

Preparação, caracterização e modificação de adsorventes para remoção de pesticidas de águas



Dissertação apresentada à Universidade de Évora
Para obtenção do grau de Mestre em Análises Químicas Ambientais

Ângela de Sousa Nunes

Sob orientação de:

Professora Doutora Isabel Pestana da Paixão Cansado
Professora Doutora Paula Cristina Gonçalves Pereira Galacho

Évora
2010

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

Preparação, caracterização e modificação de adsorventes para remoção de pesticidas de águas

Dissertação apresentada à Universidade de Évora
Para obtenção do grau de Mestre em Análises Químicas Ambientais

Ângela de Sousa Nunes

Sob orientação de:

Professora Doutora Isabel Pestana da Paixão Cansado
Professora Doutora Paula Cristina Gonçalves Pereira Galacho



**Évora
2010**

Esta dissertação não inclui as críticas e sugestões feitas pelo júri.

Agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de agradecer às minhas orientadores, Professora Doutora Isabel Cansado e Professora Doutora Cristina Galacho, pela permanente e incansável disponibilidade para me ajudar e pela amizade que sempre demonstraram. Sem elas, a concretização desta tese seria completamente impensável. Agradeço grandemente o enorme apoio que prestaram nos momentos em que estive ausente por motivos profissionais. Fico muito grata pela constante motivação e pelos conhecimentos que me transmitiram ao longo desta etapa.

Ao Professor Doutor Peter Carrott e à Professora Doutora Manuela Carrott agradeço profundamente a oportunidade de elaboração deste trabalho.

Ao grupo de investigação do Laboratório de Química de Superfícies, Professor Doutor Paulo Mourão e Professor Doutor João Nabais, aos colegas de laboratório, à Luísa, ao Carlos, ao Nélio, à Francisca, ao Filipe, ao Fernando e à Ana pelo companheirismo, apoio e simpatia. Demonstro também a minha gratidão à Ana Maria pela simpatia, boa disposição e disponibilidade no laboratório.

A toda a minha família e amigos, em especial ao meu sobrinho pequenino com o sorriso mais lindo do mundo, por todo o amor, carinho e constante apoio. À minha irmã que me ajudou imenso, a todos os níveis, durante esta e todas as outras fases da minha existência. Aos meus pais e aos meus irmãos pelo amor incondicional.

Ao meu namorado Mário por todo o carinho, pelo fantástico ser humano que é e porque me faz muito feliz.

Agradeço a todos aqueles, que directa ou indirectamente, contribuem e/ou contribuíram pelos momentos de alegria e ânimo ao longo da minha vida.

Resumo

O objectivo principal deste trabalho de mestrado consistiu em avaliar a potencial utilização de materiais adsorventes, nomeadamente, de carvões activados (AC) preparados por activação química com KOH, a partir de PET reciclado, e de materiais com estrutura mesoporosa ordenada, do tipo MCM-41 e SBA-15, na remoção de ácido 4 - cloro - 2 - metilfenoxiacético (MCPA) e de azul de metileno (MB), presentes nas águas. Nesta tese apresentam-se estudos de preparação e caracterização de materiais micro e mesoporosos e também estudos de avaliação da capacidade adsortiva em fase líquida.

Prepararam-se três materiais microporosos, nomeadamente, PET-2-700, PET-2-700ox (AC oxidado) e PET-2-700red (AC reduzido), dois materiais constituídos exclusivamente por mesoporos, Si-MCM-41 e Ti-MCM-41-50 e dois materiais contendo maioritariamente mesoporos, mas que também possuem alguma microporosidade, tais como, Si-SBA-15 e Ti-SBA-15-50.

A caracterização textural dos adsorventes foi inferida por adsorção de azoto a 77K e por difracção de raios X. Recorreu-se a três métodos de análise das isotérmicas, nomeadamente, Dubinin-Radushkevich, Brunauer-Emmett-Teller e alfa-s (α_s). A caracterização química dos AC foi realizada recorrendo-se a técnicas de análise elementar (AE) e espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR) e à determinação do ponto de carga zero.

Os três carvões activados possuem valores de área superficial externa idênticos, o PET-2-700 possui o maior volume microporoso e o PET-2-700ox exibe o maior diâmetro de poros. Por outro lado, o PET-2-700ox possui um carácter fortemente ácido, o PET-2-700 exibe carácter ligeiramente ácido e o PET-2-700red apresenta propriedades ligeiramente alcalinas. Com base na AE, todas as amostras possuem percentagens de carbono elevadas, sendo que o PET-2-700red apresenta o valor mais elevado.

Os resultados obtidos para a caracterização estrutural dos revelaram a obtenção de materiais mesoporosos de alta qualidade, definida pela elevada regularidade e uniformidade da estrutura porosa. A análise dos parâmetros de caracterização textural permitiu inferir que os quatro materiais mesoporosos possuem valores de área superficial elevados, e que os materiais SBA-15 apresentam valores de volume poroso

total e de tamanho de poros superiores aos manifestados pelos MCM-41. A incorporação de titânio não conduziu a uma perda significativa de qualidade dos materiais substituídos em relação às correspondentes amostras de sílica.

