

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

Preparação de Adsorventes Mesoporosos para a Adsorção de Poluentes em Águas

ÂNGELA PATRÍCIA OLIVEIRA QUEIRÓS

Orientação: Madalena Freitas

Mestrado Engenharia Química
Ramo Tecnologias de Protecção Ambiental

Outubro de 2011

Agradecimentos

À Doutora Madalena Freitas pela orientação, pelo apoio e pela compreensão dedicada à minha Tese de Mestrado.

A todos os engenheiros e pessoal auxiliar do Laboratório de Tecnologia do ISEP pela sua disponibilidade e auxílio.

Ao Laboratório de Catalise e Materiais da FEUP pela possibilidade de realização dos ensaios de TPD e S_{BET} .

Ao meu namorado, Carlos Dias, por toda a paciência, apoio e por todas as palavras de incentivo na altura certa.

Aos meus pais, Júlia Oliveira e José Virgílio Queirós, pelo apoio e principalmente pela grande oportunidade que me deram para alcançar o meu curso.

Ao meu irmão, Ricardo Queirós, por ser quem é, pelas brincadeiras que animam qualquer um, mesmo nos momentos mais complicados.

À minha cunhada, Mariana Capelão, pelas palavras amigas e apoio quando precisei.

À Doutora Susana Nobre e à Doutora Cláudia Portugal pela força prestada durante a conclusão deste trabalho.

Resumo

O principal objectivo deste trabalho incidiu na preparação de adsorventes mesoporosos e modificação da sua química superficial de forma a introduzir grupos funcionais na superfície para produzir adsorventes com propriedades adequadas à adsorção de corantes em águas.

A preparação do xerogel de carbono consistiu na policondensação do sol-gel de resorcinol com formaldeído. No início da polimerização adicionou-se carbonato de sódio, como catalisador básico, numa razão molar catalisador:resorcinol de 1:200. A etapa de pirólise deu-se num forno pirolítico vertical, sob uma atmosfera de azoto, a 100 mL/min, com uma taxa de aquecimento de 2 K/min. Após a preparação do xerogel de carbono procedeu-se à oxidação em fase líquida deste material com solução de ácido nítrico 0,2 mol/L. A oxidação do xerogel de carbono foi de 6 horas, sendo que estas foram divididas em intervalos de 3 horas, de forma a garantir que o ácido nítrico não perdesse a sua capacidade de oxidação.

A caracterização da química superficial do xerogel de carbono oxidado e não oxidado foi efectuada pelo método de neutralização selectiva de Boehm e por *dessorção a temperatura programada combinada* com espectrometria de massa (TPD). O xerogel de carbono oxidado tem presente na sua superfície uma maior quantidade de grupos ácido carboxílicos, fenólicos, carbonilos e quinonas, quando comparado com o xerogel de carbono não oxidado. O xerogel de carbono não oxidado apenas apresenta na sua superfície baixas quantidades de grupos ácidos carboxílicos, carbonilos e quinonas.

A caracterização textural do xerogel de carbono foi determinada através das isotérmicas de adsorção de N₂ a 77 K. As isotérmicas de adsorção seguem o modelo de isotérmicas do tipo IV, característico de sólidos micro e mesoporosos. As áreas superficiais do xerogel de carbono oxidado e do xerogel de carbono não oxidado são 714 e 653 m²/g, respectivamente. O volume de microporos do xerogel de carbono oxidado é superior ao volume de microporos do xerogel de carbono não oxidado. Os seus valores correspondentes são 0,20 e 0,16 cm³/g. Estes materiais foram testados na adsorção de corantes com carácter ácido e básico, acid black e azul de metileno, respectivamente, em solução aquosa à temperatura de 25 °C. O pH das soluções foi um dos parâmetros em estudo, sendo que se realizaram ensaios para pH inicial entre 6 e 8, pH 3 e pH 9. A adsorção do acid black foi favorecida em soluções com carácter ácido, enquanto que a adsorção de azul de metileno foi favorecido a pH 9. A introdução de grupos funcionais conduziu a um bom desempenho do xerogel.

Os dados experimentais de equilíbrio de adsorção foram ajustados pelos modelos de Langmuir e Freundlich. O modelo de Langmuir ajustou melhor os valores experimentais de adsorção do acid black, enquanto os de adsorção de azul de metileno foram melhor ajustados pelo modelo de Freundlich.

Palavras-chave: Xerogel de carbono; Química superficial; Adsorção; Corantes ácidos e básicos.

Abstract

The main objective of this work dealt with the preparation of mesoporous adsorbents and modification of their surface chemistry in order to introduce functional groups on the surface to produce adsorbents with suitable properties for adsorption of dyes in water.

The preparation of carbon xerogel consisted of the sol-gel polycondensation of resorcinol with formaldehyde. At the beginning of the polymerization was added sodium carbonate as basic catalyst in a molar ratio catalyst: resorcinol of 1:200. The pyrolysis step took place in a vertical pyrolytic oven under a nitrogen atmosphere of 100 mL/min, with a heating rate of 2 K/min. After the preparation of carbon xerogel proceeded to the liquid phase oxidation of this material with nitric acid solution 0,2 mol/L. The oxidation of carbon xerogel was 6 hours, and these were divided into 3 hours plus 3 hours, to ensure that nitric acid doesn't lose its oxidation capacity.

The characterization of the surface chemistry of oxidized and non oxidized carbon xerogel was made by Boehm selective neutralization method and temperature programmed desorption combined with mass spectrometry (TPD). The oxidized carbon xerogel have on its surface a greater amount of carboxylic acid groups, phenolic, carbonyl and quinones, when compared with the non-oxidized carbon xerogel. The non-oxidized carbon xerogel presents on its surface only low amounts of carboxylic acid groups, carbonyls and quinones.

The textural characterization of the carbon xerogel was determined by the N₂ adsorption isotherms at 77 K. The adsorption isotherms follow the model of the type IV isotherms, characteristic of micro and mesoporous solids. The surface areas of the oxidized and non-oxidized carbon xerogel are 714 and 653 m²/g, respectively. The micropore volume of the oxidized carbon xerogel is higher than the micropore volume of the non-oxidized carbon xerogel. Their corresponding values are 0,20 and 0,16 cm³/g. These materials were tested in the adsorption of dyes with acid and basic character, acid black and methylene blue, respectively, in aqueous solution at temperature of 25 °C. The pH of the solutions was one of the parameters being studied, and experiments were held for initial pH between 6 and 8, pH 3 and pH 9. The introduction of functional groups led to a good performance of the xerogel. The adsorption of acid black was favored in acid solutions, while methylene blue adsorption was favored at pH 9. The adsorption isotherms were fitted to Langmuir and Freundlich models. The Langmuir model fitted the experimental values of the acid black adsorption, while the experimental values of methylene blue adsorption were better fitted to the Freundlich model.

Keywords: Carbon xerogel; Surface chemistry; Adsorption; Acid and basic dyes.

Índice

1. Introdução	1
1.1 Principais contaminantes da água	2
1.2 Xerogel de Carbono	3
1.2.1 Preparação	3
1.2.2 Influência de parâmetros na estrutura do xerogel.....	8
1.2.3 Oxidação Química.....	10
1.3 Caracterização dos materiais de carbono	10
1.3.1 Química superficial de materiais de carbono	11
1.3.2 Determinação da área superficial específica	14
1.3.3 Isotérmicas de Adsorção	15
2. Procedimento	21
2.1 Preparação do xerogel de carbono	21
2.2 Oxidação do xerogel de carbono.....	21
2.3 Caracterização da química superficial	22
2.4 Caracterização textural	23
2.5 Ensaio de Adsorção	23
2.5.1 Determinação das cinéticas de adsorção	23
2.5.2 Determinação das isotérmicas de equilíbrio de adsorção.....	24
3. Resultados	25
3.1 Preparação do xerogel de carbono	25
3.2 Caracterização do xerogel de carbono	27
3.2.1 Caracterização química.....	27
3.2.2 Caracterização Textural	31
3.3 Adsorção de corantes	34
3.3.1 Cinéticas de Adsorção	34
3.3.2 Isotérmicas de adsorção de equilíbrio	39
4. Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros	47
Bibliografia	49
ANEXO A – Determinação do Rendimento da Pirólise	51
ANEXO B – Determinação dos Grupos Funcionais Oxigênio	53
ANEXO C – Determinação da Área Superficial Específica	57
Anexo C.1 – Determinação da área superficial específica do xerogel de carbono oxidado	57

Anexo C.2 – Determinação da área superficial específica do xerogel de carbono não oxidado	59
ANEXO D – Determinação das Cinéticas de Adsorção	61
Anexo D.1 – Curva de Calibração	61
Anexo D.2 – Cálculo da concentração de equilíbrio e quantidade adsorvida para a solução acid black.....	62
Anexo D.3 – Cálculo da concentração de equilíbrio e quantidade adsorvida para a solução azul de metileno	67
ANEXO E – Isotérmicas de Equilíbrio de Adsorção	73

Índice de Figuras

Figura 1.1 – Lançamento de esgotos .	1
Figura 1.2 – Mecanismo de polimerização de resorcinol e formaldeído.	5
Figura 1.3 – Grupos superficiais de materiais de carbono e a sua decomposição por TPD.	14
Figura 1.4 – Tipos de Isotérmicas de adsorção.	16
Figura 3.1 – Espectro de CO obtido por TPD para amostra de xerogel oxidado.	29
Figura 3.2 – Espectro de CO ₂ obtido por TPD para amostra de xerogel oxidado.	29
Figura 3.3 – Espectro de CO obtido por TPD para amostra de xerogel de carbono não oxidado.	30
Figura 3.4 – Espectro de CO ₂ obtido por TPD para amostra de xerogel de carbono não oxidado.	30
Figura 3.5 – Isotérmicas de adsorção de N ₂ a 77 K, para amostras de xerogel antes e após o tratamento de oxidação.	32
Figura 3.6 – Cinéticas de adsorção de Acid Black (concentração solução igual a 100 ppm) no xerogel de carbono oxidado para diferentes valores de pH inicial de solução.	34
Figura 3.7 – Cinéticas de adsorção de Acid Black (concentração solução igual a 100 ppm) no xerogel de carbono não oxidado para diferentes valores de pH inicial de solução.	35
Figura 3.8 – Cinéticas de adsorção de Acid Black (concentração solução igual a 100 ppm) no carvão activado para diferentes valores de pH inicial de solução.	35
Figura 3.9 – Cinéticas de adsorção de azul de metileno (concentração solução igual a 100 ppm) no xerogel de carbono oxidado para diferentes valores de pH inicial de solução.	37
Figura 3.10 – Cinéticas de adsorção de azul de metileno (concentração solução igual a 100 ppm) no xerogel de carbono não oxidado para diferentes valores de pH inicial de solução.	37
Figura 3.11 – Cinéticas de adsorção de azul de metileno (concentração solução igual a 100 ppm) no carvão activado para diferentes valores de pH inicial de solução.	38
Figura 3.12 – Comparação dos resultados experimentais das isotérmicas de adsorção de acid black no xerogel de carbono oxidado com os modelos de Langmuir e de Freundlich.	40
Figura 3.13 – Comparação dos resultados experimentais das isotérmicas de adsorção de acid black no xerogel de carbono não oxidado com os modelos de Langmuir e de Freundlich.	40
Figura 3.14 – Comparação dos resultados experimentais das isotérmicas de adsorção de acid black no carvão activado com os modelos de Langmuir e de Freundlich.	41
Figura 3.15 – Comparação dos resultados experimentais das isotérmicas de adsorção de azul de metileno no xerogel de carbono oxidado com os modelos de Langmuir e de Freundlich.	42

Figura 3.16 – Comparação dos resultados experimentais das isotérmicas de adsorção de azul de metileno no xerogel de carbono não oxidado com os modelos de Langmuir e de Freundlich.	43
Figura 3.17 – Comparação dos resultados experimentais das isotérmicas de adsorção de azul de metileno no carvão activado com os modelos de Langmuir e de Freundlich.	43
Figura C.1 – Relação que permite determinar a área específica do xerogel de carbono oxidado.....	58
Figura C.2 – Relação que permite determinar a área específica do xerogel de carbono não oxidado.....	60
Figura D.1 – Curva de calibração do Acid Black.....	61
Figura D.2 – Curva de calibração do Azul de Metileno.....	61

Índice Tabelas

Tabela 3.1 – Valores resultantes da pesagem do xerogel de carbono e do catalisador básico.	25
Tabela 3.2 – Valores de pH das soluções.	25
Tabela 3.3 – Número de acidez total do xerogel de carbono oxidado.....	27
Tabela 3.4 - Número de basicidade total do xerogel de carbono oxidado.....	28
Tabela 3.5 – Propriedades texturais do xerogel de carbono oxidado e não oxidado.....	33
Tabela 3.6 – Resultados dos ajustes dos modelos de Langmuir e Freundlich para a adsorção de acid black no xerogel de carbono oxidado, no xerogel de carbono não oxidado e no carvão activado.	41
Tabela 3.7 – Resultados dos ajustes dos modelos de Langmuir e Freundlich para a adsorção de azul de metileno no xerogel de carbono oxidado, no xerogel de carbono não oxidado e no carvão activado.....	44
Tabela A.1 – Rendimento da etapa da pirólise para as amostras preparadas.....	51
Tabela B.1 – Concentração das soluções de NaOH e HCl iniciais.....	53
Tabela B.2 – Número de acidez total do xerogel de carbono oxidado.....	54
Tabela B.3 – Número de basicidade total do xerogel de carbono.....	55
Tabela C.1 – Valores de pressão relativa e quantidade adsorvida de gás para o xerogel de carbono oxidado.....	57
Tabela C.2 – Dados necessários para o cálculo da área específica do xerogel de carbono oxidado.....	57
Tabela C.3 – Valores de pressão relativa e quantidade adsorvida de gás para o xerogel de carbono não oxidado.....	59
Tabela C.4 – Dados necessários para o cálculo da área específica do xerogel de carbono não oxidado.....	59
Tabela D.1 – Valores de pH para as amostras de xerogel de carbono e carvão activado....	62
Tabela D.2 – Determinação das absorvâncias médias para as amostras de xerogel de carbono e carvão activado.....	62
Tabela D.3 – Determinação da concentração de equilíbrio da solução e da quantidade adsorvida.....	63
Tabela D.4 – Valores de pH para as amostras de xerogel de carbono e carvão activado....	65
Tabela D.5 – Determinação das absorvâncias médias para as amostras de xerogel de carbono e carvão activado.....	65
Tabela D.6 – Determinação da concentração de equilíbrio da solução e da quantidade adsorvida.....	66

Tabela D.7 – Valores de pH para as amostras de xerogel de carbono e carvão activado....	67
Tabela D.8 – Determinação das absorvâncias médias para as amostras de xerogel de carbono e carvão activado.....	67
Tabela D.9 – Determinação da concentração de equilíbrio da solução e da quantidade adsorvida.....	68
Tabela D.10 – Valores de pH para as amostras de xerogel de carbono e carvão activado...	70
Tabela D.11 – Determinação das absorvâncias médias para as amostras de xerogel de carbono e carvão activado.....	70
Tabela D.12 – Determinação da concentração de equilíbrio da solução e da quantidade adsorvida.....	71
Tabela E.1 – Valores da concentração de equilíbrio e quantidade adsorvida para xerogel de carbono oxidado a pH entre 6 e 8.....	73
Tabela E.2 – Valores da concentração de equilíbrio e quantidade adsorvida para xerogel de carbono oxidado a pH 9.....	73
Tabela E.3 – Valores da concentração de equilíbrio e quantidade adsorvida para xerogel de carbono não oxidado a pH entre 6 e 8.....	74
Tabela E.4 – Valores da concentração de equilíbrio e quantidade adsorvida para xerogel de carbono não oxidado a pH 9.....	74
Tabela E.5 – Valores da concentração de equilíbrio e quantidade adsorvida para carvão activado a pH entre 6 e 8.....	75
Tabela E.6 – Valores da concentração de equilíbrio e quantidade adsorvida para carvão activado a pH 9.....	75
Tabela E.7 – Valores da concentração de equilíbrio e quantidade adsorvida para xerogel de carbono oxidado a pH entre 6 e 8.....	76
Tabela E.8 – Valores da concentração de equilíbrio e quantidade adsorvida para xerogel de carbono oxidado a pH 9.....	76
Tabela E.9 – Valores da concentração de equilíbrio e quantidade adsorvida para xerogel de carbono não oxidado a pH entre 6 e 8.....	77
Tabela E.10 – Valores da concentração de equilíbrio e quantidade adsorvida para xerogel de carbono não oxidado a pH 9.....	77
Tabela E.11 – Valores da concentração de equilíbrio e quantidade adsorvida para carvão activado a pH entre 6 e 8.....	77
Tabela E.12 – Valores da concentração de equilíbrio e quantidade adsorvida para carvão activado a pH 9.....	78
Tabela E.13 – Valores do somatório do quadrado dos resíduos para os modelos de Langmuir e Freundlich para solução acid black.....	78

Tabela E.14 – Valores do somatório do quadrado dos resíduos para os modelos de Langmuir e Freundlich para solução azul de metileno.....78

Nomenclatura

A1	Amostra 1 retirada das 2 g de xerogel oxidado para determinação da acidez
A2	Amostra 2 retirada das 2 g de xerogel oxidado para determinação da acidez
A3	Amostra 3 retirada da mistura final do xerogel oxidado para determinação da acidez
A4	Amostra 4 retirada da mistura final do xerogel oxidado para determinação da acidez
AB ñ oxi	Solução Acid Black em contacto com xerogel de carbono não oxidado
AB ñ oxi (3)	Solução Acid Black a pH 3 em contacto com xerogel de carbono não oxidado
AB ñ oxi (9)	Solução Acid Black a pH 9 em contacto com xerogel de carbono não oxidado
AB oxi	Solução Acid Black em contacto com xerogel de carbono oxidado
AB oxi (3)	Solução Acid Black a pH 3 em contacto com xerogel de carbono oxidado
AB oxi (9)	Solução Acid Black a pH 9 em contacto com xerogel de carbono oxidado
a_m	Área ocupada por uma molécula de adsorvido (m^2)
AM ñ oxi	Solução Azul de Metileno em contacto com xerogel de carbono não oxidado
AM ñ oxi (3)	Solução Azul de Metileno a pH 3 em contacto com xerogel de carbono não oxidado
AM ñ oxi (9)	Solução Azul de Metileno a pH 9 em contacto com xerogel de carbono não oxidado
AM oxi	Solução Azul de Metileno em contacto com xerogel de carbono oxidado
AM oxi (3)	Solução Azul de Metileno a pH 3 em contacto com xerogel de carbono oxidado
AM oxi (9)	Solução Azul de Metileno a pH 9 em contacto com xerogel de carbono oxidado
B1	Amostra 1 retirada das 2 g de xerogel oxidado para determinação da basicidade
B2	Amostra 2 retirada das 2 g de xerogel oxidado para determinação da basicidade
B3	Amostra 3 retirada da mistura final do xerogel oxidado para determinação da basicidade

B4	Amostra 4 retirada da mistura final do xerogel oxidado para determinação da basicidade
BET	Brunauer – Emmet – Teller
c	Concentração de equilíbrio do soluto em solução (mg/L)
CA/AB	Solução Acid Black em contacto com carvão activado
CA/AB (3)	Solução Acid Black a pH 3 em contacto com carvão activado
CA/AB (9)	Solução Acid Black a pH 9 em contacto com carvão activado
CA/AM	Solução Azul de Metileno em contacto com carvão activado
CA/AM (3)	Solução Azul de Metileno a pH 3 em contacto com carvão activado
CA/AM (9)	Solução Azul de Metileno a pH 9 em contacto com carvão activado
$C_{amostra}$	Concentração em equilíbrio das soluções coradas (mg/L)
C_i	Concentração inicial das soluções coradas (mg/L)
F	Formaldeído
FTIR	Espectroscopia Infra-vermelha
K_F	Parâmetro de Freundlich
K_L	Parâmetro relacionado com a energia de adsorção e dependente da temperatura (L/mg)
$m_{xerogel}$	Massa xerogel (g)
N	Número de Avogadro (mol^{-1})
n	Factor de heterogeneidade
n_m^a	Capacidade da monocamada (mol/g)
p/p_0	Pressão (saturação) relativa
q	Quantidade de soluto adsorvido por unidade de adsorvente (mg/g)
$q_{máx}$	Parâmetro que representa a capacidade de adsorção na monocamada (mg/g)
R	Resorcinol
RC	Razão resorcinol para catalisador
RF	Resorcinol – formaldeído

S_{BET}	Área específica BET (m^2/g)
TPD-MS	Temperatura programada combinada com espectrometria de massa
V	Volume (mL)
V_{micro}	Volume microporo (cm_3/g)
XNO	Xerogel de carbono não oxidado
XO	Xerogel de carbono oxidado
XPS	Espectroscopia de fotoelectrões por raios-X
Abs	Absorvância
C_e	Concentração de equilíbrio (mg/L)
θ	Quantidade adsorvida à pressão relativa p/p_0

1. Introdução

A água desempenha um papel de elevada importância na vida humana e no equilíbrio do ecossistema, sem ela a vida no nosso planeta seria impossível tal com a conhecemos.

De acordo com a sua origem, as águas residuais contêm diversos tipos de impurezas prejudiciais à vida humana e ao ecossistema. As águas residuais têm origem em esgotos domésticos, efluentes industriais, águas pluviais e escorrências agrícolas e urbanas, tornando-se comuns imagens como a que se apresenta na figura 1.1.



Figura 1.1 – Lançamento de esgotos [1].

Com a necessidade de diminuir o efeito potencialmente perigoso que estas descargas têm quer para a saúde quer para o ecossistema, recorre-se a processos físico-químicos e/ou biológicos.

Contudo, estes processos não são suficientes para o tratamento da água, no que diz respeito à contaminação através dos fármacos, dos metais pesados e das tintas, normalmente presentes no meio ambiente em concentrações na ordem de $\mu\text{g/L}$ ou ng/L , dificultando a eliminação destas substâncias nos cursos de água.

A adsorção é considerada um processo eficiente e económico para a remoção deste tipo de poluentes e o carvão activado é o adsorvente mais popular e tem sido utilizado com grande sucesso [2].

No presente trabalho, são estudados os xerogeis de carbono, que oferecem uma elevada área superficial e permitem a modificação química dos seus grupos funcionais.

1.1 Principais contaminantes da água

A água é um componente essencial para os seres humanos e a vida em geral. Água poluída é muitas vezes a principal via de exposição humana a agentes infecciosos, toxinas e contaminantes cancerígenos orgânicos e inorgânicos [3].

Graças a melhorias na instrumentação analítica nos últimos 20 anos, é agora possível detectar quantidades vestigiais ($<1\mu\text{g/L}$) de compostos orgânicos como os pesticidas e medicamentos em águas superficiais e para consumo [4].

Nas últimas décadas, um aumento da população humana e das suas actividades, não só multiplicou a quantidade de resíduos descarregados nos cursos de água, mas também introduziu substâncias emergentes (por exemplo: produtos farmacêuticos, compostos de desregulação endócrina, toxinas e patogénicos) [3].

O aumento da expectativa de vida nos países desenvolvidos deve-se em grande parte à melhoria dos cuidados de saúde. O domínio de doenças crónicas e geriátricas também tem aumentado [5], tornando-se por isso cada vez mais periódico o aumento dos fármacos prescritos. O ácido clofibríco, por exemplo, é considerado um disruptor endócrino potencial, uma vez que interfere com a síntese do colesterol, sendo hoje em dia encarado como um dos resíduos de medicamentos mais persistentes com uma estimativa de persistência no ambiente de 21 anos [5].

No entanto, não são só os pesticidas e os medicamentos os alvos de preocupação ambiental.

Muitas indústrias, como as indústrias de corantes, têxtil, papel e plástico usam corantes para colorir os seus produtos [6]. Os corantes representam uma grave ameaça para o ecossistema circundante, porque alguns corantes são extremamente tóxicos [2], causam poluição e danos no ambiente. Mesmo uma quantidade pequena de corante na água (por exemplo, menos de 1 ppm para alguns corantes) é altamente visível [6]. A presença de resíduos de corantes em águas superficiais é indesejável e causa incómodo para a biosfera aquática devido à redução da penetração da luz solar e do esgotamento do oxigénio dissolvido [7]. Assim, o estudo de remoção de corantes da água residual é significativo e fortemente necessário. A remoção da cor dos efluentes líquidos da tinturaria, por exemplo, é um dos problemas da indústria têxtil, uma vez que faz uso de grandes quantidades de água, que idealmente deve ser total ou parcialmente reutilizada após os tratamentos necessários [8].

