journal of Applied Electrochemistry*, 23, 279, (1993).

KENICHI, S., JUSEKU, S., TOOTU, I., KHRISTO, M., KUNIO, S. JP 05228479, (1993)

KRAFT, C.; PIGORSCH, E.; WEBER, B.; OTT, F.; BRENNECKE, S.; KRAMMER, G. E.; SALZER, R., *Vibrational Spectroscopy*, 43, 49, (2007).

KHUN, A. T., KELSALL, I. G. H. CHANA, M. S., *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 33, 406, (1983)

LAGO, R. M.; COSTA, L. C. M.; ARAÚJO, M. H.; SAPAG, K.; SARDALLA, M. F.; SILVA, H.; DEIANA, A. C., *Journal of Brazilian Chemical Society*, 16, 899, (2005).

LÁZARO, M. J.; CALVILLO, L.; BORDEJÉ, E.G.; MOLINER, R.; JUAN, R.; RUIZ, C. R., *Microporous and Mesoporous Materials*, 103, 158, (2007).

LENS, P.; HULSHOFF, L., *Environmental Technologies to Treat Sulfur Pollution*, London: IWA (2000).

LEON Y LEON, C. A., RADOVIC, L. R., in: P. A., *Chemistry and Physics of Carbon*, New York: Throrer (1992).

LOBO, A. O.; MARTIN, A. A.; ANTUNES, E. F.; AIROLDI, V. J.; CORAT, E. J. *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, 24, 98, (2005).

LOWELL, S.; SHIELDS, J. E., *Powder Surface Area and Porosity*, 3rd ed. Sidney: Champman & Hall (1991).

MALLIK, D.; CHAUDHURI, S. K., *Water Research*, 33, 585, (1999).

MASINI, J. C.; ABATE, G.; LIMA, E. C., *Analytica Chimica Acta*, 364, 223, (1998).

MASINI J. C.; LIMA E. C., *Quimica Nova*, 22, 679, (1999).

MESQUITA, J. P.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F., *Journal of Brazilian Chemical Society*, 17, 1133, (2006).

MESQUITA, J. P., *Estudo do comportamento eletroquímico de materiais de carbono como função da estrutura e química superficial*, Dissertação de Mestrado, UFSJ, São João Del Rei, (2008).

MILLER, F. A.; WILKINS, C. H., *Analytical Chemistry*, 24, 1253, (1952).

MOLINA, S. M.; RODRIGUEZ, R. F., *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 241, 15, (2004).

MONTANÉ, D.; FIERRO, V.; MARÊCHÉ, J. F.; ARANDA, L.; CELZARD, A. *Microporous and Mesoporous Materials* ,119, 53, (2009).

NASSER, A. A.; HENDAWY, E., *Carbon*, 41, 713, (2003).

NIRSHA, B., *Russian Journal of Inorganic Chemistry. (Engl. Transl.)* 27, 1720, (1982).

PEHRSON, L.; INGMAN, F.; JOHANSSON, A., *Talanta*, 23, 769, (1976).

PIORT, A. B.; AN-HUI, L.; JÖRG, J.N.; FERDI, S., *Microporous and Mesoporous Materials*, 108, 266, (2008).

PURI, B. R., in: P. L. Walker Jr., *Chemistry and Physics of Carbon*, New York: Marcel Dekker, (1970).

RINTOUL, L.; CRAWFORD, K.; SHURVELL, H. F.; FREDERICKS, P.M., *Vibrational Spectroscopy*, 15, 171, (1997).

RODRIGUEZ, R. F., *Carbon*, 36, 159, (1998).

SANGSTER, J.; PELTON, A.D. J., *Phase Equilibria*,18, 89, (1997).

SEREDYCH, M.; BANDOSZ, T.J., *Chemical Engineering Journal*. 128, 59, (2007)

SHAPRONOV, V.V.; KUCHERENKO, V. A.; YORSHENKO, A. P.; *Russian Journal of Applied Chemistry*, 63, 2121, (1990)

- SILVA, L. A.; MATOS, J. R.; ANDRADE, J. B., *Thermochimica Acta*, 360, 17, (2000).
- SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J., *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*. 7ª Ed, Rio de Janeiro: LTC, (2006).
- SING, K. S. W. *Pure and Applied Chemistry*, 57, 603, (1985).
- SINGH, C.K; SAHU, J.N; MAHALIK, K.K; MOHANTY, C.R., MOHAN, B.R; MEIKAP, B.C., *Journal of Hazardous Materials*, 153, 221, (2008).
- SOARES, A. G., *Adsorção de Gases em Carvão Ativado de Celulignina*, Tese de Doutorado, UNICAMP, Campinas, SP, Brasil, (2001).
- SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B., *Química Orgânica*, 8ª ed. Rio de Janeiro: LTC, (2005).
- STEUDEL, R., *Elementar Sulfur and Sulfur-Rich Compounds*, 2nd ed. Berlin: Springer (2003).
- STEUDEL, R.; HOLDT, G.; GÖBEL, T. J., *Chromatographia*, 475, 442 (1989).
- STRELKO, V.; MALIK, D. J.; STREAT, M., *Carbon*, 40, 95, (2002).
- SZEKERES, L., *Talanta*, 21, 1, (1974).
- VASSILEV, V. S., *Fuel*, 71, 625, (1992).
- VARAMUURTHY, A.; MANOWITZ, B.; ZHOU, W.; JEON, Y. *Journal of the American Chemical Society*, 412, (1994).
- WERES, O.; TSAO, L.; CHATRE, R. M. *Corrosion-NACE*, 41, 307, (1985).
- XIAO, Y.; WANG, S.; WU, D.; YUAN, Q., *Separation and Purification Technology*, 59, 326 (2008).

YASYERLI, S.; DOGU, G.; DOGU, A. T., *Chemical Engineering Science*, 59, 4001, (2004).

ZACHARIASEN, B., *Physical Review*, 37, 1295, (1931).

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Participação em eventos no período de 2008-2010

- 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Fortaleza (2009);
- 23º Encontro Regional da Sociedade brasileira de Química, Juiz de Fora (2009);
- 11th International Conference on Advanced Materials, Rio de Janeiro (2009).

Produção Científica no período 2008-2010 relacionada ao trabalho de mestrado

- Oxidação de sulfetos promovida por materiais carbonáceos ativados, Revista Química Nova (Submetido) (2010);
- Oxidação de sulfetos promovida por materiais carbonáceos ativados, Congresso Iberoamericano de Catálise, Chile, (2010).

Produção Científica no período 2008-2010 não relacionada ao trabalho de mestrado

- Processo de remoção seletiva de íons chumbo de efluentes ácidos industriais (Patente em submissão) (2010);
- Investigação de diferentes métodos para a remoção de chumbo de efluentes ácidos industriais, 32ª SBQ, Fortaleza, (2009);
- Adsorção de chumbo promovida por carvões ativados modificados superficialmente por meio de uma reação com sulfeto de sódio. 23ª SBQ, Juiz de Fora, (2009);
- Carbon Nanotubes Synthesis over a FeMoMgO catalyst: a Mössbauer and TPCVD Investigation, Journal of Materials Science, (Submetido), (2009);
- Influence of molybdenum concentration on the phase composition of Fe/Mo-MgO catalysts for CVD synthesis of carbon nanotubes, MRS Fall Meeting, Boston, (2009);
- Carbon nanotubes synthesis on FeMoMgO catalysts monitored by a TPRE system, 11th ICAM, Rio de Janeiro, (2009).