Efectuaram-se estudos de adsorção em fase líquida de forma a avaliar a possível aplicação dos vários adsorventes na remoção de MCPA e de MB de efluentes líquidos. concluiu-se que o tempo de equilíbrio de 72 horas seria adequado e que a capacidade de adsorção dos vários AC era superior em meio ácido. Com base nas isotérmicas de adsorção do MCPA e do MB e na aplicação da representação de Langmuir e de Freundlich, foi possível concluir que o PET-2-700 possui a maior capacidade de adsorção do MCPA, 1.42 mmol/g, enquanto que o PET-2-700ox revelou a maior capacidade de adsorção do MB, 1.43 mmol/g. Na realidade, os materiais microporosos estudados apresentaram percentagens de remoção elevadas, tanto do MCPA como do MB. Relativamente aos materiais mesoporosos ordenados preparados neste trabalho, a percentagem de remoção de para os poluentes em estudo foi relativamente baixa, constatando-se que nesta fase dos estudos não constituem uma alternativa viável à utilização dos AC. No entanto, uma funcionalização criteriosa dos mesmos pode, eventualmente proporcionar um aumento da capacidade adsortiva.

Preparation, characterization and modification of adsorbents for water pesticide removal

Abstract

The work presented in this master thesis, consisted of evaluating the potential use of different adsorbents materials, like activated carbon (AC) prepared by chemical activation with KOH, from recycled poly(ethylene terephthalate) (PET) and materials with ordered mesoporous structure such as MCM-41 and SBA-15, for removing acid 4-chlorine-2-metilfenoxiacetic and methylene blue from aqueous phase.

We had prepared three microporous materials, PET-200-700, PET-2-700ox (AC oxidized) and PET-2-700red (reduced AC), two materials consisting exclusively of mesopores, Si-MCM-41 and Ti-MCM-41-50 and two materials containing mainly mesopores, but also having some microporosity, such as Si-SBA-15 and Ti-SBA-15-50. The textural characterization of the adsorbents was inferred by nitrogen adsorption at 77K and X-ray diffraction. Three methods were used to analyse the isotherms, namely, Dubinin-Radushkevich, Brunauer-Emmett-Teller and alpha-s (α_s). The chemical characterization of AC was performed using the elementary analysis, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and determination of the point of zero charge.

Concerning the AC, the three present almost the same external surface area, PET-2-700 has a high micropore volume and PET-2-700ox shows the largest pore size diameter. On the other hand, PET-2-700ox had a strong acid character, PET-2-700 exhibits just a slightly acid character and PET-2-700red presents alkaline properties. The AE analysis allows confirming the high carbon content of these AC, with PET-2-700red exhibiting the highest carbon proportion.

The results from the structural characterization of the mesoporous materials, had disclosed the attainment of materials with high quality, defined by the raised regularity and uniformity of the porous structure. The analysis of the textural parameters allowed inferring that the four studied mesoporous materials possess high superficial area. The SBA-15 type materials present higher values of total porous volume and pores size diameter as the MCM-41. Also, the titanium incorporation did not lead to a significant loss of quality of the materials substituted in relation to the corresponding silica samples.

The adsorption studies in liquid phase allow evaluating the possibility of using the different adsorbents for the MCPA and the MB removal. The kinetic studies had allowed to state the equilibrium time as 72 hours and a higher adsorption capacity was achieved in an acid medium. The influence of the pH of the medium, on the MCPA adsorption was evaluated. The MCPA and MB isotherms were analysed based on the Langmuir and Freundlich equation, the representations presented an excellent linearity, indicating the applicability of these equations to these systems. Also, it allow concluded that PET-2-700 had a higher adsorption capacity for MCPA, 1.42 mmol/g, and PET-2-700ox had a higher adsorption capacity for MB, 1.43 mmol/g.

The AC used presented high removal percentages for MCPA and MB. Concerning the mesoporous materials prepared in this work, the percentage removal for the pollutants in study was relatively low, and evidencing that at the moment these mesoporous materials do not constitute a viable alternative to the AC. However, an astute functionalisation of the same ones can, eventually provide an increase of the adsorption capacity.

Lista de símbolos e abreviaturas

β	Coefficiente de afinidade do adsorativo.
θ	Ângulo de Bragg.
λ	Comprimento de onda.
ρ_L	Densidade do adsorativo líquido.
σ	Área efectiva de uma molécula de adsorvato na monocamada.
a_0	Parâmetro da célula unitária.
A_{BET}	Área superficial específica obtida pelo método BET.
AC	Carvão Activado (<i>Activated Carbon</i>).
AE	Análise Elementar.
A_{ext}	Área superficial específica externa obtida pelo método α_s .
A_s	Área superficial específica obtida pelo método α_s .
$A_{s (ref)}$	Área superficial específica de referência obtida pelo método α_s .
b_α	Declive da representação α_s .
BDDT	Brunauer, Deming, Deming e Teller.
BET	Brunauer, Emmett e Teller.
$C_6H_8N_2O_2S$	Sulfanilamida.
$C_{12}H_{14}N_4O_4$	Ciclohexanona-2,4-dinitro fenil hidrazona.
$C_{16}TMABr$	Designação abreviada do surfactante de brometo de hexadeciltrimetilamónio, fórmula geral $C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$.