Os corantes são classificados de acordo com a sua solubilidade, propriedades de coloração e estrutura química. Depois do processo de coloração, o efluente não deve ser descarregado para o ambiente sem purificação [9].

Apesar da existência de uma ampla gama de técnicas de tratamento de águas residuais, não há nenhum processo único capaz da mineralização adequada de efluentes coloridos, principalmente devido à sua natureza complexa [10].

O bom desempenho dos materiais de carbono para remoção dos produtos farmacêuticos, corantes, pesticidas, entre outros, mesmo quando presente em pequenas quantidades, deve-se ao facto desses adsorventes possuírem grande capacidade de adsorção e propriedades de química superficial adequadas para interagir com este tipo de compostos [5, 10, 11, 16].

1.2 Xerogel de Carbono

Os aerogéis orgânicos e aerogéis de carbono foram produzidos pela primeira vez há cerca de 8 anos por Pekala e o seu grupo, em Lawrence Livermore National Laboratories, EUA [10].

O aerogel/xerogel de carbono são materiais mesoporosos com elevada área superficial (400 – 1100 m²/g) que possuem uma larga gama de aplicações em supercapacitores, células de combustível, filtros, suportes de catalisador, etc. [11], e mostram também serem materiais promissores como adsorventes [11, 16].

Os xerogéis de carbono são importantes devido às propriedades da sua textura e da sua superfície química, que podem ser controladas e consistentemente reproduzidas em contraste com os carvões activados comuns [12]. A porosidade e a distribuição de tamanho de poros são também propriedades essenciais destes materiais [11]. Assim sendo, estes materiais de carbono têm uma elevada aplicabilidade no tratamento de águas, onde o xerogel de carbono se destaca por reter nos seus poros as impurezas e as substâncias poluentes. Em particular, é possível preparar carvões activados com diferentes proporções: micro, meso e macroporos [13].

Muitos estudos revelaram que os carvões activados mesoporosos desempenham um papel importante na adsorção de grandes moléculas, em comparação com os materiais microporos [6].

1.2.1 Preparação

A alta porosidade, tamanho de poro controlável, elevada área superficial e a possibilidade de formação do xerogel de carbono na forma adequada para aplicações práticas são as maiores vantagens destes materiais [12].

Os géis de carbono podem ser obtidos através de diferentes procedimentos, mas a preparação consiste principalmente em três passos [14]:

- Síntese do gel, que envolve a formação dum polímero tridimensional num solvente (gelação), seguido de um período de cura;
- Secagem do gel, onde o solvente é removido para obter um gel orgânico;
- Pirólise sob atmosfera inerte, para formar materiais de carbono porosos, isto é, o chamado gel de carbono.

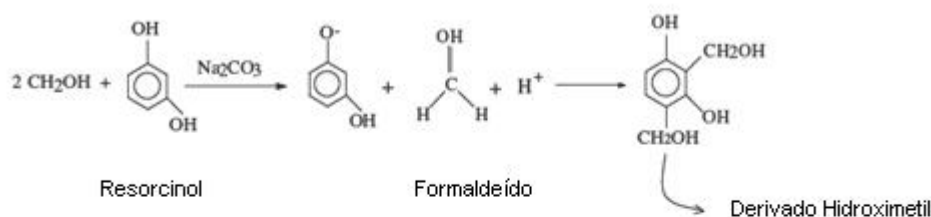
1.2.1.1 Síntese do gel

Os géis altamente reticulados e transparentes são sintetizados por polimerização sol-gel [15]. Os xerogeis de carbono derivam da policondensação do sol-gel de resorcinol com formaldeído em condições ligeiramente básicas [16]. A técnica de sol-gel envolve um pequeno período de cura por implementação de uma adequada temperatura de cura, testando o desempenho do catalisador quer pelo tipo quer pela sua quantidade, ou por adição da mistura de resorcinol e cresol que pode melhorar o crescimento da rede 3D durante o período de gelação [11]. Estes materiais de carbono são interligados por nódulos tipo esferas, cujo tamanho é regulado pelas condições de síntese. Consequentemente, o tamanho dos vazios entre os nódulos pode ser adaptado [14].

A chave dos parâmetros para mudar as propriedades dos xerogeis de resorcinol-formaldeído é a razão molar resorcinol/catalisador (razão RC) e a concentração do monómero resorcinol e formaldeído na solução [10]. O início da polimerização consiste numa reacção de adição a pH alcalino, isto é, adiciona-se à solução um catalisador com carácter básico, por exemplo o carbonato de sódio, Na_2CO_3 . O tipo e a quantidade de catalisador influenciam o pH da solução afectando as reacções de adição e condensação desta primeira etapa. Como se pode ver no ponto 1.2.2, a razão RC é uma das condições de operação a ter em conta, já que dela depende o pH da solução e este vai influenciar as propriedades texturais do gel final, capacidade electroquímica, etc. Tanto o resorcinol, como o formaldeído ou o catalisador dissolvem-se em meio aquoso ou em solvente orgânico. Da concentração da solução inicial depende também o tamanho das partículas no gel e a sua porosidade [17].

Na figura seguinte é possível verificar um esquema representativo do mecanismo de polimerização do resorcinol e formaldeído.

1. Reacção de adição



2. Reacção de condensação

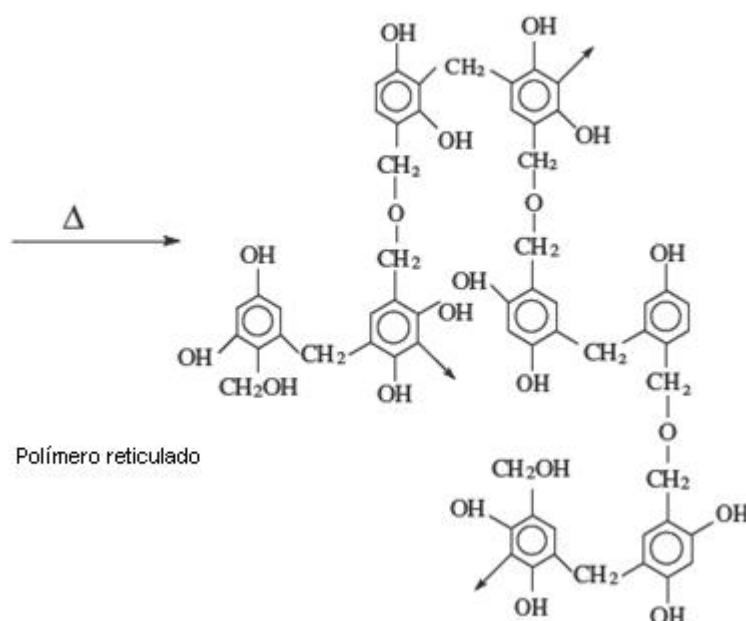
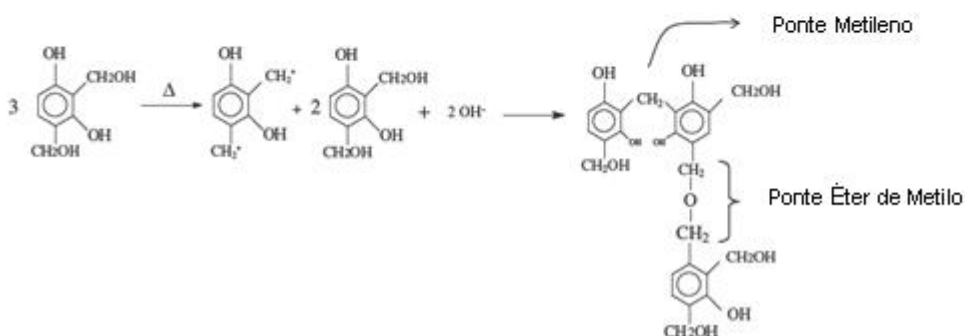


Figura 1.2-Mecanismo de polimerização de resorcinol e formaldeído (adaptado de [18]).

O resorcinol (1,3-dihidroxibenzeno, $C_6H_4(OH)_2$) é um composto fenólico tri-funcional, capaz de agregar formaldeído (HCHO) nas posições 2, 4 e 6 do anel aromático. Por outro lado, o formaldeído é difuncional e forma ligações covalentes entre os anéis do resorcinol proporcionando elevadas densidades. Como já foi referido anteriormente, as principais reacções entre o resorcinol e o formaldeído incluem uma reacção de adição para formar

hidroximetilos derivados do resorcinol e uma reacção de condensação destes derivados, formando pontes de metileno e de éter de metileno [18].

Na reacção de adição, o catalisador carbonato de sódio desempenha um papel importante na medida em que promove a formação do anião resorcinol devido à libertação de hidrogénio [18].

Comparando com as moléculas de resorcinol não carregadas, os aniões de resorcinol são mais reactivos, face à adição do formaldeído para gerar os derivados de hidroximetilo, os quais são monómeros cruciais para a etapa seguinte de polimerização [18].

Em consequência da formação dos derivados hidroximetilos, a reacção de condensação prossegue através do protão H^+ , que actua como catalisador. Esta condensação leva à formação de aglomerados funcionais de polímero com diâmetro de superfície entre 7 e 10 nm, dependendo da quantidade de catalisador. A estabilização destes aglomerados é favorecida pela relação solvente – polímero e pelas interacções iónicas.

Na presença de um protão, os hidroximetilos derivados do resorcinol perdem o seu grupo -OH para formar um catião do tipo benzílico como se pode ver na figura 1.2. Este catião é então sujeito a uma reacção electrofílica entre o anel de benzeno da molécula de resorcinol com os hidroximetilos derivados, para ligar os dois anéis de benzeno com uma ponte de metileno. Pekala et al. (1992) revelou também que o catião pode reagir com o grupo de hidroximetilo de outra molécula formando uma ponte de éter de metileno [18].

Estes aglomerados cruzam-se para formar géis através da condensação à superfície de grupos funcionais, tais como as espécies de hidroximetilo ($-CH_2OH$), formando um polímero tridimensional.

Assim como o carbonato de cálcio, o protão como catalisador alcalino desempenha um papel importante na reacção de condensação. A variação do pH na síntese da solução inicial pode afectar a área superficial, o volume de poros e a estrutura do gel orgânico e do xerogel de carbono, devido à mudança da concentração dos protões na solução [18]. O tamanho dos mesoporos/macroporos é principalmente regulado pelo pH da solução [14].

Quando a reacção de gelação tiver terminado, o material torna-se num gel de resorcinol-formaldeído, consistindo num polímero tridimensional.

A etapa de cura é importante pois permite às partículas aglomeradas de polímero formarem ligações, obtendo-se a forma sólida final do gel. Esta etapa tem a duração de uma semana e dá-se a temperaturas de 80 a 90 °C. No entanto, tempos prolongados de cura podem ser necessários para garantir que as reacções sejam suficientemente completas para prevenir o crescimento durante a etapa seguinte de permuta do solvente [19].

A maioria dos trabalhos publicados sobre géis RF concorda que é o passo da síntese e da secagem que permitem que o tamanho e que o volume dos mesoporos e de macroporos no gel do carbono final, seja controlado com precisão, e que o desenvolvimento dos microporos possa ocorrer durante o passo de pirólise. A mesoporosidade e/ou a macroporosidade formada durante a síntese é apenas alterada durante a estabilização térmica (passo da pirólise) [14].

1.2.1.2 Secagem do gel

A secagem do gel é o passo mais crucial, que em último governa o tamanho do poro no material activado. Um processo de secagem bastante eficiente deve ajudar na prevenção do colapso da rede 3D requerida para obter um carvão mesoporoso [11].

Três tipos do método de secagem são comumente usados para obter materiais orgânicos: secagem supercrítica, liofilização e secagem evaporativa ou subcrítica.

A secagem evaporativa é o método menos comum descrito na literatura, devido ao encolhimento da estrutura inicial durante o processo de secagem. Os materiais obtidos por este método de secagem são chamados xerogeis e xerogeis de carbono, após pirólise [14] e são géis muito densos. Se o gel é seco supercriticamente, a estrutura do gel pode ser mantida a mesma durante a secagem, sendo chamada de aerogel. A liofilização é também útil para prevenir a retracção da secagem do gel. Um gel liofilizado é chamado de criogel [15]. Recentemente as técnicas de liofilização têm também provado ser bem sucedidas e o caminho mais fácil para obter carbonos mesoporosos [11].

Antes de se realizar a secagem, geralmente substitui-se o solvente utilizado na primeira etapa, se este for água, mediante várias lavagens com um solvente orgânico. Este passo é necessário se é desejado que a estrutura obtida durante a gelação e cura do gel se mantenha e não colapse. Esta necessidade torna-se mais importante se o método de secagem a realizar for secagem supercrítica [17].

Os xerogeis obtidos por secagem evaporativa mostram uma mudança significativa na estrutura do gel, pois este tipo de secagem produz um colapso na estrutura porosa, que afecta fundamentalmente os mesoporos. Isto deve-se às tensões sofridas entre as fases líquidas e gasosas do solvente [17].

Com a secagem supercrítica é evitado o colapso da estrutura e portanto, os aerógeis obtidos conservam a estrutura inicialmente formada pelo gel orgânico. Pode-se realizar a secagem supercrítica com dióxido de carbono ou acetona. Em ambos os casos, trata-se de um método caro e trabalhoso. A utilização da acetona permite reduzir a pressão de trabalho,

mas são precisas temperaturas mais altas que no caso do dióxido de carbono, que às vezes afecta a natureza do gel resultante [17].

Como já foi referido anteriormente, o criogel é obtido através da liofilização, baseada na sublimação do solvente congelado. A passagem directa de sólido a gás permite minimizar as tensões superficiais e preservar a estrutura inicial do gel. Os criogéis são normalmente géis mesoporosos [17].

1.2.1.3 Pirólise ou Carbonização

Porque os xerogeis resorcinol-formaldeído são polímeros altamente reticulados podem ser pirólisados numa atmosfera inerte para formar carvões [18].

A pirólise ou carbonização do gel orgânico normalmente realiza-se sob um fluxo constante e moderado de um gás inerte (N_2 , Ar ou He). A temperatura durante a carbonização e o tempo de residência são condições de operação que novamente vão influenciar as propriedades finais do gel de carbono [17], como se pode ver no ponto 1.2.2.

A etapa de pirólise reduz o número de macroporos e aumenta o número de microporos e mesoporos, o que leva a um aumento da área superficial dos géis de carbono, especialmente a baixas temperaturas. Este efeito é resultado da eliminação dos grupos orgânicos, levando à criação de novos poros ou espaços vazios no gel. No entanto, ao contrário do tamanho e do volume dos poros, que diminuem após a pirólise, a área superficial do gel de carbono pode aumentar, especialmente quando a razão catalisador/água é baixa (ou alternativamente, a razão resorcinol/água) [19].

1.2.2 Influência de parâmetros na estrutura do xerogel

Como as propriedades estão unicamente relacionadas com a estrutura, os géis de carbono podem ser bem definidos com um rigoroso controlo das condições de preparação. Contudo, pequenas variações nas condições de preparação podem provocar variações drásticas nas características estruturais assim como nas propriedades [19].

De uma forma global as variações mais significativas podem ser classificadas nas três fases resultantes da preparação do material de carbono:

- Preparação da mistura e conseqüentemente a gelação e cura;
- Secagem do gel;
- Carbonização ou activação do gel.

Como já foi referido, a densidade dos reagentes influencia as características finais do gel, visto um aumento desta na solução inicial provocar uma diminuição na área superficial do xerogel de carbono e ainda uma redução do seu volume total de poros a pH baixo e vice-versa [19].

De um modo geral, a estrutura final e as propriedades dos géis polimerizados são fortemente determinados pela quantidade de catalisador utilizada na reacção sol-gel. Saliger et al. descobriram que uma elevada razão de RC não é somente caminho para obter estruturas grosseiras mas também se obtêm partículas de maiores dimensões [10], 16 a 200 nm. Em contrapartida, baixas razões de RC resultam partículas poliméricas reduzidas (3 a 5 nm), produzindo-se géis com elevadas densidades [19].

Ácidos diluídos, como o ácido nítrico ou o clorídrico ou bases como hidróxido de amónio, são normalmente utilizados como controladores de pH da solução inicial. Os reagentes tendem a precipitar a valores de pH muito baixos, enquanto a reacção de condensação é dificultada a pH elevado. Assim, os valores de pH mais usuais situam-se entre 5,4 e 7,6. Em geral, a área superficial dos xerogeis de carbono de resorcinol – formaldeído pouco dependem do pH da solução inicial quando se trata de valores ácidos, mas a um pH superior a 7, esta área diminui significativamente [19].

Na fase da secagem do gel é desejada a remoção do solvente com a mínima alteração da estrutura polimérica. Dependendo do solvente e do meio de secagem, este pode sofrer permuta com outro solvente compatível que permita uma melhor evaporação, com uma tensão superficial menor e uma maior compactabilidade com outros meios de secagem. A evaporação convencional do solvente às condições atmosféricas pode causar mudanças drásticas na tensão superficial do solvente resultando num stress mecânico que leva ao colapso da estrutura porosa [19].

No passo da carbonização, os géis secos são transformados em estruturas de carbono através da decomposição térmica e a remoção de grupos óxidos e hidrogénio. O aumento da temperatura da pirólise provoca uma redução no teor de oxigénio, uma redução da área superficial específica e do volume de poros dos xerogeis [17]. Por seu lado o aumento do tempo de activação térmica poderá provocar um aumento da dimensão dos poros, volumes e áreas superficiais.

1.2.3 Oxidação Química

A natureza e a concentração dos grupos funcionais na superfície podem ser modificadas por pós-tratamentos térmicos ou químicos, adequados [13]. As modificações por activação são conhecidas por gerar grupos superficiais à superfície [11].

A oxidação na fase gasosa ou líquida pode ser usada para aumentar a concentração dos grupos oxigénio à superfície, enquanto o aquecimento sob atmosfera inerte pode ser usado para remover selectivamente alguns grupos indesejados [13]. Diferentes grupos oxigenados à superfície podem ser facilmente introduzidos na superfície do material de carbono [12]. Após a etapa de oxidação é possível identificar grupos carbonilo, carboxílico, fenol, quinona e lactona, na superfície do material [13].

A activação ou oxidação dos carbonos inertes é alcançada usando a fase líquida (ácido nítrico, peróxido de hidrogénio, persulfato de amónio) e oxidantes na fase gasosa (oxigénio, ozono, ar, vapor, dióxido de carbono, óxidos de azoto). As espécies superficiais oxigenadas que são introduzidas, bem como possíveis modificações texturais, dependem do tipo de agente oxidante usado [12].

Em particular, o ácido nítrico (HNO_3) tem sido comumente aplicado para activar diferentes tipos de materiais de carbono, incluindo xerogeis de carbono, nanotubos de carbono, nanoesferas de carbono, nanofibras de carbono, carvão activado e carbonos mesoporosos. Entre os vários tratamentos testados, a maior quantidade de grupos ácidos carboxílicos foram introduzidos com ácido nítrico [12].

Muitas variáveis são envolvidas no processo de oxidação, incluindo a natureza do carvão precursor, a quantidade de agente activante, a razão do fluxo de gás, a taxa de aquecimento, a temperatura de operação, etc. Por variação das condições de activação, é possível controlar o desenvolvimento dos microporos do gel de carbono dentro da rede mesoporosa/macroporosa já controlada [14].

Contudo, existem certas desvantagens tal como: a corrosividade do processo de activação química e a necessidade de um processo de lavagem [14], sendo por isso fundamental verificar se após as lavagens o material se encontra com pH neutro.

1.3 Caracterização dos materiais de carbono

Como nós sabemos, a capacidade de adsorção de um adsorvente é determinada não só pelas propriedades texturais, mas também pela natureza química da sua superfície, isto é, a quantidade e a natureza dos grupos funcionais oxigénio [2].

A caracterização dos grupos funcionais oxigênio à superfície é muitas vezes feita por métodos químicos ou métodos espectroscópicos, como o TPD, XPS, titulação ácido – base, FTIR [20].

O conhecimento das propriedades texturais dos materiais de carbono tem uma grande importância prática, dado que a dimensão das partículas/porosidade tem uma influência directa sobre o número e acessibilidade dos centros activos.

A textura dos materiais de carbono é definida pela geometria dos espaços vazios e determina a sua porosidade. A caracterização textural é fundamental para compreender o comportamento cinético do material e exige a determinação dos seguintes parâmetros [21]:

- área superficial específica (S);
- volume específico de poros (V_p);
- porosidade (ϵ);
- distribuição de tamanhos de poros.

Na verdade, a grandeza mais “imediate” que surge ao caracterizar a textura do material de carbono é a sua área superficial específica (área por unidade de massa). Esta consiste no somatório das áreas específicas externas e internas do grão do material de carbono.

A área específica está intimamente relacionada com outra grandeza, o volume de poros (volume de vazios por unidade de massa) e podem definir-se volumes de poros inter e intragranulares.

Os poros são classificados em três grupos, de acordo com a dimensão da sua abertura: macroporos (> 50 nm), mesoporos (2 – 50 nm) e microporos (< 2 nm) [22].

A área específica é normalmente determinada pelo método de B.E.T. (Brunauer – Emmet – Teller), que consiste em obter a capacidade da monocamada, a partir da isotérmica de adsorção física, determinada experimentalmente [21].

1.3.1 Química superficial de materiais de carbono

A caracterização da superfície química dos materiais de carbono é um assunto complexo, mas já existem métodos bem estabelecidos. É possível, não só identificar os grupos químicos presentes na superfície como também quantificá-los [8].

A superfície dos materiais de carbono rica em grupos funcionais oxigênio em conjugação com a elevada área superficial, explicam o seu bom desempenho como adsorventes [11].

Uma variedade de técnicas experimentais tem sido usada para caracterizar os grupos funcionais da superfície dos materiais de carbono, tais como métodos de titulação química,

dessorção a temperatura programada (TPD), espectroscopia de fotoelectrões por raios-X (XPS) e métodos de espectroscopia de infravermelho (FTIR, DRIFTS) [12]. Embora as medições em muitos casos sejam fáceis, a sua interpretação não é simples devido a não ser possível isolar a contribuição dos diferentes grupos funcionais [20].

Os métodos de titulação química, como os propostos por Boehm, são especialmente úteis quando usados em combinação com outras técnicas. A titulação de Boehm é frequentemente utilizada para investigar grupos funcionais ácidos (CHO, COOH) e grupos básicos, assim como grupos funcionais de oxigénio existentes em quantidades variadas na superfície de diferentes materiais de carbono. Contudo, estes métodos não são práticos quando se lida com amostras pequenas. Além disso, este método não permite a determinação da quantidade total de grupos oxigénio nos materiais de carbono obtendo-se um erro acima dos 50% na quantificação dos grupos funcionais [13].

As propriedades ácidas da superfície são provocadas pela presença de grupos carboxílicos (também na forma dos seus anidridos cíclicos), lactonas ou lactóis e grupos hidroxilos de carácter fenólico. Estes grupos diferem na sua acidez e podem ser diferenciados por neutralização com soluções de hidrogenocarbonato de sódio, carbonato de sódio e hidróxido de sódio, respectivamente. Os centros ácidos dos materiais de carbono são então quantificados admitindo que o hidróxido de sódio neutraliza grupos carboxílicos, fenólicos e lactónicos, enquanto o carbonato de sódio neutraliza grupos carboxílicos e lactónicos e o hidrogenocarbonato de sódio somente os grupos carboxílicos [19].

A acidez de um dado grupo funcional depende do seu ambiente químico, isto é, do tamanho e forma das suas camadas poliaromáticas, da presença e posição de outros substituintes e da carga dos grupos dissociados mais próximos. Contudo, as diferenças na acidez dos vários tipos de grupos funcionais surgem como sendo suficientemente grandes para permitir a diferenciação pelo simples método da titulação. Por exemplo, a diferença entre o consumo de hidróxido de sódio e de carbonato de sódio corresponde aos grupos ácidos fenólicos mais fracos [19].