C_{eq}	Concentração de equilíbrio.
C_{BET}	Constante BET.
CH₄	Metano.
C_nTMABr	Designação abreviada dos surfactantes de brometo de alquiltrimetilamônio, fórmula geral C _n H _{2n+1} (CH ₃) ₃ NBr.
CO	Monóxido de Carbono.
CO₂	Dióxido de Carbono.
DR	Dubinin-Radushkevich.
DRX	Difracção de Raios X.
d_{hkl}	Distância entre planos de índices de Miller (hkl).
D_p(H)_{cor}	Diâmetro de poro hidráulico corrigido.
E₀	Energia característica de adsorção para um vapor referência.
E₁	Energia molar de adsorção na primeira camada.
E_L	Energia molar de condensação do adsorativo.
EPA	Agência de Protecção Ambiental (<i>Environmental Protection Agency</i>).
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier (<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>).
HCl	Ácido clorídrico.
H₃PO₄	Ácido fosfórico.
HNO₃	Ácido nítrico.
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada (<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>).

KBr	Brometo de potássio.
K_F	Constante de Freundlich.
K_L	Constante de Langmuir.
KOH	Hidróxido de potássio.
L₀	Diâmetro de poros obtido pelo método DR.
m_s	Massa de adsorvente.
M	Massa molar.
M41S	Família de materiais silicatos e alumnosilicatos.
MB	Azul de Metileno (<i>Methylene Blue</i>).
MCM-41	Peneiros moleculares mesoporosos constituídos por um sistema unidireccional de poros cilíndricos de dimensão uniforme e dispostos em arranjo hexagonal.
MCM-48	Peneiros moleculares mesoporosos que apresentam uma estrutura cúbica complexa constituída por um sistema de poros tridimensional e bicontínuo.
MCM-50	Peneiros moleculares mesoporosos que possuem um sistema lamelar bidimensional de folhas de sílica intervaladas por bicamadas de surfactante.
MCPA	Ácido 4-cloro-2-metilfenoxiacético (<i>2-Methyl-4-Chlorophenoxyacetic Acid</i>).
n_{0.4}^a	Quantidade adsorvida para um valor de pressão 0,4 p ⁰ .
n_{ads}	Quantidade de gás adsorvida por unidade de massa de adsorvente.
n_F	Constante ou expoente de Freundlich.

n_m^a	Capacidade da monocamada.
N	Número de Avogadro.
NaNO₃	Nitrato de sódio.
NaOH	Hidróxido de sódio.
NH₃	Amoníaco.
NO₂	Dióxido de azoto.
p	Pressão de equilíbrio do adsortivo.
p°	Pressão de saturação de vapor do adsortivo.
p/p°	Pressão relativa de equilíbrio.
P₁₂₃	Poli (etileno glicol) - bloco - poli (propileno glicol) - bloco - poli (etileno glicol).
PCZ	Ponto de Carga Zero.
PEEK	Poli (éter-éter-cetona).
PET	Poli (tereftalato de etileno).
PET-2-700	Poli (tereftalato de etileno), obtido com uma razão de 2:1 (KOH : PET), à temperatura de carbonização/ativação de 973K.
PET-2-700ox	Poli (tereftalato de etileno), obtido com uma proporção de 2:1 (KOH : PET), à temperatura de carbonização/ativação de 973K, submetido a um processo de oxidação.
PET-2-700red	Poli (tereftalato de etileno), obtido com uma proporção de 2:1 (KOH : PET), à temperatura de carbonização/ativação de 973K, submetido a um processo de redução.
2-PrOH	2-Propanol ou álcool isopropílico.

q_m	Capacidade máxima de adsorção da monocamada.
Q_{ads}	Quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente à concentração C_{eq} .
R	Constante universal dos gases ideais.
R_L	Parâmetro que permite estimar a forma da isotérmica.
Si-MCM-41	Silicatos mesoporosos constituídos por um sistema unidireccional de poros cilíndricos de dimensão uniforme e dispostos em arranjo hexagonal.
Si-SBA15	Material constituído unicamente por sílica, exhibe uma estrutura porosa hexagonalmente ordenada, composta por um sistema unidireccional de mesoporos cilíndricos uniformes interligados por microporos.
Si/Ti	Razão molar silício titânio.
SO₂	Dióxido de enxofre.
T	Temperatura.
TEOS ou Si(OEt)₄	Tetraetoxissilano.
Ti(OPrⁱ)₄	<i>iso</i> -Propóxido de Titânio (IV).
Ti-MCM41-50	Peneiros moleculares de titanossilicato com estrutura mesoporosa MCM-41, cuja razão molar de síntese Si/Ti = 50.
Ti-SBA15-50	Peneiros moleculares de titanossilicato com estrutura SBA-15, obtidos pelo método híbrido, cuja razão molar de síntese Si/Ti = 50.
TVFM	Teoria do Preenchimento Volúmico de Microporos.

UV-Vis	Espectroscopia de ultravioleta e visível (<i>Ultraviolet-Visible Spectroscopy</i>).
V	Volume do adsorbato nos microporos.
V₀	Volume poroso obtido pelo método DR.
V_{smi}	Volume microporoso específico obtido pelo método α_s .
V_s	Volume poroso total obtido pelo método α_s .

Índice geral

Agradecimentos	i
Resumo	ii
Abstract	iv
Lista de símbolos e abreviaturas	vi
Índice geral	xii
Índice de figuras	xvi
Índice de tabelas	xix
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. ENQUADRAMENTO	2
1.2. ADSORTIVOS EM ESTUDO	5
1.2.1. Corante cloreto de 3,7-bis(dimetilamino)-fenotiazina-5-io (MB)	5
1.2.2. Herbicida ácido 4-cloro-2-metilfenoxiacético (MCPA)	6
1.3. PROCESSO DE ADSORÇÃO	6
1.4. ADSORVENTES EM ESTUDO	7
1.4.1. Carvões activados	8
1.4.1.1. Características gerais	8
1.4.1.2. Preparação de carvões activados	9
1.4.1.3. Aplicações dos carvões activados	11
1.4.1.4. Modificação dos carvões activados	12
1.4.2. Materiais mesoporosos M41S e SBAn	13
1.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES	16
1.5.1. Adsorção de azoto a 77K	16
1.5.1.1. Equação de Dubinin-Radushkevich	19
1.5.1.2. Equação de Brunauer-Emmett-Teller	20
1.5.1.3. Método α_s	22
1.5.2. Difraccção de raios X	24
1.5.3. Caracterização química	25
1.6. ADSORÇÃO EM FASE LÍQUIDA	26
1.6.1. Modelo de Langmuir	27

1.6.2. Modelo de Freundlich	29
2. PARTE EXPERIMENTAL	30
2.1. PREPARAÇÃO DOS ADSORVENTES	31
2.1.1. Carvões Activados	31
2.1.1.1. Precursor	31
2.1.1.2. Reagentes e gases	31
2.1.1.3. Equipamento	31
2.1.1.4. Procedimento experimental	31
A. Preparação dos carvões activados	31
B. Modificação do carvão activado	33
B.1. Oxidação	33
B.2. Redução	33
2.1.2. Materiais mesoporosos ordenados	33
2.1.2.1. Reagentes	33
2.1.2.2. Equipamento	34
2.1.2.3. Procedimento experimental	34
A. Si-MCM-41	34
B. Ti-MCM-41	36
C. SBA-15	37
2.2. CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES	38
2.2.1. Adsorção de azoto a 77K	39
2.2.1.1. Gases	39
2.2.1.2. Equipamento	39
2.2.1.3. Procedimento experimental	40
2.2.2. Difraccção de Raios X	40
2.2.2.1. Equipamento	40
2.2.2.2. Condições operacionais	41
2.2.2.3. Procedimento experimental	41
2.2.3. Ponto de carga zero	41
2.2.3.1. Reagentes	41
2.2.3.2. Equipamento	41

2.2.3.3. <i>Procedimento experimental</i>	41
2.2.4. Espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier	42
2.2.4.1. <i>Reagentes</i>	42
2.2.4.2. <i>Equipamento</i>	42
2.2.4.3. <i>Procedimento experimental</i>	42
2.2.5. Análise elementar	43
2.2.5.1. <i>Reagentes e gases</i>	43
2.2.5.2. <i>Equipamento</i>	43
2.2.5.3. <i>Procedimento experimental</i>	43
2.3. ADSORÇÃO EM FASE LÍQUIDA	44
2.3.1. Reagentes	44
2.3.2. Equipamento	44
2.3.3. Procedimento experimental	44
2.3.3.1. <i>Herbicida ácido 4-cloro-2-metilfenoxiacético</i>	44
2.3.3.2. <i>Corante azul de metileno</i>	45
2.3.3.3. <i>Estudo cinético</i>	45
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
3.1. SELECÇÃO DOS ADSORVENTES	47
3.2. CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES	47
3.2.1. Difraccção de raios X	48
3.2.1.1. <i>Análise qualitativa dos difractogramas</i>	48
3.2.2. Adsorção de azoto a 77K	52
3.2.2.1. <i>Análise qualitativa das isotérmicas</i>	52
3.2.3. Determinação dos parâmetros texturais	56
3.2.4. Análise elementar e ponto de carga zero	62
3.2.5. Espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier	63
3.3. ADSORÇÃO EM FASE LÍQUIDA	65
3.3.1. Estudo cinético	66
3.3.2. Curvas de calibração do MCPA	67

3.3.3. Isotérmicas de adsorção do MCPA	67
3.3.4. Influência do pH do meio na remoção de MCPA	68
3.3.5. Influência da modificação do AC na remoção do MB e do MCPA	70
3.3.6. Isotérmicas de Langmuir e Freundlich	72
3.3.6.1. <i>Parâmetros de equilíbrio de Langmuir e de Freundlich</i>	74
4. CONCLUSÕES GERAIS	78
5. SUGESTÕES DE TRABALHO FUTURO	82
6. BIBLIOGRAFIA	84