XPS é uma técnica de superfície que fornece uma estimativa da composição química de algumas camadas superiores do material [13]. Informações sobre a composição superficial da amostra são obtidas através da área integrada do pico, que é proporcional ao número de átomos no volume detectado. Os picos dos fotoelectrões são rotulados segundo os números quânticos do nível ao qual o electrão se origina [23]. A fim de se obter mais conhecimentos sobre a natureza dos grupos funcionais na superfície, pode ser efectuada uma reconstrução do pico O1s. Esta dá informação adicional da natureza dos grupos oxigénio à superfície. A

reconstrução da região C1s é geralmente mais difícil, não apenas como um resultado da amplitude do pico, mas também porque é necessário fazer uma suposição sobre a sua natureza depois da oxidação [13].

O método de espectroscopia de infravermelho só pode ser aplicado aos carvões altamente oxidados, caso contrário a intensidade das bandas de absorção não é suficiente. Reflectância difusa FTIR (DRIFTS) é preferível, para evitar os problemas causados pela diluição da amostra e um estudo recente mostrou a utilidade da técnica para monitorizar as funcionalidades da superfície que se desenvolvem sob condições oxidantes [13].

Os métodos por temperatura programada têm-se tornado bastante populares. Por TPD é possível decompor os grupos funcionais oxigênio dos materiais de carbono em CO e CO₂, a diferentes temperaturas. Pela análise da figura 1.3 verifica-se que a formação de CO₂ resulta da decomposição de ácidos carboxílicos a baixas temperaturas, ou lactonas a elevadas temperaturas; que a decomposição de anidros carboxílicos origina CO e CO₂, enquanto os fenóis, éteres e carbonilos (e quinonas) originam CO [13].

O tratamento em fase líquida proporciona um aumento na evolução de CO₂ a temperaturas baixas (entre 373 a 673 K), enquanto a oxidação em fase gasosa induz o pico de CO₂ a altas temperaturas.

O tratamento em fase gasosa introduz muito mais grupos funcionais que se decompõem termicamente originando CO que o tratamento com ácido nítrico, mas em ambos os casos os espectros de TPD mostram dois máximos por volta dos 900 K e 1070 K [13].

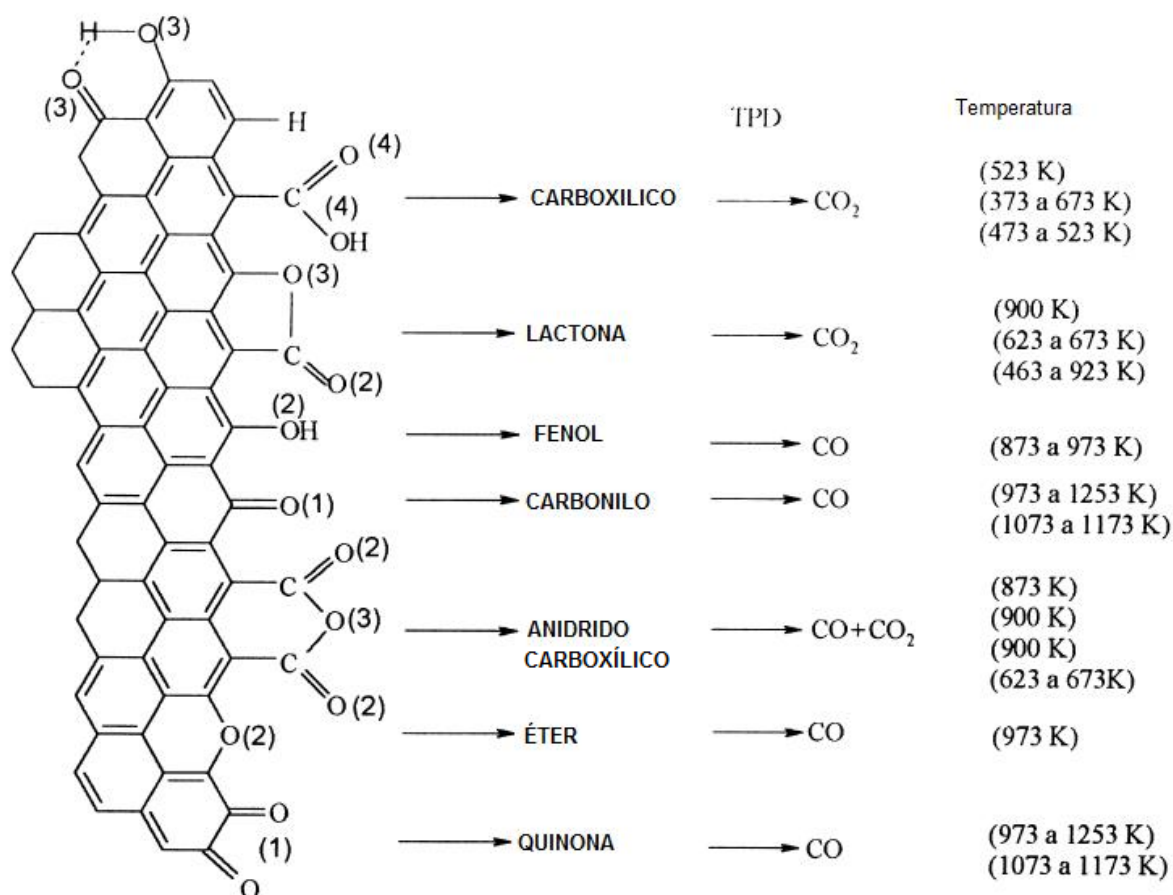


Figura 1.3 – Grupos superficiais de materiais de carbono e a sua decomposição por TPD (adaptado de [13]).

1.3.2 Determinação da área superficial específica

A determinação da área superficial específica é de grande importância na avaliação do comportamento do material de carbono. Uma diminuição na actividade deste pode, de facto, ter origem numa diminuição da área específica e, portanto, no número de centros activos disponíveis (por exemplo, devido a funcionamento a elevada temperatura) e não numa alteração da sua actividade específica.

Intuitivamente, é de fácil percepção que a quantidade de moléculas adsorvidas, formando uma monocamada na superfície de um sólido, pode ser utilizada para calcular a sua área específica. A capacidade da monocamada, n_m^a ($\text{mol}_{\text{adsorbato}}/\text{g}_{\text{sólido}}$), é definida como a quantidade de adsorbato que pode estar contida numa monocamada totalmente preenchida na superfície de 1 g de sólido.

Ainda que, em princípio, todas as moléculas possam ser usadas para tal fim, os dados mais significativos são obtidos se as dimensões das moléculas de adsorbato forem pequenas em comparação com o diâmetro dos poros dos sólidos. Na maioria, dos casos,

usam-se dados correspondentes à adsorção de azoto, medida à temperatura de ebulição do azoto líquido (77,4 K) [22].

O método para a determinação da área específica consiste em obter a capacidade da monocamada, n_m^a , a partir da isotérmica de adsorção física, obtida experimentalmente. A adsorção de azoto a 77 K é recomendada, excepto para sólidos de área específica muito baixa ($< 5 \text{ m}^2/\text{g}$). Obtém-se geralmente uma isotérmica do tipo II ou IV, à qual se pode aplicar a equação de B.E.T. [22].

A aplicação do método B.E.T, na gama de pressões relativas de 0,05 a 0,30 permite determinar n_m^a e a área específica pode ser determinada por:

$$S = n_m^a \times N \times a_m \quad (\text{m}^2/\text{g}) \quad (1.1)$$

Em que:

N – número de Avogadro ($6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

a_m – área ocupada por uma molécula de adsorvido (m^2)

n_m^a – capacidade da monocamada (mol/g)

1.3.3 Isotérmicas de Adsorção

A adsorção é um processo de transferência de massa, que consiste na adesão de moléculas de um líquido ou de um gás à superfície de um sólido. A capacidade de adsorção depende de vários factores, tais como:

- temperatura;
- pH;
- tempo de contacto entre o fluído e a superfície sólida;
- natureza e concentração do fluido adsorvido;
- natureza do adsorvente.

As isotérmicas de adsorção representam os gráficos geralmente mais úteis no estudo da adsorção. Estes gráficos podem simplificar-se, representando o volume, ou massa da substância adsorvida em função da saturação relativa da substância adsorvida, em que a saturação relativa é definida por p/p_0 , e p_0 é a pressão de saturação da substância adsorvida [24], à temperatura do ensaio.

Inicialmente, Brunauer classificou as isotérmicas de adsorção em cinco tipos gerais [24], como se mostra no diagrama da figura 1.4, no entanto, mais tarde e por análise de numerosos resultados experimentais foi possível classificar um sexto tipo de isotérmicas.

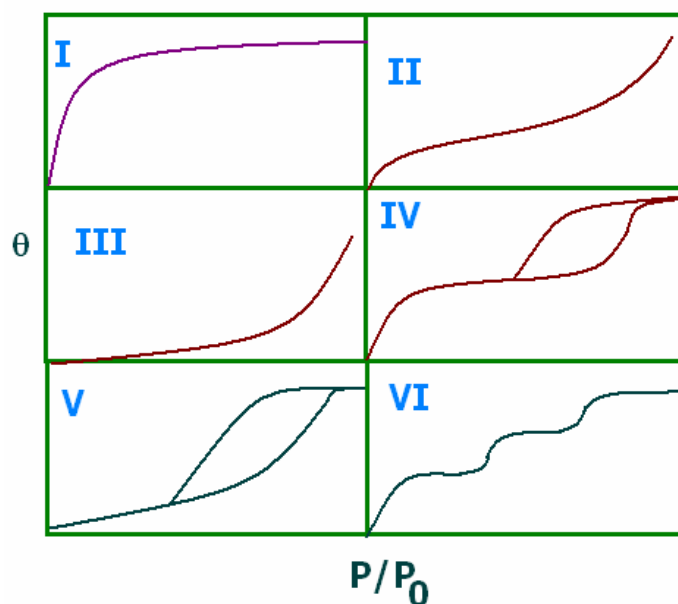


Figura 1.4 – Tipos de Isotérmicas de adsorção [22].

No tipo I, a isotérmica de adsorção é hiperbólica, atingindo um valor assintótico constante a uma saturação relativa igual à unidade. A explicação deste comportamento deve-se à adsorção estar limitada a uma camada superficial com a espessura de uma molécula [24]. As isotérmicas do tipo I são características de sólidos microporosos com áreas superficiais externas relativamente baixas (por exemplo, carvões activados e peneiros moleculares) [22].

A isotérmica do tipo II cresce até ao infinito quando a saturação relativa se aproxima da unidade. A explicação deste comportamento é a formação de uma camada multimolecular de espessura indefinida [24]. Estas isotérmicas ocorrem em sólidos não porosos ou macroporosos [22].

No tipo III, a curvatura da isotérmica de adsorção é convexa para o lado das abcissas. A quantidade adsorvida aumenta sem limite quando a saturação relativa se aproxima da unidade. Neste caso, como no tipo II, é possível a existência de adsorção em multicamada [24].

O tipo IV é semelhante ao tipo II nos intervalos inferiores e médio de saturação relativa, mas os valores de θ aproximam-se de um valor finito máximo para uma saturação relativa igual à unidade. Os valores elevados de θ explicam-se por uma condensação capilar, correspondendo o valor máximo a um enchimento total dos capilares [24].

O tipo V é semelhante ao tipo III, nos intervalos inferior e médio de saturação relativa, mas aproxima-se de um valor finito máximo para p/p_0 , para uma saturação relativa igual a 1.

Este comportamento explica-se por uma condensação capilar e pela formação de uma camada de espessura finita, na saturação [24].

A isotérmica do tipo VI é obtida através da adsorção do gás por um sólido não poroso de superfície quase uniforme, o que representa um caso muito raro entre os materiais mais comuns [22].

As isotérmicas dos tipos IV e V são característicos de sólidos mesoporosos e macroporosos, nos quais o processo de evaporação é diferente do processo de condensação. Quando a condensação se dá dentro dos poros, onde as forças de atracção são maiores devido à proximidade entre as moléculas, esta pode ocorrer a pressões menores do que em sólidos não porosos. A evaporação, porém, é dificultada pelo formato do poro [22].

1.3.3.1 Isotérmica de Brunauer – Emmett – Teller (B.E.T.)

Brunauer, Emmett e Teller partiram de equações simples apropriadas para o tipo I, e construíram, progressivamente, equações adicionais para os quatro tipos de adsorção seguintes [24].

O modelo de B.E.T. traduz a adsorção física de vapores e foi originalmente apresentada para descrever as isotérmicas do tipo II. Contudo, com valores apropriados dos parâmetros, pode representar os outros tipos de isotérmicas [22].

A sua dedução assenta nas seguintes hipóteses [22]:

- em cada camada, a velocidade de adsorção é igual à velocidade de dessorção;
- o calor de adsorção a partir da segunda camada é constante e igual ao calor da condensação;
- quando $p = p_0$, o vapor condensa como um líquido e o número de camadas adsorvidas é infinito.

A equação obtida é a seguinte

$$\frac{p}{n^a(p_0 - p)} = \frac{1}{n_m^a \times c} + \frac{c - 1}{n_m^a \times c} \times (p/p_0) \quad (1.2)$$

Em que:

n^a – quantidade de moléculas de gás adsorvida à pressão p (mol/g)

n_m^a – capacidade de monocamada (mol/g)

p_0 – pressão de saturação do adsorbato gasoso, à temperatura a que é efectuado o ensaio

c – constante relacionada exponencialmente com os calores de adsorção e de liquefacção do gás.

Os parâmetros da equação são:

- $c = \exp\left[\frac{E_L - E_I}{RT}\right]$ (1.3)
- n_m^a

Perante baixas pressões, $(p_0 - p) \approx p_0$, o modelo de B.E.T. reduz-se ao modelo Langmuir [22].

Quanto maior é o valor de c , mais a isotérmica se aproxima da forma de uma isotérmica do tipo II e mais rigoroso é o cálculo da área superficial específica. A zona de validade da equação de B.E.T. é restrita a uma parte da isotérmica, geralmente para valores de p/p_0 entre 0,05 e 0,3 [22].

1.3.3.2 Isotérmica de Langmuir

O tipo mais simples de adsorção, tipo I, ocorre quando a adsorção se restringe a uma única camada molecular. A adsorção em monocamada caracteriza-se pelo facto da quantidade adsorvida atingir um valor máximo a concentrações moderadas e permanecer constante com o aumento de concentração. Numa base teórica, Langmuir estabeleceu uma equação para esta isotérmica de adsorção, admitindo que, a qualquer pressão inferior à de saturação, a quantidade de gás adsorvido é proporcional à pressão parcial do gás e à fracção de superfície deixada por cobrir [24].

A isotérmica de Langmuir é representada pela equação [25]:

$$q = \frac{q_{m\acute{a}x} K_L c}{1 + K_L c} \quad (1.4)$$

onde:

q – quantidade de soluto adsorvido por unidade de adsorvente (mg/g);

c – concentração de equilíbrio do soluto em solução (mg/L);

$q_{m\acute{a}x}$ – parâmetro que representa a capacidade de adsorção na monocamada (mg/g);

K_L – parâmetro relacionado com a energia de adsorção e dependente da temperatura (L/mg).

1.3.3.2 Isotérmica de Freundlich

Na teoria de Freundlich, a quantidade adsorvida tende para infinito, correspondendo à adsorção em camadas múltiplas sobrepostas e ocorre em sólidos não porosos ou macroporosos, podendo atingir um limite quando ocorre o fenómeno de condensação capilar [25].

A isotérmica de Freundlich é uma relação empírica adequada para descrever a adsorção em superfícies heterogéneas e apresenta-se sob a forma [25]:

$$q = K_F c^n \quad (1.5)$$

em que K_F e n são constantes. O valor de n reflecte o grau de heterogeneidade da superfície ($n > 1$ quando a isotérmica é favorável e $n < 1$ quando a isotérmica é desfavorável) [24].

No presente trabalho foram preparados e testados materiais de carbono mesoporosos na adsorção de corantes têxteis. Efectuou-se a modificação e caracterização da química superficial destes materiais de forma a avaliar o efeito dos grupos funcionais oxigénio no seu desempenho na adsorção de corantes ácidos e básicos. A caracterização da química superficial foi efectuada pelo método de neutralização selectiva de Boehm e por dessorção a temperatura programada combinada com espectrometria de massa (TPD) e a caracterização textural através da determinação das isotérmicas de adsorção de azoto a 77K.

Os dados de equilíbrio de adsorção dos corantes no xerogel de carbono e no xerogel de carbono oxidado foram ajustados pelos modelos de Langmuir e de Freundlich.

2. Procedimento

2.1 Preparação do xerogel de carbono

O xerogel de carbono foi preparado por policondensação sol-gel do resorcinol com formaldeído. Para isso, dissolveu-se aproximadamente 19,8 g de resorcinol – ALDRICH, 99% de pureza – em 38 mL de água destilada, sob agitação magnética. Após dissolução, mediu-se o pH da solução e verificou-se que este era superior a 2. Adicionou-se carbonato de sódio, como catalisador básico, numa razão molar carbonato de sódio/resorcinol de 1:200, sob agitação magnética. Mediu-se novamente o pH da solução, o qual se encontrava superior a 6.

Adicionou-se 27 mL de formaldeído (MERK, min 37%, contendo 10% metanol) à solução de resorcinol, mediu-se o pH, e verificou-se que se mantinha superior a 6. A solução resultante esteve em agitação magnética durante 90 minutos.

Terminado esse período de tempo deu-se início ao processo de gelação e cura do gel, com a duração de 3 dias num banho de óleo a 358 K.

Ao fim dos 3 dias triturou-se o gel obtido e procedeu-se à sua secagem numa estufa, com aumento gradual de temperatura: 333 K, 353 K, 373 K, 393 K, em períodos de 24 horas e por fim a 423 K, durante 72 horas.

Após o processo de secagem carbonizou-se o gel sob uma corrente de azoto de 100 mL/min, num forno pirolítico vertical, com uma velocidade de aquecimento de 2 K/min. A programação de temperatura seguida na carbonização do xerogel foi a seguinte: 423 K durante 1 hora, 573 K durante 30 minutos, 673 K durante 30 minutos, 873 K durante 1 hora e 1073 K durante 6 horas.

O procedimento descrito foi seguido pela referência bibliográfica [11].

2.2 Oxidação do xerogel de carbono

A oxidação em fase líquida ou gasosa permite o aumento da concentração dos grupos de oxigénio à superfície do xerogel de carbono. No trabalho em estudo submeteu-se este material a uma oxidação em fase líquida com ácido nítrico.

Sabendo que por cada 2 g de xerogel é necessário 115 mL de solução de HNO_3 0,2 mol/L [12], colocou-se uma determinada massa de amostra num balão de fundo redondo em contacto com solução de HNO_3 0,2 mol/L, e oxidou-se durante 6 horas. De salientar que a solução de HNO_3 0,2 mol/L foi substituída ao fim de 3 h por solução nova de forma a garantir que o ácido mantinha a sua capacidade de oxidação. É importante referir que se efectuou

um primeiro teste para 2 g de xerogel de carbono de forma a verificar o seu comportamento durante a etapa de oxidação, tendo-se oxidado posteriormente uma massa total de xerogel de 25 g.

Durante a oxidação, o balão encontrava-se sempre em ebulição, mas tendo em atenção esta não ser violenta. Ao longo deste processo de oxidação controlou-se a temperatura, verificando-se que esta se manteve constante (aproximadamente 102 °C). Também se observou um fumo acastanhado a ser libertado através do condensador, sendo no início da oxidação mais intenso e quase não se verificando no final do processo de oxidação.

Após oxidação o xerogel de carbono foi lavado repetidamente com água destilada até pH neutro, e seco na estufa durante 24 horas.

2.3 Caracterização da química superficial

A caracterização da química superficial das amostras de xerogel após oxidação foi efectuada pelo método de neutralização selectiva de Boehm e por *dessorção a temperatura programada combinada* com espectrometria de massa (TPD).

No método da neutralização selectiva foi determinada unicamente a quantidade de grupos ácidos e de grupos básicos. Na determinação dos grupos ácidos utilizou-se 25,00 mL de solução NaOH 0,025 mol/L e colocou-se em contacto com 0,25 g de xerogel. Deixou-se em agitação durante 48 horas num agitador Certomat H, B. Braun Biotech International, do Laboratório de Tecnologia Química. De salientar que os matrizes devem estar bem selados para não ocorrer evaporação e carbonatação da solução. Após as 48 horas titularam-se tomas de 5,00 mL da solução NaOH com solução HCl 0,025 mol/L.

A caracterização dos grupos básicos foi em tudo semelhante ao procedimento anterior, sendo que, neste caso, colocou-se em contacto 0,25 g de xerogel com 25,00 mL de solução HCl 0,025 mol/L. Após 48 horas de agitação titularam-se tomas de 5,00 mL com NaOH 0,025 mol/L.

Os ensaios de *dessorção a temperatura programada* foram efectuados num equipamento Altamira Instruments AMI 200 ligado a um espectrómetro de massa Dycor Dymaxion, do Laboratório de Catálise e Materiais, FEUP. Introduziu-se uma amostra (100 mg) num reactor em forma de U inserido num forno eléctrico e purgou-se com uma corrente de hélio (25 cm³/min), durante 1 hora à temperatura ambiente. Posteriormente, aqueceu-se a amostra até 1100 °C a 5 °C/min na mesma atmosfera e monitorizaram-se as quantidades de CO e CO₂ libertadas utilizando o espectrómetro de massa.

2.4 Caracterização textural

A caracterização textural dos materiais preparados foi obtida através da determinação das isotérmicas de adsorção de azoto a 77 K, usando um equipamento automático da Quantachrome Instruments Nova 4200e do Laboratório de Catálise e Materiais, FEUP.

Antes da determinação da isotérmica de adsorção de azoto, desgaseificou-se a amostra de xerogel com aquecimento em vácuo à temperatura de 300 °C. Após a desgasificação, colocou-se a amostra num banho de N₂ líquido a 77 K. Foram admitidas quantidades sucessivas de azoto sobre a amostra e determinou-se volumetricamente a quantidade de azoto adsorvida no sólido. A área superficial específica foi determinada pelo método B.E.T.

Para a determinação do volume de microporos (V_{micro}) e da área superficial externa (S_{ext}), recorreu-se ao método-t, utilizando uma isotérmica de referência obtida para materiais de carbono.

2.5 Ensaios de Adsorção

Os ensaios de adsorção consistiram na determinação das cinéticas de adsorção e na determinação das isotérmicas de equilíbrio de adsorção.

Nos ensaios de adsorção foram utilizados os corantes têxteis acid black (corante ácido) e azul de metileno (corante básico). Foram efectuados ensaios de adsorção com o xerogel de carbono e com o xerogel de carbono oxidado. É importante referir que se efectuaram ensaios paralelos com um carvão activado, de forma a se poder comparar os resultados obtidos com o xerogel de carbono.

A concentração das soluções foi determinada por espectrofotometria de UV/VIS com um equipamento UV-visible recording spectrophotometer-UV-160, SHIMADZU, do Laboratório de Tecnologia, ISEP.

Numa primeira fase, determinou-se a gama de comprimento de onda correspondente a cada uma das soluções coradas utilizadas e posteriormente, as respectivas curvas de calibração, para posteriormente se poder proceder às medições das concentrações das soluções em estudo.

2.5.1 Determinação das cinéticas de adsorção

Nos ensaios de determinação das cinéticas de adsorção de acid black e de azul de metileno colocou-se 0,05 g de xerogel de carbono em contacto com 50,00 mL de solução corada de concentração 100 ppm. Deixou-se a amostra em agitação e efectuaram-se

leituras da concentração após 2 horas, 24 horas, 48 horas, e assim sucessivamente até se atingir o equilíbrio. A quantidade de amostra retirada para as referidas leituras correspondeu a um volume pequeno de solução, 500 μ L. De referir que os ensaios de adsorção foram efectuados a diferentes valores iniciais de pH da solução de corante: pH=3, pH entre 6 e 8 e pH=9. Efectuaram-se ensaios para uma gama de pH entre 6 e 8 uma vez que os primeiros ensaios decorrerem sem acerto de pH inicial das soluções de forma a observar o comportamento destas. O acerto de pH inicial das soluções foi efectuado com solução diluída de ácido clorídrico ou solução diluída de hidróxido de sódio.

Calculou-se a quantidade adsorvida através da equação 2.1:

$$q = \frac{(C_i - C_{\text{amostra}})}{m_{\text{amostra}}} \times V_{\text{solução}} \quad (\text{mg/g}) \quad (2.1)$$

onde C_i e C_{amostra} são a concentração inicial e concentração do corante depois de intervalos de tempo (mg/L), m_{amostra} é a massa de adsorvente (g) e $V_{\text{solução}}$ é o volume de solução (L).