Índice de figuras

Figura 1.1. Corte de um carbonizado e de um carvão activado [31].	8
Figura 1.2. Estrutura do grafeno.	8
Figura 1.3. Esquema da estrutura de um grânulo de carvão activado [26].	9
Figura 1.4. Representação esquemática do sistema hexagonal poroso do material MCM-41 [41].	14
Figura 1.5. Representação esquemática do material SBA15 antes e depois da calcinação [41].	15
Figura 1.6. Classificação IUPAC dos seis tipos de isotérmicas de adsorção física em sistemas gás-sólido [36].	17
Figura 1.7. Efeito da porosidade em hipotéticas isotérmicas de adsorção e correspondentes representações α_s : (a) sólido não poroso; (b) sólido mesoporoso; (c) sólido microporoso: (1) ultramicroporoso e (2) supermicroporoso [10].	23
Figura 1.8. Representações das isotérmicas de adsorção de Langmuir [29].	29
Figura 2.1. Representação esquemática do procedimento experimental utilizado na preparação do AC.	32
Figura 2.2. Representação esquemática do procedimento experimental para a síntese à temperatura ambiente dos materiais Si-MCM-41 [36].	35
Figura 2.3. Representação esquemática do procedimento experimental para a síntese à temperatura ambiente e por substituição isomórfica, dos materiais Ti-MCM-41-50 em meio alcoólico [36].	36
Figura 2.4. Esquema do procedimento experimental para a preparação hidrotérmica da amostra de Si-SBA-15 [42].	38

Figura 3.1. Difractogramas de raios X da amostra Si-MCM-41 (a) não calcinada (b) calcinada.	50
Figura 3.2. Difractogramas de raios X da amostra Ti-MCM-41-50 (a) não calcinada (b) calcinada.	50
Figura 3.3. Difractogramas de raios X da amostra Si-SBA-15 (a) não calcinada (b) calcinada.	51
Figura 3.4. Difractogramas de raios X da amostra Ti-SBA-15-50 (a) não calcinada e (b) calcinada.	51
Figura 3.5. Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K para os diferentes carvões activados.	53
Figura 3.6. Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K para as amostras (a) Si-MCM-41 e (b) Ti-MCM-41-50.	55
Figura 3.7. Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K para as amostras (a) Si-SBA-15 e (b) Ti-SBA-15-50.	55
Figura 3.8. Representações DR dos carvões activados.	57
Figura 3.9. Representações α_s dos carvões activados.	57
Figura 3.10. Representações α_s para as amostra (a) Si-MCM-41 e (b) Ti-MCM-41-50.	59
Figura 3.11. Representações α_s para as amostra (a) Si-SBA-15 e (b) Ti-SBA-15-50.	59
Figura 3.12. Espectro de FTIR obtido no PET-2-700.	63
Figura 3.13. Espectro de FTIR obtido no PET-2-700ox.	64
Figura 3.14. Espectro de FTIR obtido no PET-2-700red.	64
Figura 3.15. Estudo cinético de adsorção do MB no PET-2-700, em meio neutro.	66

- Figura 3.16.** Curva de calibração do MCPA, em meio ácido, obtida a $\lambda = 228.6$ nm. ($A = 0,0429$ [MCPA], $R^2 = 0,9998$). 67
- Figura 3.17.** Isotérmicas de adsorção do MCPA no PET-2-700, em meio ácido, obtidas a $\lambda = 228.6$ e 279.0 nm. 68
- Figura 3.18.** Isotérmica de adsorção do MCPA no PET-2-700, em meio ácido, obtida a $\lambda = 228.6$ nm. 69
- Figura 3.19.** Isotérmica de adsorção do MCPA no PET-2-700, em meio neutro, obtida a $\lambda = 228.6$ nm. 69
- Figura 3.20.** Isotérmica de adsorção do MCPA no PET-2-700, em meio básico, obtida a $\lambda = 228.6$ nm. 70
- Figura 3.21.** Influência do pH do meio na adsorção do MCPA pelo PET-2-700, $\lambda = 228.6$ nm. 70
- Figura 3.22.** Isotérmica de adsorção do MB no PET-2-700, em meio neutro. 71
- Figura 3.23.** Influência da modificação do AC na adsorção do MB, em meio neutro, $\lambda = 228.6$ nm. 71
- Figura 3.24.** Influência da modificação do AC na adsorção do MCPA, em meio ácido, $\lambda = 228.6$ nm. 72
- Figura 3.25.** Aplicação da representação de Langmuir à adsorção do MB no PET-2-700, em meio neutro. 73
- Figura 3.26.** Aplicação da representação de Freundlich à adsorção do MB no PET-2-700, em meio neutro. 73
- Figura 3.27.** Aplicação da equação de Langmuir à adsorção do MCPA pelos diferentes AC, em meio ácido, $\lambda = 228.6$ nm. 74
- Figura 3.28.** Aplicação da equação de Freundlich à adsorção do MCPA pelos diferentes AC, em meio ácido, $\lambda = 228.6$ nm. 74

Índice de tabelas

Tabela 1.1. Características dos adsorvivos [4, 17, 18].	5
Tabela 2.1. Resumo dos adsorventes e das condições experimentais utilizadas.	45
Tabela 3.1. Parâmetros de caracterização textural obtidos a partir da análise das isotérmicas de adsorção de N ₂ a 77 K e dos difractogramas de raios X.	60
Tabela 3.2. Parâmetros de caracterização química dos diferentes carvões activados.	62
Tabela 3.3. Resultados da aplicação da equação de Langmuir e de Freundlich às isotérmicas de adsorção do MB e do MCPA nos diferentes carvões activados.	75
Tabela 3.4. Remoção máxima do MB (pH=7) e do MCPA (pH=3) pelos vários carvões activados.	77

1. INTRODUÇÃO

1.1. ENQUADRAMENTO

Durante os últimos 30 anos, têm sido efectuados e publicados vários estudos sobre o uso abusivo de poluentes, devido ao facto de diversos compostos orgânicos e inorgânicos serem descarregados frequentemente nas águas e nos solos, alterando o equilíbrio ecológico [1-3]. Entre estes poluentes, encontram-se os pesticidas que são necessários para assegurar a elevada produção de alimentos, indispensável à sobrevivência da população mundial e aos padrões de vida da humanidade. Os corantes são também muito utilizados em vários tipos de indústria incluindo, cosmética, couro, alimentar, farmacêutica, têxtil, entre outras [4-6].

A remoção dos referidos compostos de águas subterrâneas ou de superfície constitui um assunto de crucial importância. Como tal, existem vários métodos para tratamento de águas como tratamento biológico, adsorção, floculação, coagulação, oxidação química com ozono, hiper-filtração, fotodegradação, etc. [2, 6]. De entre todos os métodos empregues, a adsorção em materiais porosos é um dos mais utilizados. Os carvões activados (AC), com elevadas áreas superficiais e com possibilidade de modificação textural e química e de regeneração, constituem o grupo preferencial de adsorventes. Contudo as dimensões dos seus poros, na gama micro, confinam significativamente a gama de poluentes a serem adsorvidos. Esta limitação pode ser colmatada por recurso a materiais mesoporosos ordenados, os quais também apresentam elevadas áreas superficiais, possibilidade de controlo das propriedades de adsorção por funcionalização e dimensionamento dos poros na gama meso.

Na última década tem sido efectuado um estudo intensivo sobre a utilização de AC, obtidos a partir de várias fontes de carbono, como adsorventes para remoção de azul de metileno (MB) em fase aquosa. Quanto aos estudos de remoção do ácido 4-cloro-2-metilfenoxiacético (MCPA), com recurso à adsorção, estes são menos comuns.

Mahramanlioglu *et al.* [1] efectuaram um estudo sobre a remoção de MCPA em solução aquosa utilizando um adsorvente obtido a partir da elutrilite, que foi carbonizada a 973, 1073 e 1173 K. Este estudo demonstrou que os carvões resultantes possuem elevada capacidade para adsorver o MCPA, sendo que os valores da capacidade máxima de adsorção, obtidos com base na representação de Langmuir (n_{mL}), foram de 0.16 mmol/g, 0.15 mmol/g e 0.19 mmol/g para o AC (973K), para o AC (1073K) e para o AC (1173K), respectivamente.

Gimeno *et al.* [7] avaliaram a eficiência dos AC comerciais na remoção do MCPA, tendo concluído que os mesmos possuem uma elevada capacidade para adsorver este herbicida apresentando capacidades de remoção que variam entre 0.67 e 0.39 mmol/g.

Attia *et al.* [4] estudaram a capacidade de adsorção do MB em alguns carvões activados obtidos a partir de caroços de pêsego, os quais apresentavam carácter ácido, tendo concluído que todos os AC revelaram excelentes qualidades adsortivas, apresentando valores de n_{mL} entre 0.62 e 1.29 mmol/g.

Karagoz *et al.* [8] efectuaram um estudo sobre a adsorção do MB em AC provenientes de biomassa de óleo de girassol. Os autores concluíram que os AC exibem adsorção máxima a pH=6 e a 298 K. No entanto, as capacidades de adsorção são baixas, variando entre 0.032 e 0.051 mmol/g.

Relativamente ao poli (tereftalato de etileno) (PET), existem vários trabalhos na literatura que referem a sua utilização como precursor na preparação de AC. Sych *et al.* [9] utilizaram este precursor na preparação de um AC e concluíram que o processo de activação, a 1073K, origina um AC com micro e mesoporos. Este AC foi utilizado para avaliar a capacidade de adsorção do MB, o qual revelou elevada capacidade de adsorção, ou seja, 1.0 mmol/g.