2.5.2 Determinação das isotérmicas de equilíbrio de adsorção

As isotérmicas de equilíbrio de adsorção foram obtidas pela medição da concentração das soluções após adsorção a 25 °C. As concentrações iniciais das soluções foram 30, 100, 200 e 300 ppm e colocaram-se em contacto com diferentes massas de amostra: 0,05 g, 0,08 g e 0,10 g. Todas as amostras foram mantidas em agitação durante 48 horas, com uma velocidade de agitação de 100 rpm. Os valores iniciais de pH das soluções em estudo foram para pH entre 6 e 8 e pH=9, sendo que se efectuou o acerto dos valores iniciais de pH foi efectuada com soluções diluídas de ácido clorídrico ou de hidróxido de sódio.

Calculou-se a quantidade adsorvida de equilíbrio através da equação 2.2:

$$q = \frac{(C_i - C_e)}{m_{\text{amostra}}} \times V_{\text{solução}} \quad (\text{mg/g}) \quad (2.2)$$

onde C_i e C_e são a concentração inicial e concentração de equilíbrio (mg/L), m_{amostra} é a massa de adsorvente (g) e $V_{\text{solução}}$ é o volume de solução (L)

3. Resultados

3.1 Preparação do xerogel de carbono

Os resultados a seguir apresentados referem-se aos valores obtidos para a preparação do xerogel de carbono.

Inicialmente, prepararam-se 4 amostras de xerogel de carbono tendo sempre em consideração a razão molar entre o resorcinol e o catalisador básico, carbonato de sódio.

Tabela 3.1 – Valores resultantes da pesagem do xerogel de carbono e do catalisador básico.

Amostra Xerogel	massa (g)	
	resorcinol	catalisador
1	19,8218	0,1162
2	19,8295	0,1122
3	19,8474	0,1121
4	19,8268	0,1130

A tabela 3.1 refere-se aos valores pesados de massa de resorcinol e de carbonato de sódio. A razão molar entre estes dois reagentes foi de 1:200, catalisador:resorcinol. O catalisador foi adicionado, após a dissolução do resorcinol em água.

No processo de polimerização, respeitante à adição de formaldeído à solução de resorcinol, foi fundamental controlar o pH da solução, uma vez que este influencia as suas propriedades, principalmente ao nível da textura do xerogel. Assim, o pH da solução final deve-se encontrar superior a 6,2.

Tabela 3.2 – Valores de pH das soluções.

Xerogel	pH		
	R + H ₂ O	Solução R + Catalisador	R + F
1	3,82	6,69	6,76
2	3,18	6,79	6,71
3	4,25	6,92	6,91
4	3,95	6,73	6,68

A tabela 3.2 indica os valores de pH da solução de resorcinol (R) em água, da solução de resorcinol com o catalisador e da solução de resorcinol após a adição de formaldeído (F). É possível verificar que após a adição de catalisador à solução de resorcinol o pH desta aumentou, não sendo por isso necessário o acerto do pH com solução de NaOH 5 mol/L.

Com a adição de formaldeído à solução de resorcinol, o pH teve uma ligeira variação, não alterando significativamente os resultados esperados para os valores deste parâmetro químico, uma vez que a solução final (resorcinol – formaldeído) devia apresentar um pH superior a 6,2.

Concluída a polimerização, deu-se início ao processo de gelação e cura do xerogel de carbono, num banho de óleo a 358 K, durante 3 dias. Terminado este período de tempo obteve-se um polímero com aspecto vítreo e avermelhado.

A secagem do xerogel é o passo mais importante, acabando por definir o tamanho dos poros do material activado. Um procedimento de secagem eficiente tem a ver com o facto de prevenir o colapso da rede 3D necessária para a obtenção de materiais de carbono mesoporosos. Esta etapa teve a duração de sete dias, com aumentos de temperatura de 333 K a 423 K.

Depois deste período de secagem, o xerogel foi carbonizado em atmosfera de azoto, iniciando-se assim o processo de pirólise. O aquecimento sob atmosfera inerte pode ser usado para remover selectivamente alguns grupos indesejados. Esta etapa tem como principal objectivo transformar o gel orgânico numa estrutura de carbono relativamente pura por remoção de grupos oxigénio e de hidrogénio, a elevadas temperaturas.

No processo de pirólise verificou-se que as quatro amostras apresentam rendimentos muito próximos, concluindo-se assim que esta etapa foi efectuada de uma forma uniforme. O rendimento, das quatro amostras de xerogel preparadas, encontra-se aproximadamente igual a 50%. Todos os cálculos referentes ao rendimento da pirólise encontram-se no anexo A.

Terminada a etapa da pirólise, misturaram-se uniformemente todas as amostras preparadas. Em seguida, efectuou-se uma oxidação directa de uma parte da amostra final, de forma a obter materiais de carbono ricos em grupos funcionais oxigénio. De forma a se realizar um teste prévio fez-se um primeiro ensaio com 2 g de xerogel, depois oxidaram-se aproximadamente 25 g de xerogel, tendo-se misturado tudo no final de cada ensaio.

No final deste procedimento obtiveram-se duas amostras: amostra oxidada e amostra não oxidada.

3.2 Caracterização do xerogel de carbono

O xerogel de carbono obtido foi caracterizado quanto à química superficial e à textura. A seguir são apresentados todos os resultados obtidos referentes a estes dois processos.

3.2.1 Caracterização química

A caracterização química foi efectuada através do método de neutralização selectiva de Boehm e por dessorção a temperatura programada (TPD). O método de neutralização selectiva de Boehm permite estimar a concentração dos grupos ácidos e básicos existentes à superfície do xerogel de carbono.

Efectuaram-se ensaios para as 2 g iniciais de xerogel oxidado, posteriormente misturou-se esta amostra com os restantes 25 g de xerogel oxidados e fez-se a determinação dos grupos ácidos e básicos para esta mistura.

Nas tabelas seguintes é possível verificar o número de acidez e de basicidade do xerogel de carbono após oxidação. No anexo B são apresentados todos os dados e cálculos obtidos através do método de neutralização selectiva de Boehm.

Tabela 3.3 – Número de acidez total do xerogel de carbono oxidado.

Amostra	Acidez total média ($\mu\text{mol/g}$)
Xerogel inicialmente oxidado ¹	1616
Mistura xerogel ²	1622

A tabela 3.3 apresenta os valores obtidos na determinação do número de acidez do xerogel de carbono, após a etapa de oxidação. É possível verificar que o número de acidez na superfície do xerogel de carbono é elevado, concluindo-se assim que o material de carbono oxidado tem presente grupos ácidos na sua superfície. Através da análise da tabela 3.3 observa-se a proximidade dos valores de acidez total média obtidos para as amostras retiradas das 2 g iniciais de xerogel de carbono oxidado, em relação com a amostra retirada da mistura das 2 g iniciais com as restantes 25 g oxidadas.

¹ Amostra retirada das 2 g iniciais oxidadas.

² Amostra retirada da mistura das 2 g com 25 g de xerogel oxidadas para a determinação de acidez.

Tabela 3.4 - Número de basicidade total do xerogel de carbono oxidado.

Amostra	Basicidade total média ($\mu\text{mol/g}$)
Xerogel inicialmente oxidado ³	41
Mistura xerogel ⁴	63

Na tabela 3.4 apresenta-se o número de basicidade do xerogel de carbono oxidado. Como seria de esperar, os grupos básicos à superfície do xerogel são muito inferiores comparados com os grupos ácidos, o que significa que houve um aumento considerável de acidez à superfície do xerogel de carbono. A diferença observada nos valores de basicidade total média obtidos pode estar relacionada com a amostragem utilizada nos ensaios não ter sido significativa, uma vez que a quantidade de mistura oxidada para análise é elevada e a amostragem utilizada no método de neutralização é pequeno.

Realizaram-se ensaios por dessorção a temperatura programada (TPD) com o objectivo de analisar os grupos funcionais oxigénio, pela decomposição térmica em CO e CO₂ para amostras de xerogel de carbono oxidado e não oxidado.

As figuras a seguir apresentadas mostram os espectros obtidos de dessorção de CO₂ e de CO. Nas amostras estudadas, um aumento na quantidade de grupos oxigénio à superfície do xerogel de carbono é evidenciado pelo aumento dos picos de CO e CO₂.

³ Amostra retirada das 2 g iniciais oxidadas

⁴ Amostra retirada da mistura das 2 g com 25 g de xerogel oxidadas para a determinação da basicidade.

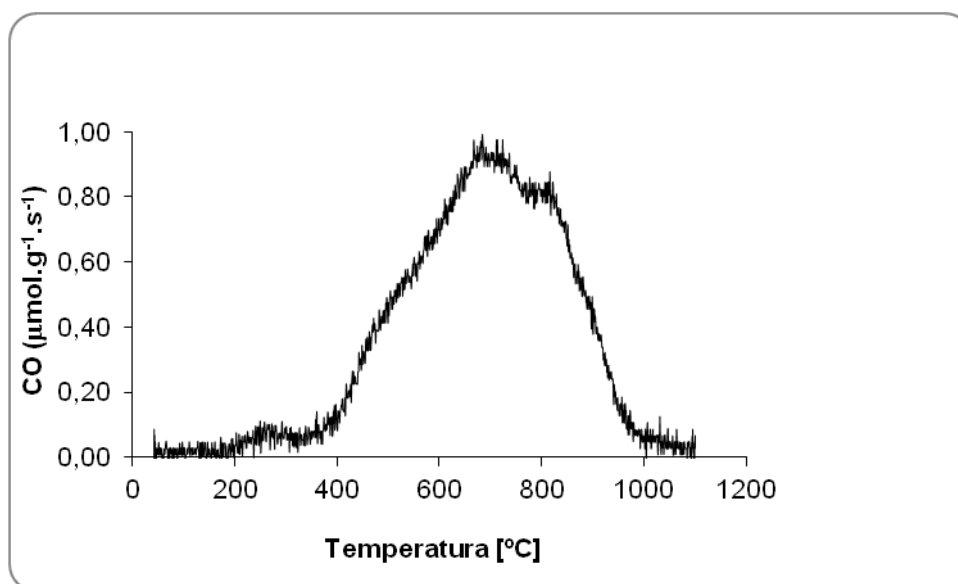


Figura 3.1 – Espectro de CO obtido por TPD para amostra de xerogel oxidado.

Na figura 3.1 é possível verificar a presença de dois picos de CO, o primeiro pico situa-se aproximadamente a 683 °C (956 K) resultante da decomposição de grupos fenólicos e o segundo pico localiza-se por volta dos 800 °C (1073 K) e é devido à decomposição dos grupos carbonilos e quinonas.

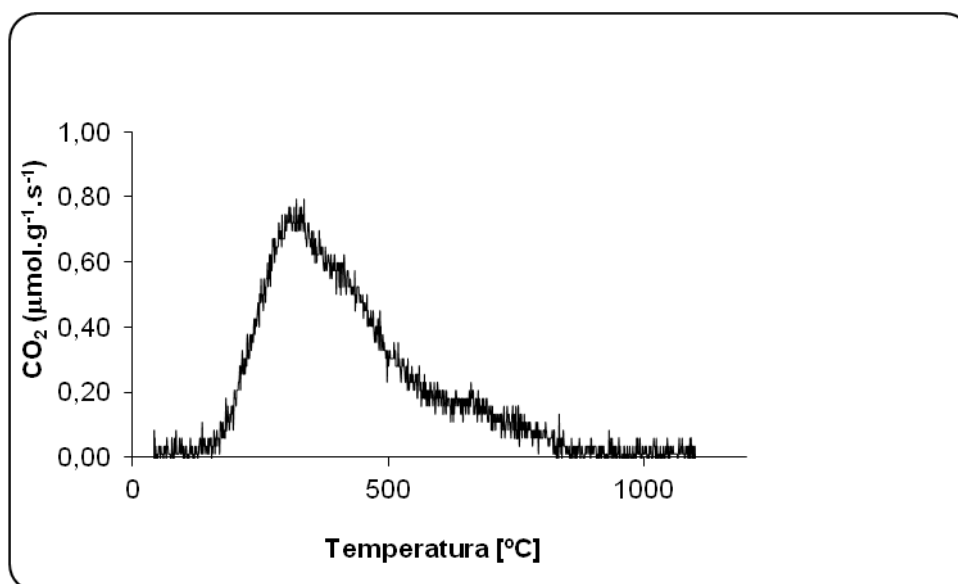


Figura 3.2 – Espectro de CO₂ obtido por TPD para amostra de xerogel oxidado.

O primeiro pico de CO₂ pode ser atribuído sem dúvida à decomposição de grupos ácidos carboxílicos, como se pode confirmar pelo valor da temperatura para este pico no espectro da figura 3.1, enquanto a alta temperatura (aproximadamente 660 °C) um outro pico é visível resultante da decomposição de grupos anidridos carboxílicos e lactonas.

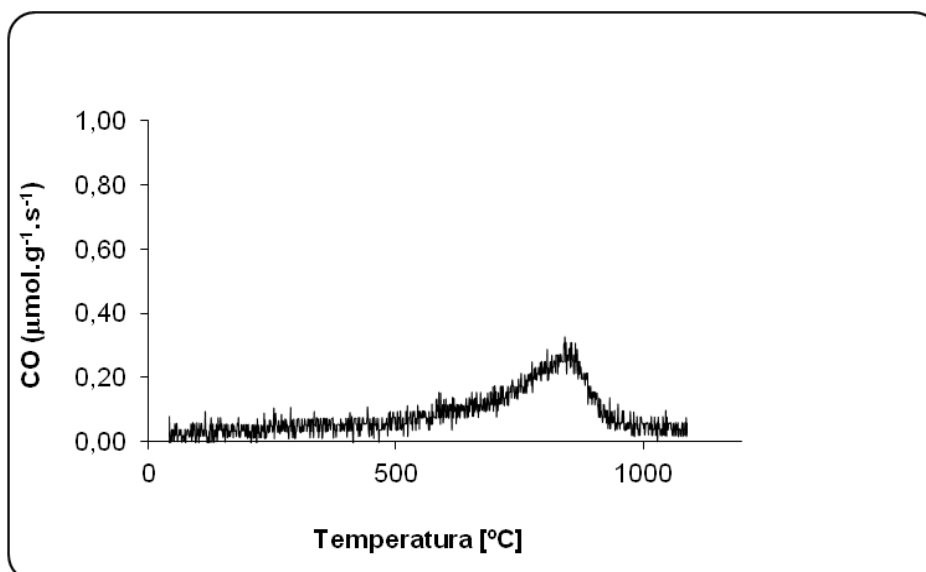


Figura 3.3 – Espectro de CO obtido por TPD para amostra de xerogel de carbono não oxidado.

Através da análise do espectro da figura 3.3 conclui-se a existência de um pico a 840 $^{\circ}\text{C}$ (1100 K) que resulta da decomposição de grupos carbonilo e quinonas, no entanto é possível verificar, em comparação com a figura 3.1, que o xerogel de carbono oxidado apresenta maior quantidade de CO.

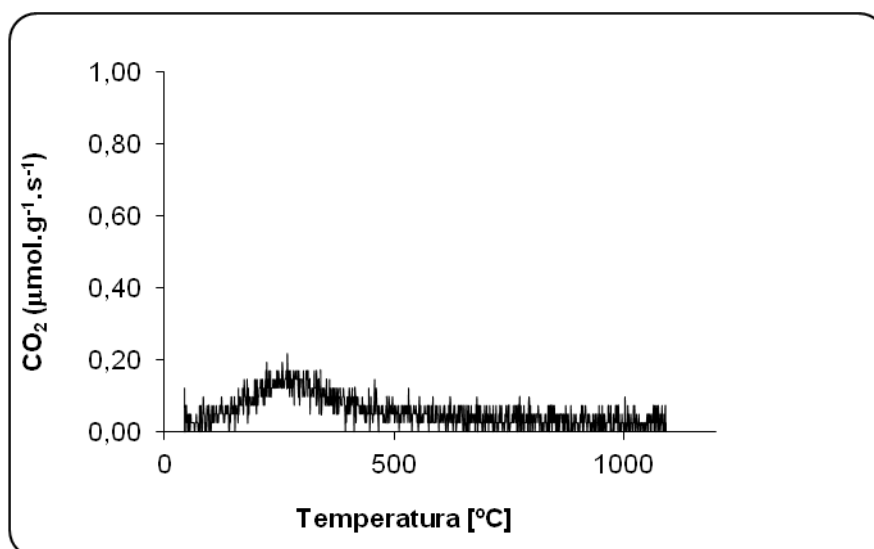


Figura 3.4 – Espectro de CO₂ obtido por TPD para amostra de xerogel de carbono não oxidado.

Na figura 3.4 observa-se um pico de CO_2 , por volta dos $270\text{ }^\circ\text{C}$ (588 K), resultante da decomposição dos ácidos carboxílicos. Como no caso anterior, conclui-se que a quantidade de CO_2 é superior para o xerogel de carbono oxidado.

Comparando os espectros das figuras anteriores, obtidos por TPD, é possível concluir que o tratamento com HNO_3 fornece uma grande quantidade de grupos oxigénio à superfície do xerogel de carbono.

Os espectros de CO_2 analisados comprovam a existência de grandes quantidades de grupos ácidos carboxílicos introduzidos pelo tratamento com HNO_3 . Conclui-se que a evolução do pico de CO_2 para o xerogel de carbono oxidado em fase líquida aumenta a temperaturas baixas, como se verifica em resultados obtidos por outros autores [13].

O pico de CO denota a sua evolução para altas temperaturas, aproximadamente entre os 900 e 1100 K .

3.2.2 Caracterização Textural

A caracterização textural do xerogel de carbono foi determinada através das isotérmicas de adsorção de N_2 a 77 K . As propriedades texturais do xerogel de carbono encontram-se na tabela 3.5, enquanto as isotérmicas de adsorção de azoto apresentam-se na figura 3.5. As respectivas determinações foram efectuadas para amostras antes e após oxidação química. Todos os dados obtidos podem ser consultados no anexo C.

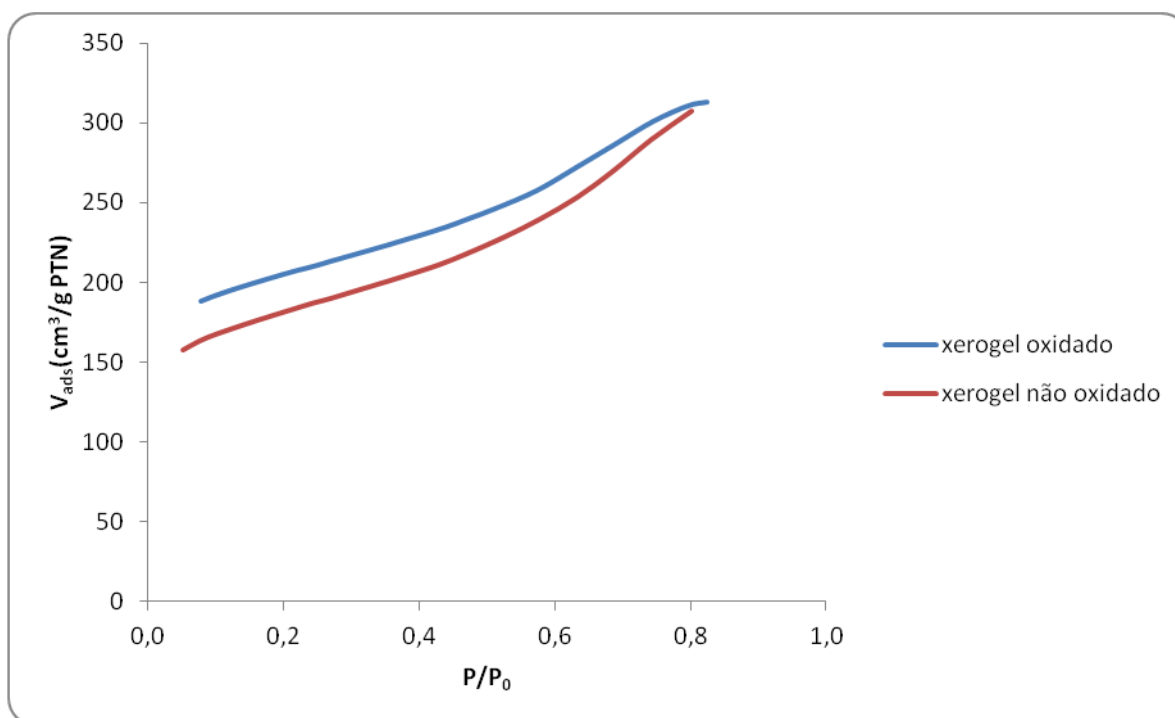


Figura 3.5 – Isotérmicas de adsorção de N_2 a 77 K, para amostras de xerogel antes e após o tratamento de oxidação.

As isotérmicas de adsorção obtidas quer para a amostra de xerogel oxidado quer para a de xerogel não oxidado assemelham-se a isotérmicas do tipo IV modificada, estas isotérmicas são características de sólidos com microporos, mesoporosos e macroporosos.

As isotérmicas de adsorção da figura 3.5 têm um comportamento inicial crescente e à medida que p/p_0 se aproxima de 1 assumem um valor finito máximo, ambas por volta dos $300 \text{ cm}^3/\text{g PTN}$. Este valor máximo corresponde a uma condensação capilar, ou seja, ao enchimento completo dos poros com adsorvido no estado líquido.

O comportamento das isotérmicas mostradas na figura 3.5 pode estar relacionado com o valor de pH na fase de polimerização do xerogel de carbono. Os valores de pH usuais situam-se entre 5,4 e 7,6 e regra geral, a área superficial do xerogel de carbono de RF pouco depende do pH da solução inicial para valores ácidos, no entanto para pH superior a 7, esta área diminui significativamente. Como se verifica na tabela 3.2, os valores de pH de xerogel de carbono encontram-se à volta de 7, originando por isso áreas superficiais menores, levando a volumes de adsorção inferiores.

Outra razão para as áreas superficiais e volume de microporos apresentarem valores menores diz respeito à densidade dos reagentes. Um aumento desta na solução inicial provoca uma diminuição na área superficial do xerogel de carbono e ainda uma redução do volume total de poros, o que corresponde ao observado na tabela 3.5.

O aumento da temperatura na etapa de pirólise provoca uma redução no conteúdo de oxigénio, originando assim uma redução da área superficial e do volume de poros dos xerogéis de carbono.

Através da figura 3.5 e dos resultados apresentados na tabela 3.5 conclui-se que o tratamento de oxidação em fase líquida teve impacto na textura do xerogel de carbono, onde também é possível verificar que o xerogel oxidado obteve maior volume de adsorção. Estes resultados estão de acordo com o que era esperado, uma vez que a oxidação em fase líquida altera a textura do xerogel de carbono, como se verifica nos resultados obtidos por outros autores [12].

Tabela 3.5 – Propriedades texturais do xerogel de carbono oxidado e não oxidado.

Amostra	S_{BET} (m^2/g)	V_{micro} (cm^3/g)	S_{Ext} (m^2/g)	$S_{\text{Ext}}/S_{\text{BET}}$
XO	714	0,20	276	0,39
XNO	653	0,16	285	0,44
CA	803	0,35	57	0,07

Pela análise das isotérmicas de adsorção de N_2 a 77 K, determinou-se a área superficial específica por aplicação do método BET na gama de pressões relativas de 0,05 a 0,25 (S_{BET}). Para pressões relativas elevadas, por aplicação do método t, determinaram-se o volume de microporos (V_{micro}) e a área superficial externa (S_{ext}). Na tabela 3.5 são apresentadas os resultados obtidos para as propriedades texturais dos adsorventes usados.

Através da análise da tabela 3.5 verifica-se que o xerogel de carbono oxidado tem uma área específica superior ao xerogel de carbono não oxidado, no entanto ambos se encontram dentro dos valores de referência para este tipo de material, 400 – 1100 m^2/g .

Com a tabela 3.5 conclui-se que a área superficial específica e o volume de microporos aumentam com o tratamento de oxidação. Este comportamento era esperado, pois a activação dos materiais de carbono é normalmente acompanhada pela alteração das propriedades físicas e da natureza química da superfície. Contudo, a área superficial externa é inferior para o xerogel de carbono que sofreu oxidação. Isto pode ser devido à presença de numerosos grupos oxigénio na superfície do xerogel de carbono, que pode bloquear parcialmente o acesso das moléculas de N_2 . Outra explicação possível tem a ver com o colapso das paredes dos poros de maiores dimensões. O que está de acordo também com resultados obtidos por outros autores [8,13].