Gonçalves *et al.* [10] prepararam vários AC a partir de PET, utilizando o KOH como agente activante, a diferentes temperaturas de activação, nomeadamente, 723, 873, 973, 1073, 1123 e 1173 K. O rendimento mais elevado foi obtido com a temperatura de activação de 973K, sendo este o critério de escolha da temperatura na preparação dos AC no presente trabalho. Os autores efectuaram alguns estudos de adsorção do MB e do MCPA, em AC obtidos a partir de poli (éter-éter-cetona) (PEEK). Para uma solução de concentração inicial de 100 ppm, a percentagem de remoção do MB e a capacidade adsortiva era de 98,6% e 1.31 mmol/g respectivamente.

Quanto à utilização dos materiais mesoporosos ordenados em estudos de adsorção, refira-se que, ultimamente, têm sido publicados alguns trabalhos referentes ao MB, contudo, o MCPA não tem sido alvo de investigação nos materiais em causa.

Wang *et al.* [11], estudaram a reversibilidade do processo de adsorção do MB em materiais de sílica mesoporosa, em meio aquoso. Os autores concluíram que a adsorção nas amostras MCM-41 e MCM-48 era reversível e que a capacidade de adsorção era baixa enquanto nos MCM-50 o processo de adsorção era irreversível e a capacidade de adsorção era elevada. Sahu *et al.* [12], demonstraram que o adsorvente

TiO₂/SBA-15 era capaz de remover até 40% de uma solução aquosa de MB com uma concentração inicial de 40mg/L. Zanjanchi *et al.* [13] constataram que, após 1 hora de contacto dos materiais mesoporos com uma solução aquosa de MB de concentração inicial de 30ppm, as percentagens de remoção deste adsorvente foram de 60% e 43% para as amostras MCM-41 e TiO₂/MCM-41, respectivamente. Os valores de n_{mL} obtidos foram de 0.23 mmol/g para o MCM-41 e de 0.17 mmol/g para o TiO₂/MCM-41.

Moriguchi *et al.* [14] estudaram a adsorção de MB em materiais metalossilicatos mesoporos e verificaram que os valores de capacidade de adsorção variaram entre 0.09 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ e 0.42 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$. Os resultados decorrentes de um estudo efectuado por Ho *et al* [15] revelaram que o MCM-41, que contém grupos carboxílicos, é considerado um bom adsorvente na remoção de MB, apresentando um valor de n_{mL} de 0.14 mmol/g.

Yan *et al* [16] preparam dois materiais de sílica mesoporosa, um com poros largos (MCM-41L) e outro com poros estreitos (MCM-41S), e efectuaram estudos de adsorção do MB. Os autores concluíram que, a pH=10, os valores de n_{mL} foram de 0.43 mmol/g para o MCM-41L e de 0.37 mmol/g para o MCM-41S.

O grupo de investigação, no qual o trabalho apresentado nesta tese se integra, possui uma larga experiência no que se reporta à preparação e caracterização de materiais micro e mesoporos. No que respeita aos materiais microporosos, incluem-se os carvões activados preparados com recurso a diferentes precursores (fibras acrílicas, PET, PEEK, cortiça, materiais lenho-celulósicos, entre outros) e diferentes formas de activação (activação química e activação física). No que se refere à adsorção em fase líquida, o grupo de investigação possui experiência na remoção de metais pesados, mercúrio, fenóis, clorofenóis, nitrofenóis e pesticidas com carvões activados de diferentes proveniências. Relativamente aos materiais mesoporosos incluem-se materiais constituídos unicamente por sílica e modificados com metais, nomeadamente, titânio e alumínio.

Este estudo revela-se de grande importância, tendo em conta que diariamente são lançados uma vasta quantidade e diversidade de pesticidas para as águas, como já foi referido anteriormente, tornando-se impreterível a sua remoção. Para tal, é fundamental produzir adsorventes bastante eficientes no processo de remoção e que sejam relativamente baratos. Pretende-se, com este trabalho um melhor conhecimento sobre o fenómeno de adsorção dos adsorventes obtidos a partir de PET reciclado e dos materiais mesoporosos sintetizados, nomeadamente, MCM-41 e SBA-15.

1.2. ADSORTIVOS EM ESTUDO

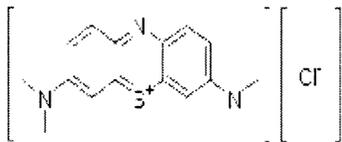
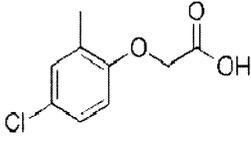
Neste trabalho apresentam-se os estudos de adsorção em fase líquida do MB, corante usado como referência, e do MCPA, em AC e materiais mesoporosos do tipo MCM-41 e SBA-15. Na tabela 1.1 estão incluídas algumas propriedades dos adsortivos estudados.

1.2.1. Corante cloreto de 3,7-bis(dimetilamino)-fenotiazina-5-io (MB)

O MB é um corante catiónico orgânico da família das tiazinas, usado intensivamente na indústria têxtil (coloração de lã, de algodão e de seda), biológica, química e médica, servindo, por exemplo, de antídoto contra o envenenamento por cianeto [19, 20]. É um composto aromático heterocíclico, inodoro, sólido verde-escuro e é solúvel em água (50g/L a 293K), produzindo uma solução azul [21, 22].