Como seria esperado, verifica-se que a razão $S_{\text{Ext}}/S_{\text{BET}}$ é superior para o xerogel de carbono em comparação com o carvão activado. Para este último material é de fácil

observação que é um material basicamente microporoso, como se pode comprovar através da tabela 3.5.

Na fase inicial de preparação do xerogel de carbono os factores que determinam as características finais deste são a concentração do catalisador, o pH do gel e a concentração de sólidos na reacção sol. A densidade dos reagentes e os controladores de pH são também considerados factores determinantes.

Na tabela 3.5 observa-se que a diferença de valores obtidos para o xerogel de carbono não oxidado é muito significativa em relação com o xerogel de carbono não oxidado.

3.3 Adsorção de corantes

3.3.1 Cinéticas de Adsorção

Foram determinadas as cinéticas de adsorção de soluções de corantes com carácter ácido e básico, acid black e azul de metileno, respectivamente. Os ensaios foram realizados a 25 °C e com soluções de concentração inicial igual a 100 ppm. Foram usados como adsorventes o xerogel de carbono oxidado, o xerogel de carbono não oxidado e carvão activado. O pH foi um factor importante nestas determinações, tendo-se efectuado ensaios para pH entre 6 e 8, pH 3 e pH 9.

Nas figuras 3.6 a 3.8 apresentam-se as cinéticas de adsorção de Acid Black no xerogel de carbono, no xerogel de carbono oxidado e no carvão activado. No anexo D, é possível consultar os dados obtidos nos ensaios realizados.

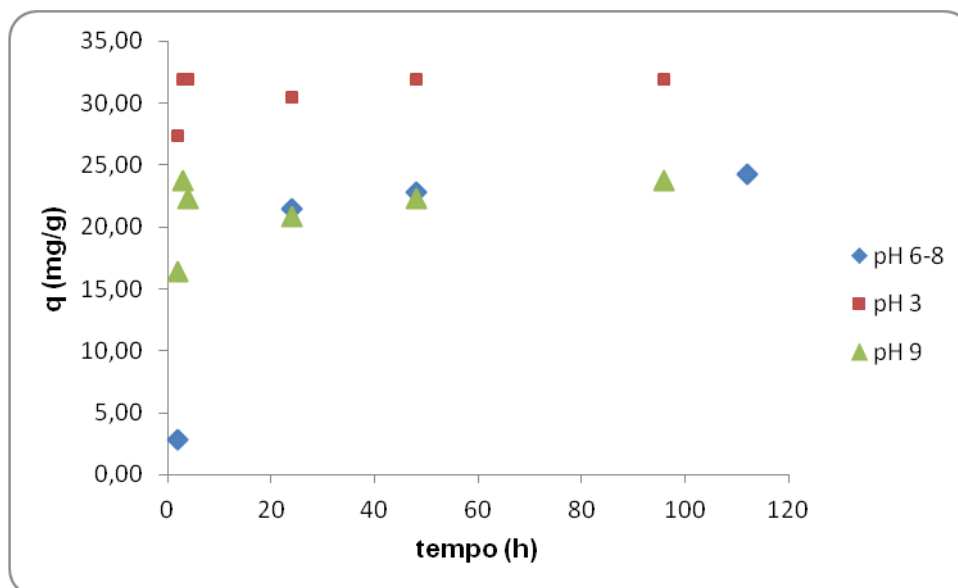


Figura 3.6 – Cinéticas de adsorção de Acid Black (concentração solução igual a 100 ppm) no xerogel de carbono oxidado para diferentes valores de pH inicial de solução.

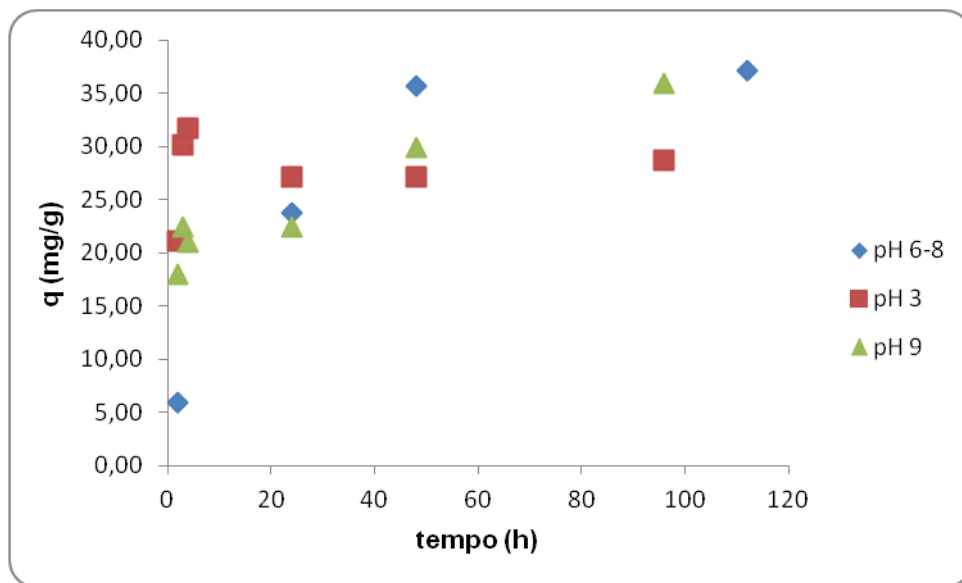


Figura 3.7 – Cinéticas de adsorção de Acid Black (concentração solução igual a 100 ppm) no xerogel de carbono não oxidado para diferentes valores de pH inicial de solução.

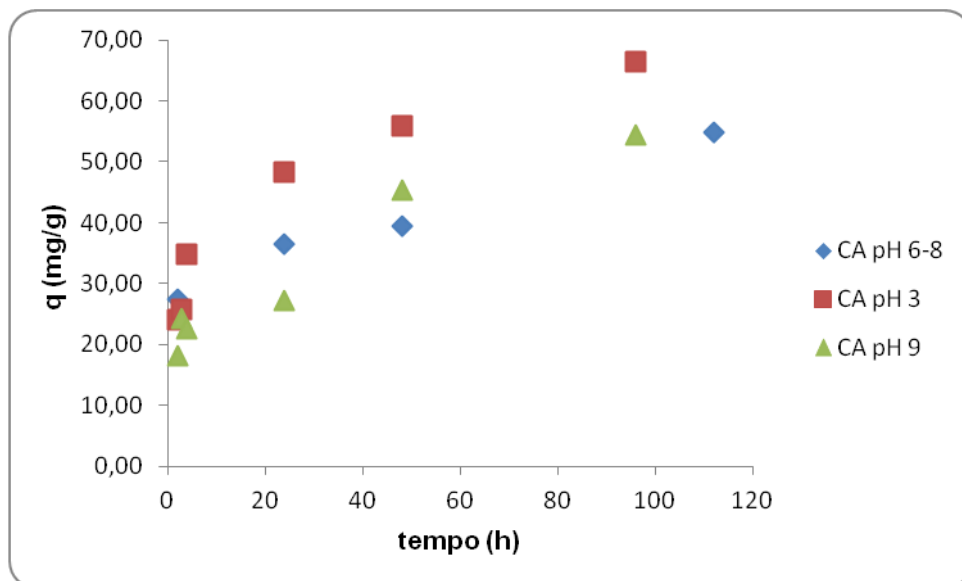


Figura 3.8 – Cinéticas de adsorção de Acid Black (concentração solução igual a 100 ppm) no carvão activado para diferentes valores de pH inicial de solução.

Através da análise das figuras 3.6 e 3.7 é possível verificar que o comportamento das curvas é semelhante para as amostras de xerogel de carbono a pH 3 e 9. O xerogel de carbono a pH entre 6 e 8 apresenta uma cinética mais lenta. No entanto, observa-se facilmente que a quantidade adsorvida se mantém constante para tempos de adsorção superiores a 4 horas nas amostras de xerogel oxidado, excepto para o material com valores de pH entre 6 e 8. Este facto está relacionado com os resultados obtidos da área superficial

específica e do volume de microporos, tabela 3.5. O xerogel de carbono oxidado apresenta valores superiores da área superficial específica e do volume de microporos, proporcionando por isso uma melhor adsorção para os corantes. Em conjugação com a área superficial específica, a presença de grupos funcionais oxigénio facilitam a adsorção dos corantes, como se verifica em resultados obtidos por outros autores [1,8].

As figuras 3.6 e 3.7 mostram que as curvas de adsorção atingem o equilíbrio passado aproximadamente 48 horas do início do processo de adsorção. Esse tempo de equilíbrio será considerado para os ensaios de determinação das isotérmicas de adsorção de equilíbrio, para todos os adsorventes. Embora para o carvão activado este tempo não se verifique, então as 48 horas são consideradas um tempo por defeito. Através das figuras 3.6 e 3.7 é possível concluir que a capacidade de adsorção do acid black é máxima para valores de pH mais ácidos. A quantidade adsorvida máxima do xerogel de carbono oxidado e do xerogel de carbono não oxidado verifica-se a pH 3 e a pH entre 6 e 8, respectivamente. De acordo com esta verificação está o carvão activado onde a quantidade adsorvida máxima se observa a pH 3. Esta conclusão vai ao encontro de dados obtidos por outros autores [7].

Ao contrário do xerogel de carbono e para o mesmo tempo de contacto entre as amostras e as soluções, o carvão activado não apresenta uma quantidade adsorvida constante, como se pode ver na figura 3.8. A explicação para este comportamento tem como base a textura e a química superficial das amostras. O facto do carvão activado ter uma área superficial específica e um volume de microporos superior, leva a uma maior capacidade de adsorção a tempos de adsorção superiores. Para o carvão activado só 7% da área superficial específica é que corresponde a poros de maiores dimensões enquanto para o xerogel de carbono oxidado e não oxidado a fracção de área superficial específica relativa a poros de maiores dimensões é superior. A pouca variedade de grupos funcionais oxigénio na superfície do carvão activado diminui, também, a eficiência do processo de adsorção. Concluindo-se que o xerogel de carbono é melhor adsorvente dado apresentar cinéticas de adsorção mais favoráveis, como se verifica pelas figuras 3.6 e 3.7 a valores de pH 3 e 9.

Nas figuras 3.9 a 3.11 apresentam-se as cinéticas de adsorção de azul de metileno. Todos os dados obtidos para os ensaios das soluções coradas podem ser consultados no anexo D.

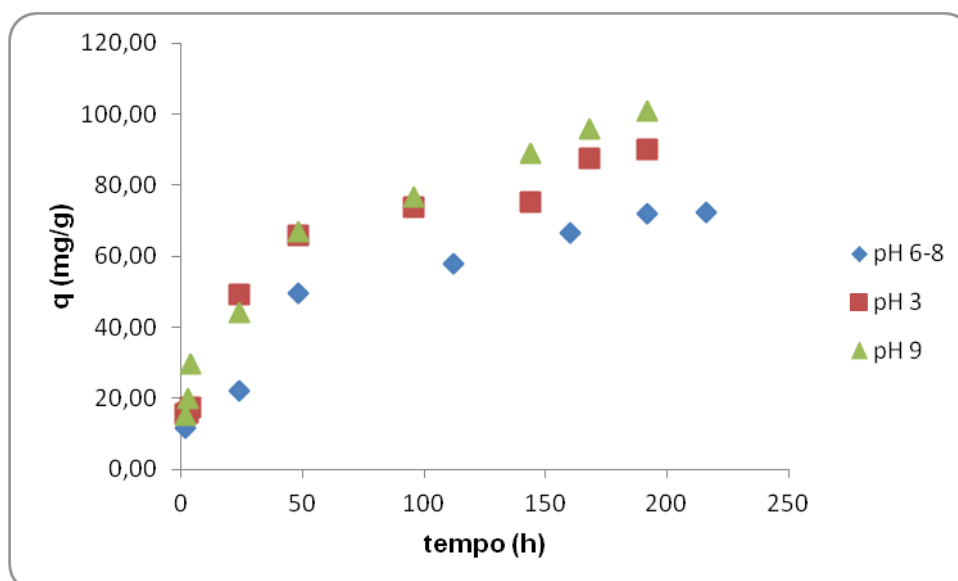


Figura 3.9 – Cinéticas de adsorção de azul de metileno (concentração solução igual a 100 ppm) no xerogel de carbono oxidado para diferentes valores de pH inicial de solução.

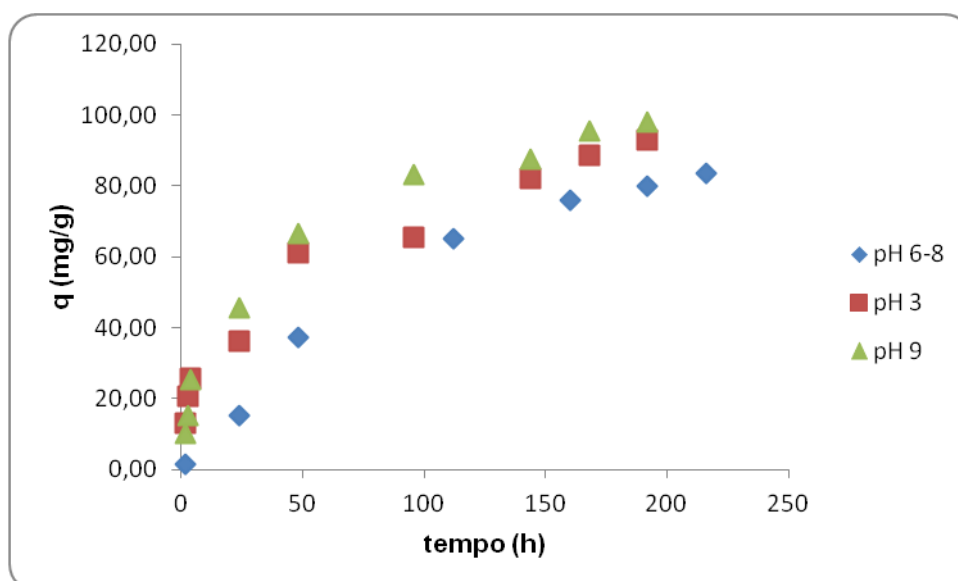


Figura 3.10 – Cinéticas de adsorção de azul de metileno (concentração solução igual a 100 ppm) no xerogel de carbono não oxidado para diferentes valores de pH inicial de solução.

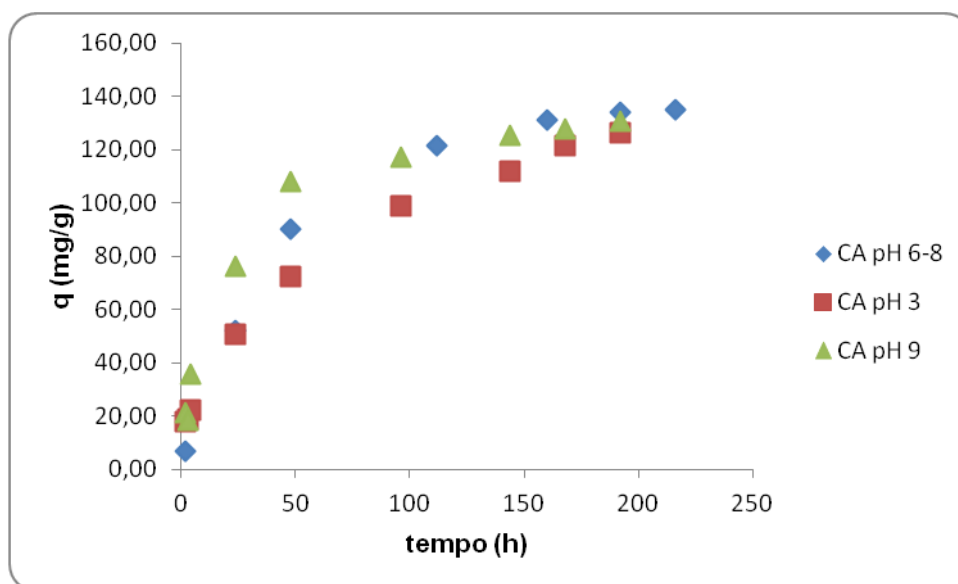


Figura 3.11– Cinéticas de adsorção de azul de metileno (concentração solução igual a 100 ppm) no carvão activado para diferentes valores de pH inicial de solução.

Comparativamente com os ensaios de adsorção de acid black, todos os adsorventes apresentam uma maior capacidade de adsorção para o corante azul de metileno, este facto está relacionado com a dimensão da molécula deste corante. As curvas de adsorção do azul de metileno que melhor apresentam a quantidade adsorvida constante atingido um determinado tempo de adsorção, são as curvas obtidas para o xerogel de carbono oxidado, como se pode observar nas figuras 3.9 e 3.10. Como explicado já anteriormente, isto está relacionado com as propriedades texturais e químicas do xerogel de carbono oxidado. A área superficial específica maior, o volume de microporos superior e a existência em maior número de grupos funcionais oxigénio, são então a justificação para o xerogel de carbono oxidado apresentar melhores resultados obtidos, como se comprova em resultados obtidos por outros autores [1,8].

Através da figura 3.9 e 3.10 é possível concluir que a capacidade de adsorção do azul de metileno mostra o seu máximo para valores de pH próximo do carácter básico. Para as amostras em estudo a quantidade adsorvida máxima verificou-se para pH 9. Esta conclusão vai ao encontro de dados obtidos por outros autores [9].

Na figura 3.11 verifica-se que ao contrário do sucedido para o corante Acid Black, o carvão activado em contacto com o azul de metileno apresenta um comportamento semelhante às amostras de xerogel. No entanto o máximo de quantidade adsorvida observa-se para pH entre 6 e 8. Mais uma vez, a explicação para os ensaios com o corante Acid Black tornam-se viáveis também neste caso. O facto do carvão activado ter uma área superficial específica e um volume de microporos superior, leva a tempos de adsorção

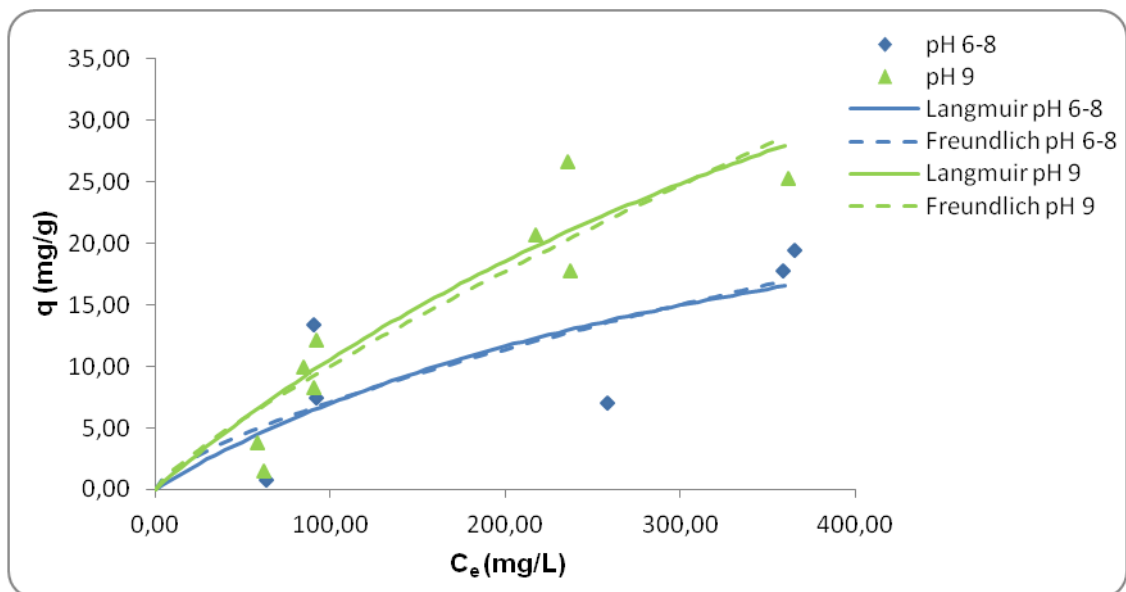
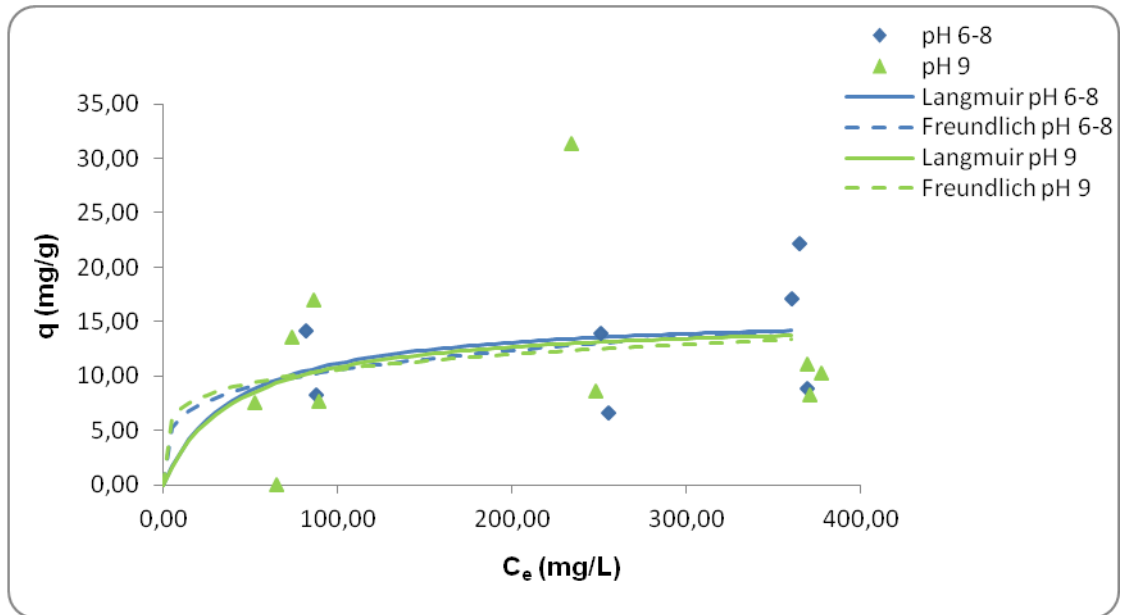
superiores. A pouca variedade de grupos funcionais oxigênio na superfície do carvão ativado diminui, também, a eficiência do processo de adsorção

3.3.2 Isotérmicas de adsorção de equilíbrio

Dos resultados cinéticos anteriores foi possível considerar o tempo de equilíbrio para todos os adsorventes igual a 48 horas. Os dados experimentais dos ensaios cinéticos, obtidos para tempo de contacto igual a 48 horas, foram utilizados nos traçados de isotérmicas de adsorção. A estes dados foram adicionados pontos experimentais com concentrações iniciais na ordem dos 30 mg/L, 200 mg/L e 300 mg/L. Os ensaios foram efectuados a 25 °C.

As isotérmicas de equilíbrio descrevem a forma como adsorvente e o soluto a adsorver interagem. A modelação de dados de adsorção experimentais por modelos de adsorção ajudam a compreender e explicar o mecanismo do processo de adsorção. Os modelos de Langmuir e Freundlich foram utilizados para ajustar os resultados obtidos experimentalmente para as isotérmicas de adsorção dos corantes acid black e azul de metileno nos três adsorventes testados. Os ajustes dos modelos foram efectuados com a ferramenta “solver” do Excel, por minimização do somatório do quadrado dos resíduos. As tabelas 3.6 e 3.7 mostram os valores obtidos para os parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich para os corantes acid black e azul de metileno.

Nas figuras 3.12 a 3.14 são apresentados os dados experimentais e os ajustes dos modelos das isotérmicas de adsorção para as soluções de corante Acid Black. Os dados obtidos das isotérmicas de adsorção estão presentes no anexo E.



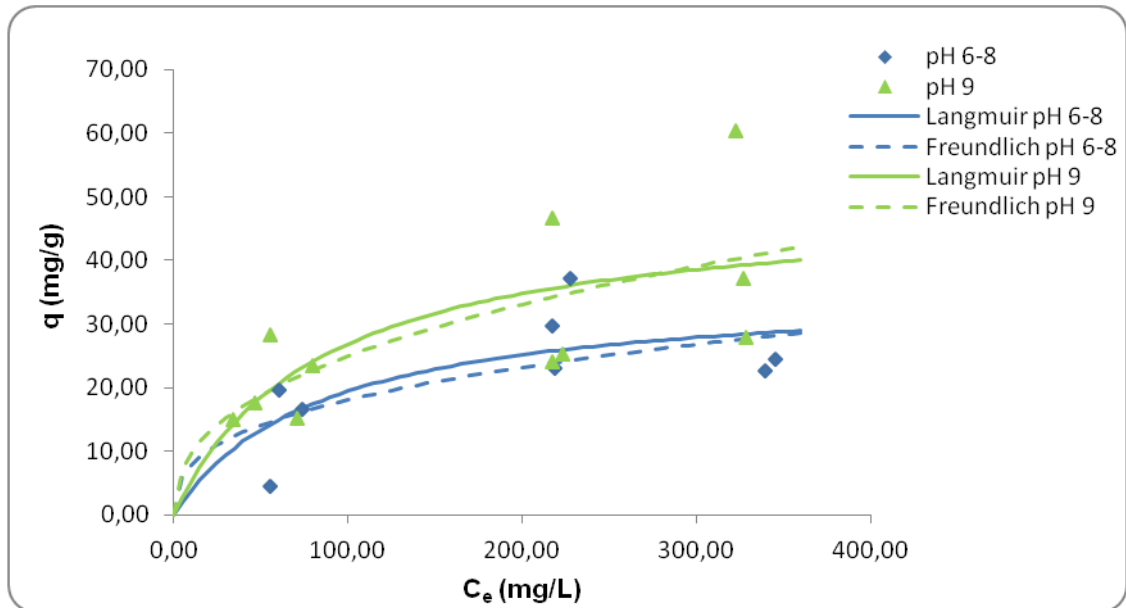


Figura 3.14 – Comparação dos resultados experimentais das isotérmicas de adsorção de acid black no carvão activado com os modelos de Langmuir e de Freundlich.

Tabela 3.6 – Resultados dos ajustes dos modelos de Langmuir e Freundlich para a adsorção de acid black no xerogel de carbono oxidado, no xerogel de carbono não oxidado e no carvão activado.

Amostra	pH	Isotérmica Langmuir		Isotérmica Freundlich	
		$q_{\text{máx}}$ (mg/g)	K_L (L/mg)	n	K_F (L/mg)
XO	6-8	15,80	0,024	0,23	3,65
XNO		34,90	0,003	0,68	0,31
CA		35,65	0,012	0,36	3,44
XO	9	15,30	0,024	0,18	4,62
XNO		76,54	0,002	0,82	0,23
CA		49,28	0,012	0,41	3,77

Analisando a figura 3.12 e tabela 3.6 é possível concluir que a amostra de xerogel de carbono oxidado apresenta igual quantidade de soluto adsorvido para um valor de pH inicial de solução de corante entre 6 e 8 e pH 9. Já para o xerogel de carbono não oxidado a isotérmica que revela melhor adsorção é a obtida a pH inicial de 9, como se pode observar na figura 3.13. A justificação para que em soluções com carácter ácido o xerogel de carbono oxidado apresente melhores resultados, pode-se prender com o facto de este tipo de xerogel possuir mais grupos ácidos à superfície que o xerogel de carbono não oxidado. Na figura 3.14 verifica-se que o carvão activado adsorve uma maior quantidade de soluto a pH 9.

Através da análise das figuras 3.12 a 3.14 verifica-se que, apesar da elevada dispersão dos dados experimentais, os modelos testados descrevem de forma razoável os dados experimentais. É possível observar um melhor ajuste para o xerogel de carbono não oxidado, baseado no somatório do quadrado dos resíduos, R^2 , apresentados no anexo E. Analisando a tabela 3.6 pode-se verificar, relativamente com o modelo Freundlich, os valores baixos de K_F indicam que o corante possui uma elevada capacidade de adsorção e os valores de n_F abaixo de 1 revelam uma adsorção favorável dos corantes nos adsorventes, como se verifica em resultados obtidos por outros autores [6].

Nas figuras 3.15 a 3.17 são apresentadas as isotérmicas de adsorção para as soluções azul de metileno. Os dados obtidos das isotérmicas de adsorção estão presentes no anexo E.

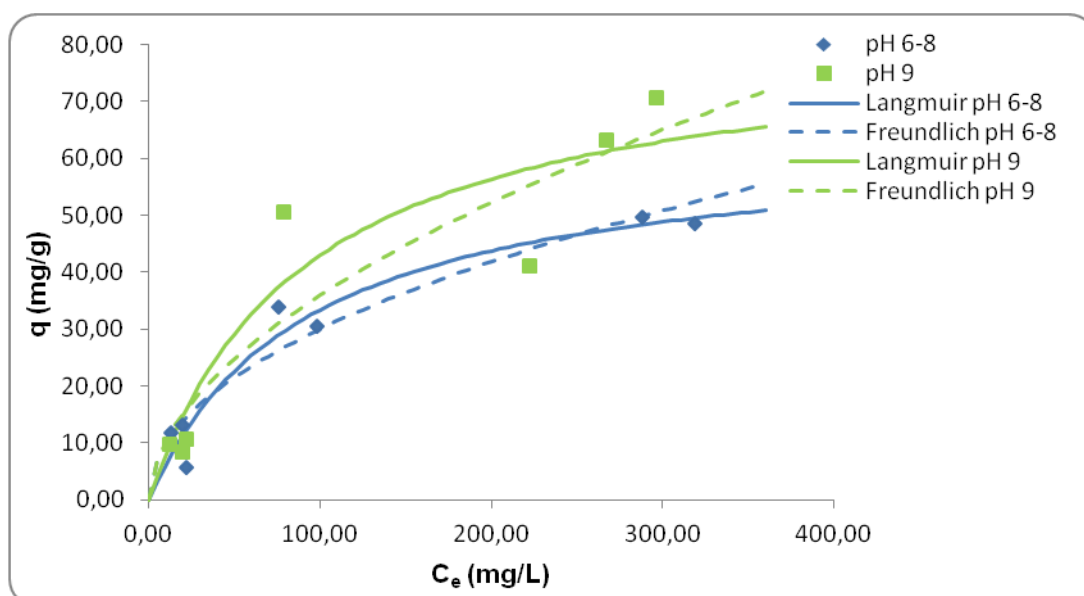


Figura 3.15 – Comparação dos resultados experimentais das isotérmicas de adsorção de azul de metileno no xerogel de carbono oxidado com os modelos de Langmuir e de Freundlich.

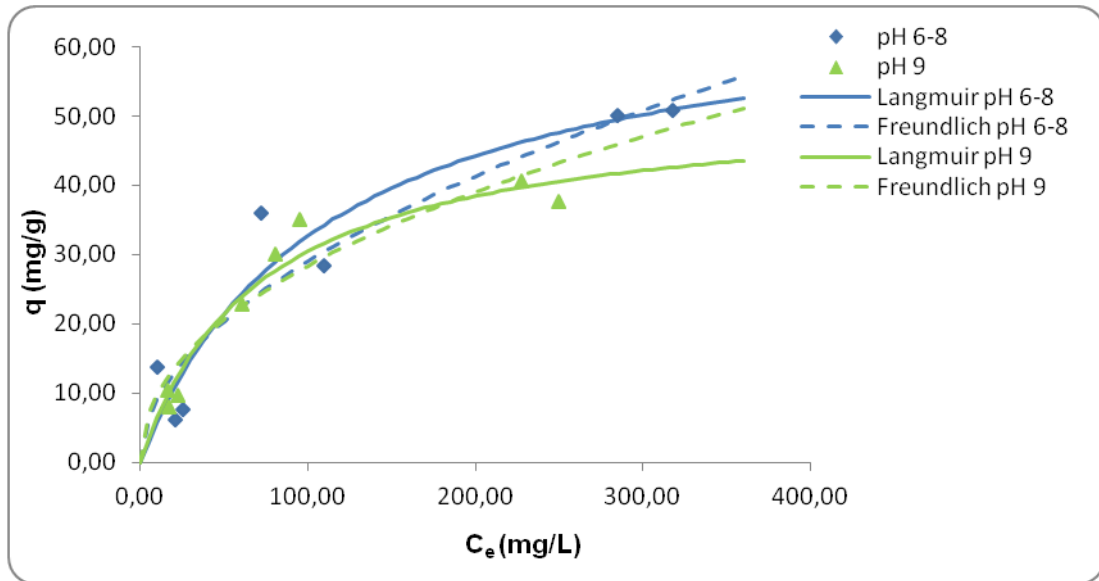


Figura 3.16 – Comparação dos resultados experimentais das isotérmicas de adsorção de azul de metileno no xerogel de carbono não oxidado com os modelos de Langmuir e de Freundlich.

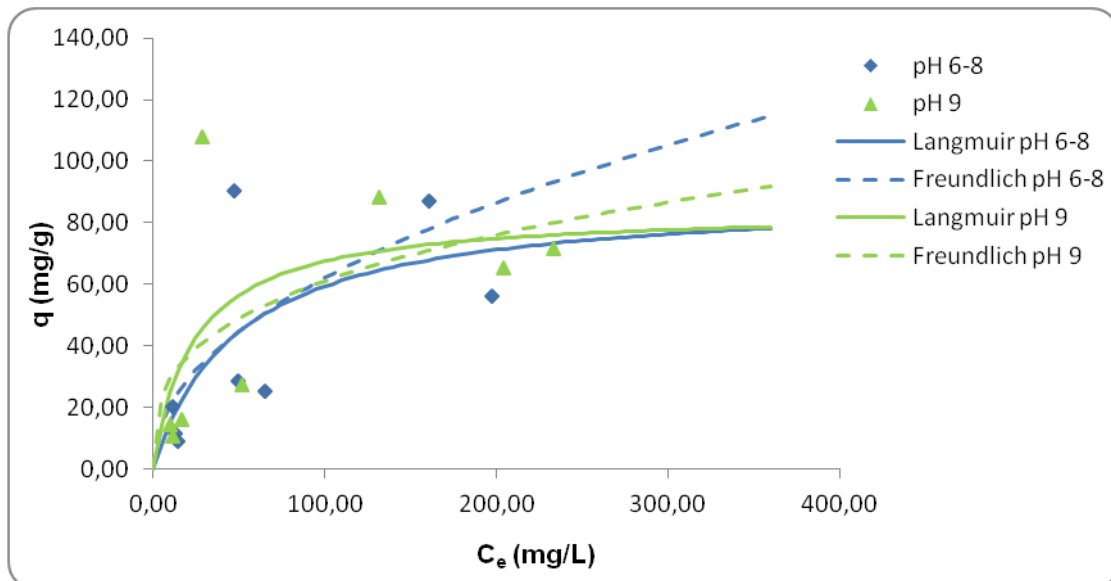


Figura 3.17 – Comparação dos resultados experimentais das isotérmicas de adsorção de azul de metileno no carvão activado com os modelos de Langmuir e de Freundlich.

Tabela 3.7 – Resultados dos ajustes dos modelos de Langmuir e Freundlich para a adsorção de azul de metileno no xerogel de carbono oxidado, no xerogel de carbono não oxidado e no carvão activado.

Amostra	pH	Isotérmica Langmuir		Isotérmica Freundlich	
		$q_{m\acute{a}x}$ (mg/g)	K_L (L/mg)	n	K_F (L/mg)
XO	6-8	63,65	0,011	0,48	3,29
XNO		68,58	0,009	0,51	2,77
CA		89,04	0,020	0,48	6,81
XO	9	82,09	0,011	0,54	2,99
XNO		52,18	0,014	0,46	3,41
CA		83,98	0,041	0,32	13,97

Através da figura 3.15 e da tabela 3.7 pode-se verificar que a adsorção de azul de metileno no xerogel de carbono oxidado é favorecida a pH 9. Isto pode ser explicado pelo facto de as moléculas de azul de metileno carregadas positivamente possuírem uma forte interacção com os grupos ácido carboxílico da superfície do xerogel de carbono oxidado.

As soluções azul de metileno de pH inferior (6 a 8) favorecem o processo de adsorção nas amostras de xerogel de carbono não oxidado e carvão activado, figuras 3.16 e 3.17, respectivamente e tabela 3.7. A redução de remoção do azul de metileno a valores de pH superiores a 7 pode ser atribuída às baixas forças de interacção entre os grupos funcionais de superfície do xerogel de carbono, dada a sua baixa concentração, e as moléculas de azul de metileno.

Pela análise das figuras 3.15 a 3.16 verifica-se que todos os dados de adsorção experimentais podem ser descritos pelos modelos estudados. Baseado no somatório do quadrado dos resíduos (R^2) apresentados no anexo E, é possível observar que a isotérmica de Langmuir é a que melhor se ajusta aos valores experimentais para o azul de metileno. Pela análise dos parâmetros apresentados na tabela 3.7 é possível verificar que as capacidades de adsorção são superiores para o azul de metileno. O xerogel de carbono oxidado a pH 9 tem maior capacidade de adsorção (82,09 mg/g). Mais uma vez os valores baixos de K_F indicam que o corante possui uma elevada capacidade de adsorção e os valores de n_F abaixo de 1 revelam uma adsorção favorável dos corantes nos adsorventes, como se verifica em resultados obtidos por outros autores [6].

Como já foi referido anteriormente, e tendo como base os resultados obtidos pode-se concluir que o xerogel de carbono é melhor adsorvente que o carvão activado, uma vez que este apresenta cinéticas de adsorção mais lentas. A introdução de grupos funcionais oxigénio conduziu a um melhor desempenho do xerogel para ambos os tipos de corantes. Para o azul de metileno a introdução de grupos funcionais ácidos no xerogel favoreceu a

sua adsorção. O mesmo não se verificou para o corante ácido, tal como se tinha verificado nos ensaios de adsorção, pois o pH que favorece é a pH 3. Apesar do xerogel de carbono preparado ter uma estrutura mesoporosa que corresponde a aproximadamente 0,39 e 0,44 da sua área superficial específica, ainda são materiais com uma baixa área superficial para a adsorção destes compostos.

4. Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

O trabalho em estudo tem como principal objectivo a preparação de adsorventes mesoporosos para adsorção de poluentes em águas. A preparação deste material de carbono baseou-se numa reacção de policondensação sol-gel do resorcinol com formaldeído.

O pH da solução de reacção entre o resorcinol e o formaldeído, que ocorre na etapa de polimerização, é um factor importante a ter em consideração, uma vez que este influencia as propriedades do gel final, em particular a textura do xerogel de carbono. A forma sólida final do gel é obtida através da etapa de cura, pois permite a formação de ligações entre partículas aglomeradas de polímero, concluindo-se que esta etapa é também fundamental neste passo de preparação do xerogel de carbono. Contudo a fase mais importante é a secagem do xerogel visto que o tamanho dos poros é definido por esta etapa.

No processo de pirólise obteve-se um rendimento de aproximadamente 50%.

Através da análise dos resultados obtidos para a caracterização da química superficial do xerogel de carbono verifica-se que o material preparado possui mais grupos ácidos que básicos. Para a amostra retirada da massa total de xerogel oxidado, ou seja, as 2 g mais as 25 g, o número de acidez e de basicidade é 1622 $\mu\text{mol/g}$ e 63 $\mu\text{mol/g}$, respectivamente. Estes resultados permitem concluir que a oxidação do material de carbono em fase líquida com HNO_3 aumenta a concentração de grupos oxigénio à superfície do xerogel, nomeadamente os grupos de carácter ácido. Estes resultados foram confirmados pela caracterização efectuada por TPD.

Estes ensaios possibilitaram observar a decomposição térmica dos grupos funcionais, através da libertação de CO e CO_2 a diferentes temperaturas. Em relação ao xerogel de carbono oxidado, observa-se um pico de CO a 956 K e outro a 1073 K, resultantes da decomposição de grupos fenólicos, carbonilos e quinonas. Na análise do pico de CO_2 confirma-se a existência de ácidos carboxílicos, anidridos e lactonas. No caso do xerogel de carbono não oxidado é possível concluir a presença em baixa concentração de grupos carbonilos, quinonas e ácidos carboxílicos pela análise dos picos de CO e CO_2 , respectivamente.

A caracterização textural do xerogel de carbono foi efectuada pelas isotérmicas de adsorção de N_2 a 77 K. As isotérmicas de adsorção obtidas permitem concluir que o xerogel de carbono preparado é um material mesoporoso e macroporoso, uma vez que são semelhantes ao tipo IV característico deste tipo de sólido.

Conclui-se que o xerogel de carbono oxidado apresenta maior área superficial específica e maior volume de microporos. A área superficial específica do xerogel de

carbono oxidado é de 714 m²/g e o volume de microporos é de 0,20 cm³/g. O xerogel de carbono não oxidado apresenta uma área superficial específica e um volume de microporos de 653 m²/g e 0,16 cm³/g. Isto permite concluir que o tratamento de oxidação aumenta a área superficial e o volume de microporos do xerogel de carbono.

As cinéticas de adsorção de corantes permitem concluir que o xerogel de carbono é um bom material adsorvente em comparação com o carvão ativado. As soluções para valores de pH ácidos favorecem a adsorção do corante acid black. Ao contrário do que acontece com o azul de metileno, que apresenta a sua capacidade de adsorção máxima para soluções com carácter básico. Verificou-se que a introdução de grupos funcionais oxigénio conduzem a um melhor desempenho do xerogel de carbono para o corante azul de metileno.

Através das isotérmicas de adsorção de equilíbrio é possível observar que os modelos testados descrevem de forma razoável os dados experimentais. O melhor ajuste para o corante acid black verifica-se para o xerogel de carbono não oxidado. Concluiu-se que o modelo de Freundlich é o que melhor se ajusta aos valores experimentais para o corante acid black. Em relação aos valores experimentais obtidos para o azul de metileno verificou-se que estes se ajustam melhor ao modelo proposto por Langmuir.

Como já foi referido anteriormente, o pH é um parâmetro importante na preparação do xerogel de carbono, por estas razões sugere-se um maior controlo deste na fase inicial respeitante à reacção de polimerização. Principalmente, garantir que o pH da solução final resorcinol e formaldeído esteja próximo de 6,2.

A comparação entre a oxidação do xerogel de carbono em fase gasosa e a oxidação em fase líquida pode ser uma mais-valia em termos de resultados quantitativos e qualitativos no estudo deste material.

Sugere-se a realização de ensaios de adsorção de corantes para temperaturas diferentes, visto esta ter-se mostrado um factor determinante no processo de adsorção. Outra característica interessante para estudo é os corantes reactivos, de forma a se obter informações mais amplas para este tipo de material de carbono promissor.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Oswaldo Zanello. “*IEMA outorga uso de água no ES até por 12 anos*”. www.folhadonorte.com.br/site/fotos/200602031636130.agua.jpg, acessado a 15 de Junho de 2008.
- [2] Wenjin Yang, Dingcai Wu, Ruowen Fu, 2008. Effect of surface chemistry on the adsorption of basic dyes on carbon aerogels. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 312, 118-124.
- [3] I. Xagorarakis, D. Kuo, 2008. Water Pollution: Emerging Contaminants Associated with Drinking Water. *International Encyclopedia of Public Health*, 2008, 539-550.
- [4] Pedro A. Segura, Sherri L. MacLeod, Pascal Lemoine, Sébastien Sauvé, Christian Gagnon, 2011. Quantification of carbamazepine and atrazine and screening of suspect organic contaminants in surface and drinking waters. *Chemosphere* 84, 1085-1094.
- [5] A.S. Mestre, M. L. Pinto, J. Pires, A. P. Carvalho, 2010. Effect of solution pH on the removal of clofibric acid by cork-based activated carbons. *Carbon* 48, 972-980.
- [6] Guang-Ping Hao, Wen-Cui Li, Shuai Wang, Shufen Zhang, An-Hui Lu, 2010. Tubular structured ordered mesoporous carbon as an efficient sorbent for the removal of dyes from aqueous solutions. *Carbon* 48, 3330-3339.
- [7] A.Y. Zahrim, C. Tizaoui, N. Hilal, 2010. Evaluation of several commercial synthetic polymers as flocculant aids for removal of highly concentrated C.I. Acid Black 210 dye. *Journal of Hazardous Materials* 182, 624-630.
- [8] J.J.M. Órfão, A.I.M. Silva, J.C.V. Pereira, S.A. Barata, I.M. Fonseca, P.C.C. Faria, M.F.R. Pereira, 2006. Adsorption of a reactive dye on chemically modified activated carbons – Influence of pH. *Journal of Colloid and Interface Science* 296, 480-489.
- [9] Araceli Rodríguez, Juan García, Gabriel Ovejero, María Mestanza, 2009. Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbon from aqueous solutions: Equilibrium and Kinetics. *Journal of Hazardous Materials* 172, 1311-1320.
- [10] V. Bock, A. Emmerling, R. Saliger, J. Fricke, 1997. Structural investigation of Resorcinol Formaldehyde and Carbon Aerogels using SAXS and BET. *Journal of Porous Materials* 4, 287-294.
- [11] Purnakala V. Samant, Filomena Gonçalves, Maria Madalena A. Freitas, Manuel Fernando R. Pereira, José L. Figueiredo, 2004. Surface activation of a polymer based carbon. *Carbon* 42, 1321-1325.
- [12] Adrián M.T. Silva, Bruno F. Machado, José L. Figueiredo, Joaquim L. Faria, 2009. Controlling the surface chemistry of carbons xerogels using HNO₃ – hydrothermal oxidation. *Carbon* 47, 1670-1679.

- [13] J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira, M. M. A. Freitas, J. J. M. Órfão, 1999. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon* 37, 1379-1389.
- [14] Leire Zubizarreta, Ana Arenillas, Jean-Paul Pirard, José Juan Pis, Nathalie Job, 2008. Tailoring the textural properties of activated carbon xerogels by chemical activation with KOH. *Microporous and Mesoporous Materials* 115, 480-490.
- [15] H. Tamon, H. Ishizaka, T. Yamamoto, T. Suzuki, 1999. Preparation of mesoporous carbon by freeze drying. *Carbon* 37, 2049 – 2055.
- [16] Yudong Zhu, Haoquan Hu, Wencui Li, Haixia Zhao, 2006. Preparation of cresol-formaldehyde carbon aerogels via drying aquagel at ambient pressure. *Journal of Non-Crystalline Solids* 352, 3358-3362.
- [17] J. Ángel Menéndez. “Geles de carbono”. 2007. <http://www.oviedocorreo.es/personales/carbon/GELES/GELES.htm>. (acedido em 12 de Setembro de 2011).
- [18] David Langohr, 2004. A study on hydrogen storage through adsorption in nanostructured carbons. These pour obtenir le grade de Docteur de l'Ecole des Mines de Paris. Spécialité “Energétique”. 242.
- [19] Al-Miuhaseb Shaheen A., Rittet James A., 2003. Preparation and properties of resorcinol-formaldehyde organic and carbon gels. *Advanced Materials*. Wiley vol. 15, nº 2, 101-114.
- [20] M. J. Bleda-Martínez, D. Lozano-Castelló, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, 2006. Chemical and electrochemical characterization of porous carbon materials. *Carbon* 44, 2642-2651.
- [21] Ana Filipa Santos, 2007. Catalisadores heterogéneos para a produção de biodiesel. Mestrado em Engenharia Ambiente. Universidade Técnica de Lisboa. 76.
- [22] Figueiredo, J. L.; Râmoa Ribeiro, F., 1989. *Catálise Heterogénea*. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa.
- [23] Niemantsverdriet, J. W., 1995. *Spectroscopy in Catalysis: An Introduction*. Wiley – VCH Publishers, New York, 326.
- [24] Olaf A. Houghen, Kenneth M. Watson., 1955. *Princípios dos processos químicos*. Wiley, 301.
- [25] Portal de Engenharia Química. “Modelos usados na simulação interactiva”. http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?option=com_content&task=view&id=189&Itemid=347 (acedido a 18 de Setembro de 2011).

ANEXO A – Determinação do Rendimento da Pirólise

No anexo A são apresentados os cálculos efectuados para a determinação do rendimento na etapa da pirólise.

Tabela A.1 – Rendimento da etapa da pirólise para as amostras preparadas.

Amostra Xerogel	massa (g)		Rendimento (%)
	xerogel inicial	xerogel após pirólise	
1	22,0637	10,7214	51,4
2	17,8724	9,3438	47,7
3	20,4745	9,8688	51,8
4	21,8273	10,3095	52,8

Cálculo rendimento na etapa de pirólise:

$$\text{rendimento}(\%) = \frac{\text{xerogel inicial} - \text{xerogel após pirólise}}{\text{xerogel inicial}} \times 100$$

$$\text{rendimento} = \frac{22,0637 - 10,7214}{22,0637} \times 100 \Leftrightarrow \text{rendimento} = 51,4\%$$

ANEXO B – Determinação dos Grupos Funcionais Oxigénio

No anexo B constam todos os dados obtidos e calculados na determinação dos grupos funcionais oxigénio do xerogel de carbono, através do método de neutralização selectiva de Boehm.

Na tabela B.1 são demonstrados os valores das concentrações iniciais das soluções de NaOH e HCl utilizados na determinação das concentrações finais de HCl e NaOH, respectivamente. De salientar que para todas as soluções de NaOH preparadas procederam-se às padronizações destas.

Tabela B.1 – Concentração das soluções de NaOH e HCl iniciais.

Ensaio	Amostra	[NaOH] _i (mol/L)	[HCl] _i (mol/L)
Acidez	A1	0,0228	0,0234
	A2	0,0228	0,0234
	A3	0,0225	0,0234
	A4	0,0225	0,0234
Basicidade	B1	0,0183	0,0234
	B2	0,0183	0,0234
	B3	0,0216	0,0234
	B4	0,0216	0,0234

Tabela B.2 – Número de acidez total do xerogel de carbono oxidado.

Amostra	Ensaio	V _{NaOH} (mL)	V _{HCl} (mL)	[NaOH] _i (mol/L)	[NaOH] _f (mol/L)	m _{xerogel} (g)	Acidez total (μmol/g)	Acidez média total (μmol/g)
Xerogel inicialmente oxidado	A1	1	0,7	0,0228	0,00328	0,2408	1554	1603
		2	25,00	0,5	0,00234		1652	
	A2	1	0,5	0,0228	0,00234	0,2515	1582	1629
		2	25,00	0,3	0,00140		1675	
	Branco	1	3,9	0,0228	0,01825	-----		
		2	25,00	3,9	0,01825			
Mistura final xerogel	A1	1	1,8	0,0225	0,00842	0,2507	1517	1517
		2	25,00	1,8	0,00842		1517	
	A2	1	1,4	0,0225	0,00655	0,2510	1702	1726
		2	25,00	1,3	0,00608		1749	
	Branco	1	5,1	0,0225	0,02387	-----		
		2	25,00	5,0	0,02340			

Cálculo da acidez total:

$$\frac{\text{molNaOH}}{\text{g xerogel}} = \frac{(V_{\text{NaOH}} \times |\text{NaOH}|_i - V_{\text{NaOH}} \times |\text{NaOH}|_f)_{\text{amostra}} - (V_{\text{NaOH}} \times |\text{NaOH}|_i - V_{\text{NaOH}} \times |\text{NaOH}|_f)_{\text{branco}}}{m_{\text{xerogel}}}$$

$$\frac{\text{molNaOH}}{\text{g xerogel}} = \frac{(25,00 \times 0,0228 - 25,00 \times 0,00328) - (25,00 \times 0,0228 - 25,00 \times 0,01825)}{0,2408} \Leftrightarrow \frac{\text{molNaOH}}{\text{g xerogel}} = 1,554 \text{ mmol/g}$$

Tabela B.3 – Número de basicidade total do xerogel de carbono.

Amostra	Ensaio	V _{HCl} (mL)	V _{NaOH} (mL)	[HCl] _i (mol/L)	[HCl] _f (mol/L)	m _{xerogel} (g)	Basicidade total (μmol/g)	Basicidade média total (μmol/g)	
Xerogel inicialmente oxidado	B1	1	25,00	5,1	0,0234	0,0186	41	41	
		2		5,1					0,0186
	B2	1	25,00	5,2	0,0234	0,0190	0	-	
		2		5,2					0,0190
	Branco	1	25,00	5,2	0,0234	0,0190	-----		
		2		5,0					
Mistura final xerogel	B1	1	25,00	5,1	0,0234	0,0220	62	43	
		2		5,2					0,0224
	B2	1	25,00	5,0	0,0234	0,0216	102	83	
		2		5,1					0,0220
	Branco	1	25,00	5,2	0,0234	0,0224	-----		
		2		5,3					

Cálculo da basicidade total:

$$\frac{\text{molH}^+}{\text{g xerogel}} = \frac{(V_{\text{HCl}} \times |\text{HCl}|_i - V_{\text{HCl}} \times |\text{HCl}|_f)_{\text{amostra}} - (V_{\text{HCl}} \times |\text{HCl}|_i - V_{\text{HCl}} \times |\text{HCl}|_f)_{\text{branco}}}{m_{\text{xerogel}}}$$

$$\frac{\text{molH}^+}{\text{g xerogel}} = \frac{(25,00 \times 0,0234 - 25,00 \times 0,0186) - (25,00 \times 0,0234 - 25,00 \times 0,0190)}{0,2444} \Leftrightarrow \frac{\text{molH}^+}{\text{g xerogel}} = 0,041 \text{ mmol/g}$$

ANEXO C – Determinação da Área Superficial Específica

O anexo C é referente aos dados obtidos na determinação da área superficial específica de carbono oxidado e não oxidado.

Todos os dados apresentados foram obtidos pelo equipamento automático da Quantachrome Instruments Nova 4200e, do Laboratório de Catálise e Materiais, FEUP.

ANEXO C.1 – Determinação da área superficial específica do xerogel de carbono oxidado

Tabela C.1 – Valores de pressão relativa e quantidade adsorvida de gás para o xerogel de carbono oxidado.

p/p_0	Volume (cm^3/g)	p/p_0	Volume (cm^3/g)
4,56E-02	177,5358	3,52E-01	223,1306
7,88E-02	188,1732	4,24E-01	232,5466
1,01E-01	191,8185	4,63E-01	238,3567
1,32E-01	196,242	5,17E-01	247,1982
1,60E-01	199,9883	5,74E-01	257,7993
1,88E-01	203,4859	6,30E-01	271,8066
2,12E-01	206,469	6,90E-01	286,902
2,47E-01	210,3154	7,45E-01	301,1607
2,69E-01	213,1428	7,95E-01	310,6373
2,98E-01	216,6927	8,23E-01	313,0017

Tabela C.2 – Dados necessários para o cálculo da área específica do xerogel de carbono oxidado.

p/p_0	Volume (cm^3/g)	$1 / [W((P_0/P) - 1)]$
7,88E-02	188,17	3,64E-01
1,01E-01	191,82	4,67E-01
1,32E-01	196,24	6,18E-01
1,60E-01	199,99	7,61E-01

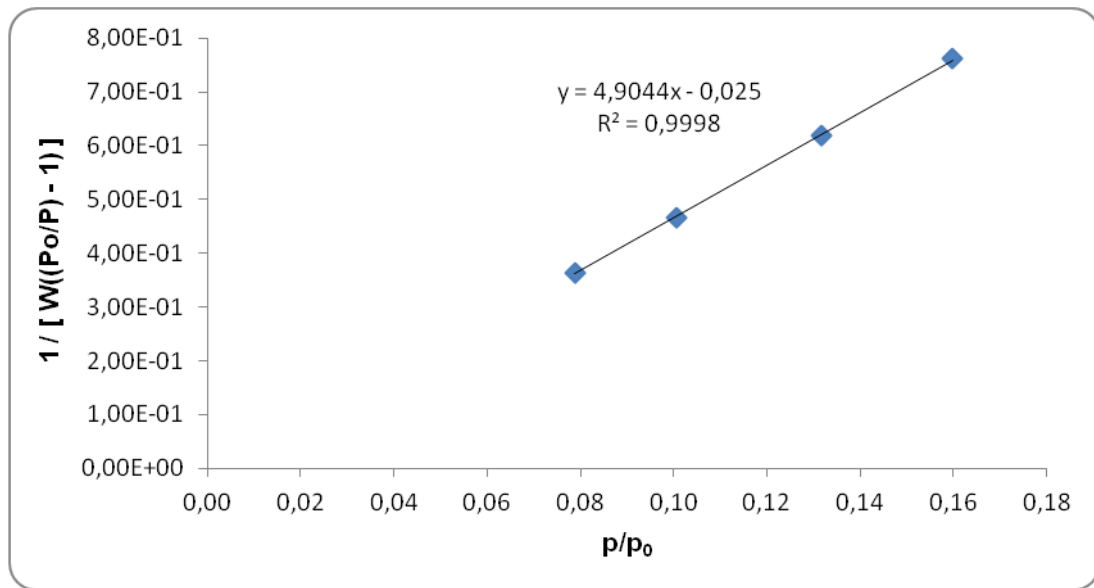


Figura C.1 – Relação que permite determinar a área específica do xerogel de carbono oxidado.

$$\frac{p}{n^a(p_0 - p)} = \frac{1}{n_m^a \times c} + \frac{c-1}{n_m^a \times c} \times (p/p_0)$$

$$\text{Declive} = 4,9044$$

$$\text{Ordenada na origem} = 0,025$$

$$\text{Constante } C = -195,364$$

$$S = n_m^a \times N \times a_m$$

$$\text{Área superficial} = 713,717 \text{ m}^2/\text{g}$$

ANEXO C.2 – Determinação da área superficial específica do xerogel de carbono não oxidado

Tabela C.3 – Valores de pressão relativa e quantidade adsorvida de gás para o xerogel de carbono não oxidado.

p/p_0	VOLUME (cm^3/g)	p/p_0	VOLUME (cm^3/g)
5,09E-02	158,0783	3,58E-01	201,7798
7,58E-02	163,8958	4,24E-01	210,8202
1,01E-01	168,1625	4,62E-01	217,2389
1,30E-01	172,5000	5,22E-01	228,2993
1,60E-01	176,6056	5,77E-01	240,0172
1,87E-01	180,1707	6,32E-01	253,7983
2,14E-01	183,7369	6,84E-01	269,9825
2,41E-01	187,2966	7,41E-01	289,8794
2,69E-01	190,5032	8,01E-01	307,7381
2,98E-01	194,2181		

Tabela C.4 – Dados necessários para o cálculo da área específica do xerogel de carbono não oxidado.

p/p_0	VOLUME (cm^3/g)	$1 / [W((P_0/P) - 1)]$
5,09E-02	158,08	2,71E-01
7,58E-02	163,90	4,01E-01
1,01E-01	168,16	5,33E+00
1,30E-01	172,50	6,95E+00

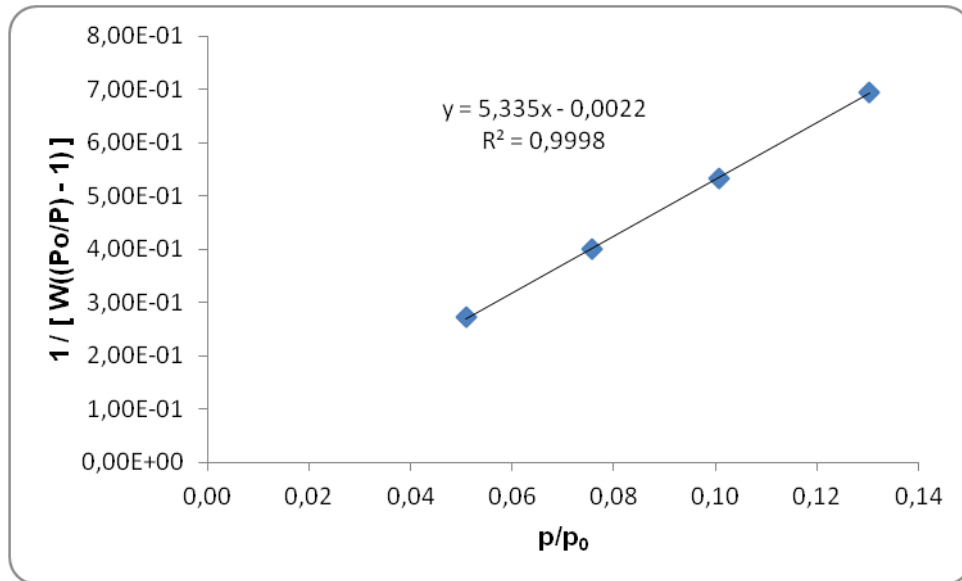


Figura C.2 – Relação que permite determinar a área específica do xerogel de carbono não oxidado.

$$\frac{p}{n^a(p_0 - p)} = \frac{1}{n_m^a \times c} + \frac{c-1}{n_m^a \times c} \times (p/p_0)$$

Declive = 5,335

Ordenada na origem = - 0,0022

Constante C = -2430,711

$$S = n_m^a \times N \times a_m$$

Área superficial = 653,02 m²/g

ANEXO D – Determinação das Cinéticas de Adsorção

O anexo D diz respeito aos dados obtidos para a determinação das cinéticas de adsorção dos corantes acid black e azul de metileno.

ANEXO D.1 – Curva de Calibração

Nas figuras D.1 e D.2 são apresentadas as curvas de calibração para o acid black e para o azul de metileno, respectivamente. Estas curvas foram necessárias no cálculo da concentração de equilíbrio da amostra.

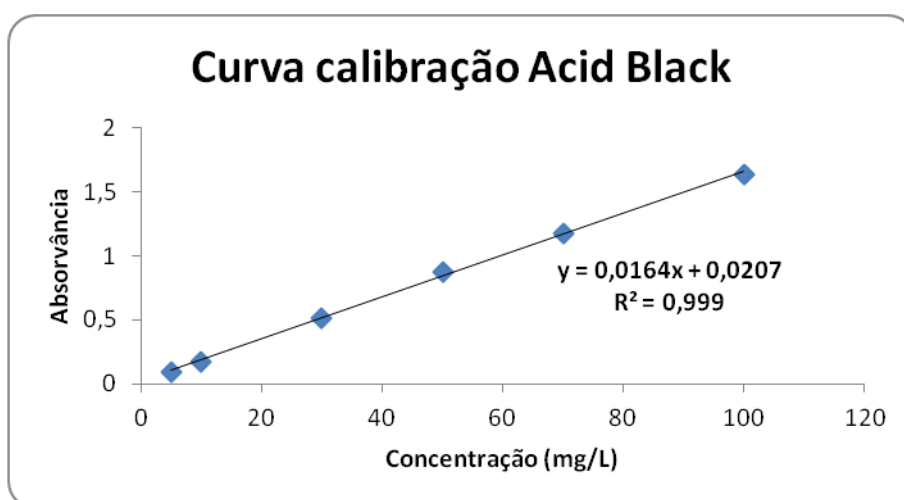


Figura D.1 – Curva de calibração do acid black.

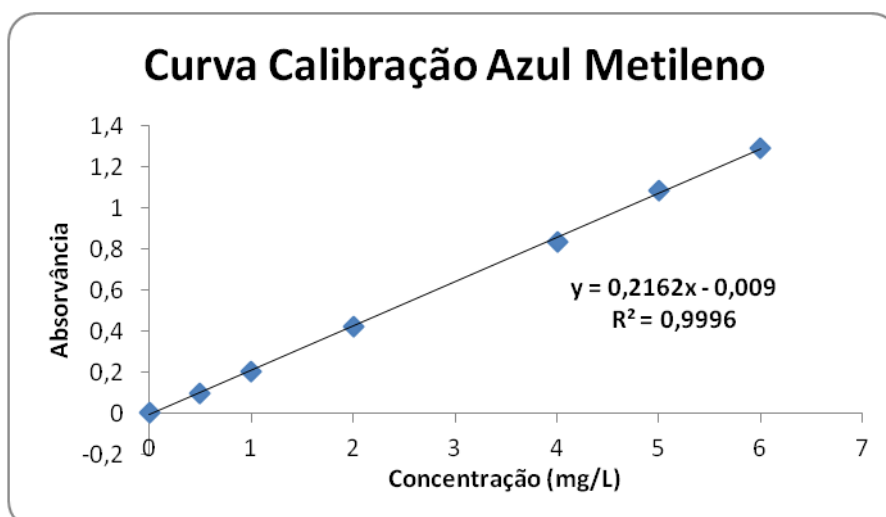


Figura D.2 – Curva de calibração do azul de metileno.

ANEXO D.2 – Cálculo da concentração de equilíbrio e quantidade adsorvida para a solução acid black

Nas tabelas D.1 a D.6 são apresentados todos os dados obtidos e calculados na determinação da concentração de equilíbrio e quantidade adsorvida para o acid black.

A absorvância inicial medida da solução acid black 100 ppm foi 0,056. O volume utilizado na medição da absorvância das amostras foi diluído, sendo este correspondente a 0,50 mL para um balão de 25,00 mL. Isto de forma a não se perder um volume significativo da solução em contacto com o xerogel de carbono, bem como devido à solução inicial ser muito concentrada não se conseguindo medir a absorvância directamente no espectrofotómetro UV-VIS.

Anexo D.2.1 – Dados obtidos nos ensaios realizados para as soluções acid black com pH entre 6 e 8

Foram efectuadas três réplicas de cada amostra de xerogel de carbono utilizado nos ensaios realizados.

Tabela D.1 – Valores de pH para as amostras de xerogel de carbono e carvão activado.

Amostra	pH _i	pH _f
AB oxi 1	5,36	6,96
AB oxi 2	6,41	6,41
AB oxi 3	6,43	6,43
AB ñ oxi 1	8,45	6,61
AB ñ oxi 2	8,05	6,43
AB ñ oxi 3	8,42	6,34
CA/AB	7,08	7,08

Tabela D.2 – Determinação das absorvâncias médias para as amostras de xerogel de carbono e carvão activado.

Amostra	Tempo (h)			
	2	24	48	112
Abs média				
AB oxi 1	0,052	0,046	0,044	0,042
AB oxi 2	0,055	0,050	0,049	0,049
AB oxi 3	0,055	0,049	0,048	0,048
AB ñ oxi 1	0,052	0,047	0,047	0,042
AB ñ oxi 2	0,055	0,049	0,043	0,042
AB ñ oxi 3	0,054	0,048	0,044	0,044
CA/AB	0,047	0,044	0,043	0,038

Tabela D.3 – Determinação da concentração de equilíbrio da solução e da quantidade adsorvida.

Amostra	m _{amostra} (g)	V _{solução} (L)	Tempo (h)	2		24		48		112	
				C _{amostra} (mg/L)	q (mg/g)	C _{amostra} (mg/L)	q (mg/g)	C _{amostra} (mg/L)	q (mg/g)	C _{amostra} (mg/L)	q (mg/g)
AB oxi 1	0,0504	0,050	107,62	95,43	12,10	75,61	31,76	71,04	36,30	64,94	42,34
AB oxi 2	0,0501	0,050	107,62	103,05	4,56	89,33	18,26	86,28	21,30	86,28	21,30
AB oxi 3	0,0534	0,050	107,62	104,57	2,85	84,76	21,41	83,23	22,84	81,71	24,26
AB ñ oxi 1	0,5000	0,050	107,62	93,90	1,37	78,66	2,90	80,18	2,74	64,94	4,27
AB ñ oxi 2	0,0504	0,050	107,62	104,57	3,02	86,28	21,17	67,99	39,32	64,94	42,34
AB ñ oxi 3	0,0513	0,050	107,62	101,52	5,94	83,23	23,77	71,04	35,66	69,51	37,14
CA/AB	0,0501	0,050	107,62	80,18	27,38	71,04	36,51	67,99	39,56	52,74	54,77

Anexo D.2.2. – Exemplos de cálculos efectuados para a determinação da concentração de equilíbrio e da quantidade adsorvida de soluto nas soluções acid black

- Cálculo da concentração inicial da solução Acid Black

$$C_{\text{diluição}} = \frac{\text{abs inicial} - 0,0207}{0,0164}$$

$$C_{\text{diluição}} = \frac{0,056 - 0,0207}{0,0164} \Leftrightarrow C_{\text{diluição}} = 2,15 \text{ mg/L}$$

$$C_{\text{inicial}} = \frac{C_{\text{diluição}} \times V_{\text{balão}}}{V_{\text{diluição}}}$$

$$C_{\text{inicial}} = \frac{2,15 \times 25,00}{0,50} \Leftrightarrow C_{\text{inicial}} = 107,62 \text{ mg/L}$$

- Cálculo da concentração de equilíbrio (concentração da amostra)

$$C_{\text{amostra}} = \frac{\text{abs média} - 0,0207}{0,0164} \times \frac{V_{\text{balão}}}{V_{\text{diluição}}}$$

$$C_{\text{amostra}} = \frac{0,052 - 0,0207}{0,0164} \times \frac{25,00}{0,50} \Leftrightarrow C_{\text{amostra}} = 95,43 \text{ mg/L}$$

- Cálculo da quantidade adsorvida de soluto

$$q = \frac{C_{\text{inicial}} - C_{\text{amostra}}}{m_{\text{amostra}}} \times V_{\text{solução}}$$

$$q = \frac{107,62 - 95,43}{0,0504} \times 0,050 \Leftrightarrow q = 12,10 \text{ mg/g}$$

Anexo D.2.3 – Dados obtidos nos ensaios realizados para as soluções acid black com pH 3 e pH 9

Foram efectuadas duas réplicas de cada amostra de xerogel de carbono utilizado nos ensaios realizados. As amostras apresentadas com (3) correspondem às soluções a pH 3. As amostras apresentadas com (9) correspondem às soluções a pH 9.

Tabela D.4 – Valores de pH para as amostras de xerogel de carbono e carvão activado.

Amostra	pH _i	pH _{acerto}	pH _f
AB oxi 1 (3)	6,89	3,90	3,83
AB oxi 2 (3)	6,05	3,76	3,72
AB ñ oxi 1 (3)	8,64	3,80	5,55
AB ñ oxi 2 (3)	8,22	3,81	5,91
CA/AB (3)	6,64	3,73	4,72
AB oxi1 (9)	6,05	9,75	6,81
AB oxi 2 (9)	7,22	9,87	6,86
AB ñ oxi 1 (9)	9,17	9,17	7,08
AB ñ oxi 2 (9)	8,74	9,77	7,71
CA/AB (9)	8,22	9,23	7,27

Tabela D.5 – Determinação das absorvâncias médias para as amostras de xerogel de carbono e carvão activado.

Amostra	Tempo (h)					
	2	3	4	24	48	96
Abs média						
AB oxi 1 (3)	0,047	0,046	0,046	0,046	0,046	0,046
AB oxi 2 (3)	0,049	0,049	0,047	0,048	0,048	0,048
AB ñ oxi 1 (3)	0,048	0,047	0,047	0,048	0,049	0,048
AB ñ oxi 2 (3)	0,049	0,046	0,046	0,047	0,047	0,047
CA/AB (3)	0,048	0,048	0,045	0,040	0,038	0,034
AB oxi1 (9)	0,049	0,048	0,046	0,047	0,047	0,047
AB oxi 2 (9)	0,051	0,048	0,049	0,049	0,049	0,048
AB ñ oxi 1 (9)	0,050	0,049	0,049	0,049	0,046	0,044
AB ñ oxi 2 (9)	0,052	0,051	0,049	0,045	0,047	0,046
CA/AB (9)	0,050	0,048	0,049	0,047	0,041	0,038

Tabela D.6 – Determinação da concentração de equilíbrio da solução e da quantidade adsorvida.

Amostra	m _{amostra} (g)	V _{solução} (L)	Tempo (h)		2		3		4	
			C _i (mg/L)	C _{amostra} (mg/L)	q (mg/g)	C _{amostra} (mg/L)	q (mg/g)	C _{amostra} (mg/L)	q (mg/g)	
AB oxi 1 (3)	0,0501	0,050	107,62	80,18	27,38	75,61	31,95	75,61	31,95	
AB oxi 2 (3)	0,0506	0,050	107,62	84,76	22,59	84,76	22,59	78,66	28,62	
AB ñ oxi 1 (3)	0,0517	0,050	107,62	81,71	25,06	80,18	26,54	80,18	26,54	
AB ñ oxi 2 (3)	0,0505	0,050	107,62	86,28	21,13	77,13	30,19	75,61	31,70	
CA/AB (3)	0,0505	0,050	107,62	83,23	24,15	81,71	25,66	72,56	34,71	
AB oxi1 (9)	0,0503	0,050	107,62	84,76	22,73	81,71	25,76	77,13	30,31	
AB oxi 2 (9)	0,0513	0,050	107,62	90,85	16,34	83,23	23,77	84,76	22,29	
AB ñ oxi 1 (9)	0,0510	0,050	107,62	89,33	17,93	84,76	22,42	86,28	20,92	
AB ñ oxi 2 (9)	0,0503	0,050	107,62	95,43	12,12	90,85	16,67	84,76	22,73	
CA/AB (9)	0,0504	0,050	107,62	89,33	18,15	83,23	24,20	84,76	22,68	
Amostra	m _{amostra} (g)	V _{solução} (L)	Tempo (h)		24		48		96	
			C _i (mg/L)	C _{amostra} (mg/L)	q (mg/g)	C _{amostra} (mg/L)	q (mg/g)	C _{amostra} (mg/L)	q (mg/g)	
AB oxi 1 (3)	0,0501	0,050	107,62	77,13	30,43	75,61	31,95	75,61	31,95	
AB oxi 2 (3)	0,0506	0,050	107,62	81,71	25,61	81,71	25,61	81,71	25,61	
AB ñ oxi 1 (3)	0,0517	0,050	107,62	83,23	23,59	84,76	22,11	83,23	23,59	
AB ñ oxi 2 (3)	0,0505	0,050	107,62	80,18	27,17	80,18	27,17	78,66	28,68	
CA/AB (3)	0,0505	0,050	107,62	58,84	48,30	51,22	55,84	40,55	66,41	
AB oxi1 (9)	0,0503	0,050	107,62	78,66	28,79	80,18	27,28	78,66	28,79	
AB oxi 2 (9)	0,0513	0,050	107,62	86,28	20,80	84,76	22,29	83,23	23,77	
AB ñ oxi 1 (9)	0,0510	0,050	107,62	84,76	22,42	77,13	29,89	71,04	35,87	
AB ñ oxi 2 (9)	0,0503	0,050	107,62	74,09	33,34	78,66	28,79	77,13	30,31	
CA/AB (9)	0,0504	0,050	107,62	80,18	27,22	61,89	45,37	52,74	54,44	

ANEXO D.3 – Cálculo da concentração de equilíbrio e quantidade adsorvida para a solução azul de metileno

Nas tabelas D.7 a D.12 são apresentados todos os dados obtidos e calculados na determinação da concentração de equilíbrio e quantidade adsorvida para o azul de metileno.

A absorvância inicial medida da solução azul de metileno 100 ppm foi 0,589. Assim como para o acid black, procedeu-se à mesma diluição do volume utilizado na medição da absorvância das amostras, sendo este correspondente a 0,50 mL para um balão de 25,00 mL. Isto de forma a não se perder um volume significativo da solução em contacto com o xerogel de carbono, bem como devido à solução inicial ser muito concentrada não se conseguindo medir a absorvância directamente no espectrofotómetro UV-VIS.

Anexo D.3.1 – Dados obtidos nos ensaios realizados para as soluções azul de metileno com pH entre 6 e 8

Foram efectuadas três réplicas de cada amostra de xerogel de carbono utilizado nos ensaios realizados.

Tabela D.7 – Valores de pH para as amostras de xerogel de carbono e carvão activado.

Amostra	pH _i	pH _f
AM oxi 1	5,79	7,84
AM oxi 2	4,99	7,12
AM oxi 3	5,55	7,73
AM ñ oxi 1	7,72	7,72
AM ñ oxi 2	7,52	7,52
AM ñ oxi 3	7,65	7,65
CA/AM	6,20	6,20

Tabela D.8 – Determinação das absorvâncias médias para as amostras de xerogel de carbono e carvão activado.

Amostra	Tempo (h)						
	2	24	48	112	160	192	216
Abs média							
AM oxi 1	0,540	0,494	0,374	0,339	0,302	0,279	0,277
AM oxi 2	0,561	0,439	0,336	0,301	0,235	0,215	0,186
AM oxi 3	0,561	0,526	0,475	0,378	0,311	0,302	0,274
AM ñ oxi 1	0,582	0,516	0,493	0,399	0,351	0,312	0,276
AM ñ oxi 2	0,582	0,523	0,427	0,307	0,260	0,244	0,228
AM ñ oxi 3	0,552	0,477	0,466	0,371	0,310	0,301	0,289
CA/AM	0,561	0,363	0,197	0,061	0,020	0,008	0,003

Tabela D.9 – Determinação da concentração de equilíbrio da solução e da quantidade adsorvida.

Amostra	m _{amostra} (g)	V _{solução} (L)	Tempo (h)		2		24		48		112	
			C _i (mg/L)	C _{amostra} (mg/L)	q (mg/g)	C _{amostra} (mg/L)	q (mg/g)	C _{amostra} (mg/L)	q (mg/g)	C _{amostra} (mg/L)	q (mg/g)	
AM oxi 1	0,0500	0,050	138	126,85	11,45	116,21	22,09	88,58	49,72	80,37	57,93	
AM oxi 2	0,0504	0,050	138	131,71	6,54	103,61	34,41	79,79	58,05	71,58	66,19	
AM oxi 3	0,0516	0,050	138	131,82	6,27	123,61	14,23	111,93	25,55	89,50	47,28	
AM ñ oxi 1	0,0501	0,050	138	136,56	1,73	121,42	16,85	115,98	22,27	94,24	43,97	
AM ñ oxi 2	0,0501	0,050	138	136,68	1,62	123,03	15,23	100,83	37,39	72,96	65,20	
AM ñ oxi 3	0,0500	0,050	138	129,74	8,56	112,40	25,90	109,85	28,45	87,88	50,42	
CA/AM	0,0502	0,050	138	131,71	6,56	86,03	52,06	47,64	90,30	16,07	121,74	

Amostra	m _{amostra} (g)	V _{solução} (L)	Tempo (h)		160		192		216	
			C _i (mg/L)	C _{amostra} (mg/L)	q (mg/g)	C _{amostra} (mg/L)	q (mg/g)	C _{amostra} (mg/L)	q (mg/g)	
AM oxi 1	0,0500	0,050	138	71,92	66,37	66,49	71,81	66,14	72,16	
AM oxi 2	0,0504	0,050	138	56,43	81,22	51,69	85,92	45,10	92,46	
AM oxi 3	0,0516	0,050	138	73,89	62,41	71,81	64,43	65,33	70,70	
AM ñ oxi 1	0,0501	0,050	138	83,14	55,05	74,12	64,05	65,91	72,24	
AM ñ oxi 2	0,0501	0,050	138	62,21	75,94	58,40	79,74	54,69	83,44	
AM ñ oxi 3	0,0500	0,050	138	73,66	64,64	71,69	66,60	68,92	69,38	
CA/AM	0,0502	0,050	138	6,71	131,07	3,93	133,83	2,66	135,10	

Anexo D.3.2. – Exemplos de cálculos efectuados para a determinação da concentração de equilíbrio e da quantidade adsorvida de soluto nas soluções acid black

- Cálculo da concentração inicial da solução acid black

$$C_{\text{diluição}} = \frac{\text{abs inicial} + 0,009}{0,2162}$$

$$C_{\text{diluição}} = \frac{0,589 + 0,009}{0,2162} \Leftrightarrow C_{\text{diluição}} = 2,77 \text{ mg/L}$$

$$C_{\text{inicial}} = \frac{C_{\text{diluição}} \times V_{\text{balão}}}{V_{\text{diluição}}}$$

$$C_{\text{inicial}} = \frac{2,77 \times 25,00}{0,50} \Leftrightarrow C_{\text{inicial}} = 138 \text{ mg/L}$$

- Cálculo da concentração de equilíbrio (concentração da amostra)

$$C_{\text{amostra}} = \frac{\text{abs média} + 0,009}{0,2162} \times \frac{V_{\text{balão}}}{V_{\text{diluição}}}$$

$$C_{\text{amostra}} = \frac{0,540 - 0,009}{0,2162} \times \frac{25,00}{0,50} \Leftrightarrow C_{\text{amostra}} = 126,85 \text{ mg/L}$$

- Cálculo da quantidade adsorvida de soluto

$$q = \frac{C_{\text{inicial}} - C_{\text{amostra}}}{m_{\text{amostra}}} \times V_{\text{solução}}$$

$$q = \frac{138 - 126,85}{0,0500} \times 0,050 \Leftrightarrow q = 11,45 \text{ mg/g}$$

Anexo D.3.3 – Dados obtidos nos ensaios realizados para as soluções azul de metileno com pH 3 e pH 9

Foram efectuadas duas réplicas de cada amostra de xerogel de carbono utilizado nos ensaios realizados. As amostras apresentadas com (3) correspondem às soluções a pH 3. As amostras apresentadas com (9) correspondem às soluções a pH 9.

Tabela D.10 – Valores de pH para as amostras de xerogel de carbono e carvão activado.

Amostra	pH _i	pH _{acerto}	pH _f
AM oxi 1 (3)	5,45	3,85	3,59
AM oxi 2 (3)	4,94	3,97	3,55
AM ñ oxi 1 (3)	6,66	3,67	4,13
AM ñ oxi 2 (3)	7,50	3,56	4,23
CA/AM (3)	5,61	3,55	3,79
AM oxi1 (9)	5,01	9,94	4,03
AM oxi 2 (9)	5,21	9,28	3,75
AM ñ oxi 1 (9)	8,43	9,60	5,98
AM ñ oxi 2 (9)	8,31	9,03	6,35
CA/AM (9)	6,17	9,81	5,32

Tabela D.11 – Determinação das absorvâncias médias para as amostras de xerogel de carbono e carvão activado.

Amostra	Tempo (h)				
	2	3	4	24	48
	Abs média				
AM oxi 1 (3)	0,522	0,520	0,513	0,375	0,302
AM oxi 2 (3)	0,565	0,538	0,509	0,431	0,356
AM ñ oxi 1 (3)	0,542	0,498	0,471	0,415	0,373
AM ñ oxi 2 (3)	0,532	0,498	0,477	0,430	0,322
CA/AM (3)	0,511	0,508	0,493	0,369	0,276
AM oxi1 (9)	0,523	0,504	0,461	0,398	0,300
AM oxi 2 (9)	0,534	0,479	0,455	0,408	0,325
AM ñ oxi 1 (9)	0,545	0,522	0,479	0,390	0,299
AM ñ oxi 2 (9)	0,545	0,526	0,462	0,452	0,398
CA/AM (9)	0,495	0,508	0,433	0,254	0,115

Amostra	Tempo (h)			
	96	144	168	192
	Abs média			
AM oxi 1 (3)	0,268	0,262	0,207	0,197
AM oxi 2 (3)	0,287	0,272	0,245	0,234
AM ñ oxi 1 (3)	0,300	0,247	0,203	0,199
AM ñ oxi 2 (3)	0,302	0,229	0,200	0,181
CA/AM (3)	0,161	0,104	0,062	0,043
AM oxi1 (9)	0,257	0,205	0,174	0,153
AM oxi 2 (9)	0,255	0,216	0,183	0,155
AM ñ oxi 1 (9)	0,227	0,207	0,173	0,161
AM ñ oxi 2 (9)	0,326	0,306	0,264	0,214
CA/AM (9)	0,074	0,038	0,027	0,015

Tabela D.12 – Determinação da concentração de equilíbrio da solução e da quantidade adsorvida.

Amostra	m _{amostra} (g)	V _{solução} (L)	Ci (mg/L)	Tempo (h)		2		3		4		24		48	
				C _{amostra} (mg/L)	q (mg/g)	C _{amostra} (mg/L)	q (mg/g)	C _{amostra} (mg/L)	q (mg/g)	C _{amostra} (mg/L)	q (mg/g)	C _{amostra} (mg/L)	q (mg/g)		
AM oxi 1 (3)	0,0504	0,050	138,30	122,69	15,49	122,22	15,95	120,72	17,44	88,81	49,10	71,81	65,96		
AM oxi 2 (3)	0,0504	0,050	138,30	132,75	5,51	126,50	11,70	119,68	18,47	101,76	36,25	84,41	53,46		
AM ñ oxi 1 (3)	0,0509	0,050	138,30	127,31	10,79	117,14	20,79	111,01	26,81	97,94	39,64	88,34	49,07		
AM ñ oxi 2 (3)	0,0507	0,050	138,30	125,00	13,11	117,25	20,75	112,40	25,54	101,53	36,26	76,43	61,01		
CA/AM (3)	0,0501	0,050	138,30	120,14	18,12	119,45	18,81	115,98	22,27	87,42	50,78	65,91	72,24		
AM oxi1 (9)	0,05	0,050	138,30	123,03	15,26	118,52	19,77	108,70	29,60	94,13	44,17	71,46	66,84		
AM oxi 2 (9)	0,0509	0,050	138,30	125,46	12,61	112,74	25,10	107,31	30,44	96,32	41,23	77,24	59,98		
AM ñ oxi 1 (9)	0,0505	0,050	138,30	128,12	10,08	122,80	15,34	112,86	25,19	92,16	45,68	71,23	66,40		
AM ñ oxi 2 (9)	0,0511	0,050	138,30	128,01	10,07	123,73	14,26	108,81	28,85	106,61	31,00	94,13	43,22		
CA/AM (9)	0,0508	0,050	138,30	116,56	21,40	119,45	18,55	102,10	35,62	60,82	76,25	28,68	107,89		

Amostra	m _{amostra} (g)	V _{solução} (L)	Ci (mg/L)	Tempo (h)		96		144		168		192	
				C _{amostra} (mg/L)	q (mg/g)	C _{amostra} (mg/L)	q (mg/g)	C _{amostra} (mg/L)	q (mg/g)	C _{amostra} (mg/L)	q (mg/g)		
AM oxi 1 (3)	0,0504	0,050	138,30	63,95	73,76	62,56	75,14	49,95	87,64	47,64	89,94		
AM oxi 2 (3)	0,0504	0,050	138,30	68,46	69,29	64,99	72,73	58,74	78,92	56,08	81,56		
AM ñ oxi 1 (3)	0,0509	0,050	138,30	71,35	65,77	59,20	77,69	49,03	87,69	48,10	88,60		
AM ñ oxi 2 (3)	0,0507	0,050	138,30	71,92	65,46	54,93	82,22	48,33	88,72	43,94	93,05		
CA/AM (3)	0,0501	0,050	138,30	39,32	98,78	26,13	111,94	16,42	121,63	11,91	126,14		
AM oxi1 (9)	0,05	0,050	138,30	61,52	76,78	49,38	88,92	42,32	95,98	37,35	100,95		
AM oxi 2 (9)	0,0509	0,050	138,30	61,05	75,88	51,92	84,85	44,40	92,23	37,93	98,60		
AM ñ oxi 1 (9)	0,0505	0,050	138,30	54,46	83,00	49,95	87,47	41,98	95,37	39,20	98,12		
AM ñ oxi 2 (9)	0,0511	0,050	138,30	77,47	59,51	72,73	64,15	63,14	73,54	51,57	84,86		
CA/AM (9)	0,0508	0,050	138,30	19,20	117,23	10,87	125,42	8,33	127,93	5,55	130,66		

ANEXO E – Isotérmicas de Equilíbrio de Adsorção

No anexo E estão presentes os valores obtidos para as isotérmicas de equilíbrio de adsorção.

As tabelas E.1 a E.6 mostram os resultados obtidos na determinação da concentração de equilíbrio e da quantidade de soluto adsorvido nas soluções acid black 30 ppm, 100 ppm, 200 ppm e 300 ppm.

Tabela E.1 – Valores da concentração de equilíbrio e quantidade adsorvida para xerogel de carbono oxidado a pH entre 6 e 8.

Amostra	C_i (mg/L)	C_e (mg/L)	q (mg/g)
AB oxi (6-8)	100	81,71	14,11
AB oxi (6-8)		87,80	8,24
AB oxi (6-8)	200	250,91	13,86
AB oxi (6-8)		255,49	6,66
AB oxi (6-8)	300	365,24	22,11
AB oxi (6-8)		360,67	17,09
AB oxi (6-8)		369,82	8,81

Tabela E.2 – Valores da concentração de equilíbrio e quantidade adsorvida para xerogel de carbono oxidado a pH 9.

Amostra	C_i (mg/L)	C_e (mg/L)	q (mg/g)
AB oxi (9)	30	52,74	7,54
AB oxi (9)		64,94	0,00
AB oxi (9)	100	86,28	16,97
AB oxi (9)		89,33	7,61
AB oxi (9)		74,09	13,53
AB oxi (9)	200	234,15	31,32
AB oxi (9)		247,87	8,64
AB oxi (9)	300	377,44	10,26
AB oxi (9)		369,82	11,07
AB oxi (9)		371,34	8,28

Tabela E.3 – Valores da concentração de equilíbrio e quantidade adsorvida para xerogel de carbono não oxidado a pH entre 6 e 8.

Amostra	C_i (mg/L)	C_e (mg/L)	q (mg/g)
AB ñ oxi (6-8)	30	63,41	0,74
AB ñ oxi (6-8)	100	90,85	13,42
AB ñ oxi (6-8)		92,38	7,42
AB ñ oxi (6-8)		258,54	7,02
AB ñ oxi (6-8)	200	263,11	1,88
AB ñ oxi (6-8)		264,63	0,76
AB ñ oxi (6-8)		365,24	19,47
AB ñ oxi (6-8)	300	359,15	17,81

Tabela E.4 – Valores da concentração de equilíbrio e quantidade adsorvida para xerogel de carbono não oxidado a pH 9.

Amostra	C_i (mg/L)	C_e (mg/L)	q (mg/g)
AB ñ oxi (9)	30	58,84	3,76
AB ñ oxi (9)		61,89	1,51
AB ñ oxi (9)	100	92,38	12,12
AB ñ oxi (9)		90,85	8,23
AB ñ oxi (9)		84,76	9,90
AB ñ oxi (9)	200	235,67	26,60
AB ñ oxi (9)		237,20	17,77
AB ñ oxi (9)		217,38	20,72
AB ñ oxi (9)	300	362,20	25,26
AB ñ oxi (9)		369,82	11,29
AB ñ oxi (9)		362,20	12,88

Tabela E.5 – Valores da concentração de equilíbrio e quantidade adsorvida para carvão activado a pH entre 6 e 8.

Amostra	C_i (mg/L)	C_e (mg/L)	q (mg/g)
CA/AB (6-8)	30	55,79	4,55
CA/AB (6-8)	100	74,09	16,69
CA/AB (6-8)		60,37	19,54
CA/AB (6-8)		228,05	37,22
CA/AB (6-8)	200	217,38	29,74
CA/AB (6-8)		218,90	23,14
CA/AB (6-8)		345,43	24,50
CA/AB (6-8)	300	339,33	22,64

Tabela E.6 – Valores da concentração de equilíbrio e quantidade adsorvida para carvão activado a pH 9.

Amostra	C_i (mg/L)	C_e (mg/L)	q (mg/g)
CA/AB (9)	30	46,65	17,69
CA/AB (9)		57,32	4,54
CA/AB (9)		34,45	15,06
CA/AB (9)	100	80,18	23,54
CA/AB (9)		55,79	28,23
CA/AB (9)		71,04	15,12
CA/AB (9)	200	217,38	46,64
CA/AB (9)		223,48	25,32
CA/AB (9)		217,38	24,15
CA/AB (9)	300	322,56	60,44
CA/AB (9)		327,13	37,09
CA/AB (9)		328,66	27,95

Nas tabelas E.7 a E.12 são apresentados os resultados obtidos na determinação da concentração de equilíbrio e da quantidade de soluto adsorvido nas soluções azul de metileno 30 ppm, 100 ppm e 300 ppm.

Tabela E.7 – Valores da concentração de equilíbrio e quantidade adsorvida para xerogel de carbono oxidado a pH entre 6 e 8.

Amostra	C_i (mg/L)	C_e (mg/L)	q (mg/g)
CA/AB (9)		46,65	17,69
CA/AB (9)	30	57,32	4,54
CA/AB (9)		34,45	15,06
CA/AB (9)		80,18	23,54
CA/AB (9)	100	55,79	28,23
CA/AB (9)		71,04	15,12
CA/AB (9)		217,38	46,64
CA/AB (9)	200	223,48	25,32
CA/AB (9)		217,38	24,15
CA/AB (9)		322,56	60,44
CA/AB (9)	300	327,13	37,09
CA/AB (9)		328,66	27,95

Tabela E.8 – Valores da concentração de equilíbrio e quantidade adsorvida para xerogel de carbono oxidado a pH 9.

Amostra	C_i (mg/L)	C_e (mg/L)	q (mg/g)
AM oxi (9)		22,20	10,64
AM oxi (9)	30	19,54	8,28
AM oxi (9)		12,03	9,77
AM oxi (9)		78,75	50,58
AM oxi (9)	100	75,74	19,30
AM oxi (9)		74,93	16,16
AM oxi (9)		296,48	70,74
AM oxi (9)	300	267,23	63,22
AM oxi (9)		222,48	41,10

Tabela E.9 – Valores da concentração de equilíbrio e quantidade adsorvida para xerogel de carbono não oxidado a pH entre 6 e 8.

Amostra	C_i (mg/L)	C_e (mg/L)	q (mg/g)
AM ñ oxi (6-8)		25,32	7,64
AM ñ oxi (6-8)	30	10,41	13,79
AM ñ oxi (6-8)		20,58	6,15
AM ñ oxi (6-8)		109,85	28,45
AM ñ oxi (6-8)	100	72,50	35,98
AM ñ oxi (6-8)		48,57	40,25
AM ñ oxi (6-8)		317,65	50,89
AM ñ oxi (6-8)	300	285,15	49,99
AM ñ oxi (6-8)		265,84	22,15

Tabela E.10 – Valores da concentração de equilíbrio e quantidade adsorvida para xerogel de carbono não oxidado a pH 9.

Amostra	C_i (mg/L)	C_e (mg/L)	q (mg/g)
AM ñ oxi (9)		22,32	9,69
AM ñ oxi (9)	30	16,30	10,36
AM ñ oxi (9)		16,77	8,02
AM ñ oxi (9)		95,28	35,08
AM ñ oxi (9)	100	80,37	29,98
AM ñ oxi (9)		60,36	22,77
AM ñ oxi (9)		294,63	15,51
AM ñ oxi (9)	300	250,00	37,63
AM ñ oxi (9)		227,34	40,70

Tabela E.11 – Valores da concentração de equilíbrio e quantidade adsorvida para carvão activado a pH entre 6 e 8.

Amostra	C_i (mg/L)	C_e (mg/L)	q (mg/g)
CA/AM (6-8)		11,79	20,22
CA/AM (6-8)	30	13,07	11,50
CA/AM (6-8)		14,92	9,00
CA/AM (6-8)		47,64	90,30
CA/AM (6-8)	100	65,68	25,23
CA/AM (6-8)		49,72	28,65
CA/AM (6-8)		190,33	113,23
CA/AM (6-8)	300	161,19	86,93
CA/AM (6-8)		197,73	56,26

Tabela E.12 – Valores da concentração de equilíbrio e quantidade adsorvida para carvão activado a pH 9.

Amostra	C_i (mg/L)	C_e (mg/L)	q (mg/g)
CA/AM (9)		16,77	15,92
CA/AM (9)	30	9,94	14,33
CA/AM (9)		11,56	10,71
CA/AM (9)		28,68	107,89
CA/AM (9)	100	63,14	26,71
CA/AM (9)		52,15	27,25
CA/AM (9)		233,70	71,78
CA/AM (9)	300	204,09	65,36
CA/AM (9)		131,94	88,33

Nas tabelas E.13 e E.14 são apresentados os somatórios dos quadrados dos resíduos obtidos no ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich.

Tabela E.13 – Valores do somatório do quadrado dos resíduos para os modelos de Langmuir e Freundlich para solução acid black.

Amostra	pH	Isotérmica Langmuir	Isotérmica Freundlich
		R^2	R^2
AB oxi		167,95	162,43
AB ñ oxi	6-8	119,69	115,01
CA		315,42	364,18
AB oxi		559,62	580,63
AB ñ oxi	9	95,40	107,53
CA		1079,98	1039,12

Tabela E.14 – Valores do somatório do quadrado dos resíduos para os modelos de Langmuir e Freundlich para solução azul de metileno.

Amostra	pH	Isotérmica Langmuir	Isotérmica Freundlich
		R^2	R^2
AM oxi		94,60	148,00
AM ñ oxi	6-8	220,90	248,61
CA		3854,04	4145,49
AM oxi		585,51	678,35
AM ñ oxi	9	54,71	147,32
CA		5921,10	6606,48