Os efluentes contendo este tipo de corante são especialmente problemáticos para as plantas e também para o Homem, pois estes compostos tendem a formar, por meio de um processo de degradação anaeróbia natural, aminas potencialmente carcinogênicas [19, 20].

Tabela 1.1. Características dos adsortivos [4, 17, 18].

Propriedades físicas	Adsortivos	
	Corante MB	Herbicida MCPA
Massa Molecular (g/mol)	319.85	200.62
Fórmula Molecular	$C_{16}H_{18}ClN_3S$	$C_9H_9ClO_3$
Fórmula de estrutura		
Diâmetro molecular (Å)	13-15	7-9
Densidade (g/cm ³)	0.9	1.18-1.21

1.2.2. Herbicida ácido 4-cloro-2-metilfenoxiacético (MCPA)

O ácido 4-cloro-2-metilfenoxiacético (MCPA) é um herbicida, que pertence à classe III (ligeiramente tóxico e perigoso) na classificação toxicológica da EPA e é considerado um pesticida de uso geral [17].

O MCPA pertence à classe dos herbicidas fenoxiacéticos e é usado para controlar ervas daninhas em campos de cereais, linho, arroz, vinhas, ervilhas, batatas, prados e silvicultura. Este herbicida possui uma solubilidade de 825 mg/L em água a 293K e pode ser lixiviado nos solos [17].

Os produtos que contêm MCPA podem ser considerados perigosos para o Homem, devido à sua potencial capacidade para provocar irritações graves nos olhos, problemas na fala, contracção muscular, convulsões e espasmos, excesso de salivação, diminuição da pressão sanguínea e inconsciência [17].

De acordo com o regulamento de drenagem de águas residuais industriais, dos serviços municipalizados de água e saneamento de Sintra, aprovado pela Câmara Municipal em 13/11/2003, o valor máximo admissível (VMA) para o MCPA em águas residuais industriais é 8 mg/L [23].

Em relação aos valores-guia para a água potável na União Europeia, foram estabelecidos para o MCPA, em 1987, 1991 e 1994, valores de 0.5 µg/L, 1.5 µg/L e 2.0 µg/L, respectivamente [24].

1.3. PROCESSO DE ADSORÇÃO

A adsorção, essencialmente um fenómeno de superfície, está especificamente relacionada com dois tipos de interfaces, sólido-gás e sólido-líquido, caracterizando respectivamente a adsorção em fase gasosa e a adsorção em fase líquida [25].

O processo de adsorção em fase líquida dá-se quando uma superfície sólida (adsorvente) entra em contacto com uma solução com um ou mais constituintes (adsortivos), havendo transferências destes para a superfície do adsorvente. Neste sistema, as moléculas de adsortivo são atraídas para a zona interfacial, levando à formação de uma camada superficial de moléculas de adsortivo, devido ao desequilíbrio de forças na superfície do adsorvente [3, 26, 27].

Os factores que mais influenciam o processo de adsorção são: a distribuição e o tipo de poros; a concentração e tipo de grupos funcionais superficiais do adsorvente; o

tamanho molecular do adsorvivo; o tempo de contacto entre o adsorvivo e o adsorvente; o pH e a temperatura do meio [3-5, 25, 28].

Consoante o tipo de interacção entre o adsorvente e o adsorvivo, o processo de adsorção pode ser dividido em adsorção física e adsorção química [3, 25, 29]. No primeiro caso, as moléculas dos compostos fixam-se na superfície do adsorvente devido à presença de forças de atracção físicas relativamente fracas, e por isso o processo é reversível [25, 29]. Este tipo de adsorção surge quando as forças de atracção entre as moléculas do adsorvato e do adsorvente são superiores às forças de atracção entre as moléculas de adsorvato [3, 25, 29].

Na adsorção química, existem ligações químicas entre as moléculas de adsorvato e a superfície do adsorvente [3]. Neste tipo de adsorção ocorrem ligações mais fortes do que as anteriores, e assim no processo de desadsorção é necessária mais energia, e por isso, nalguns casos o processo é irreversível [25].

No caso da adsorção física, pode haver formação de uma multicamada, enquanto que no caso da adsorção química forma-se apenas uma única camada [3].

1.4. ADSORVENTES EM ESTUDO

Os AC são referidos como apresentando excelentes capacidades de remoção de metais pesados, corantes, pesticidas e herbicidas. Contudo, a sua utilização é muitas vezes reduzida por razões económicas devido aos altos custos de produção e de regeneração. Como forma de suprir estes obstáculos, foram preparados AC com recurso à activação química, com KOH (agente activante) onde o PET reciclado foi utilizado como precursor.

Optou-se por utilizar o PET na preparação de AC, uma vez que este é acessível e economicamente viável, além de ser referido na literatura como um precursor que dá origem a materiais com elevada capacidade adsorviva. Relativamente aos materiais mesoporosos de estrutura ordenada optou-se por utilizar materiais do tipo MCM-41 e SBA-15 devido às suas potencialidades como adsorventes e de serem dois dos tipos de materiais mais estudados pelo grupo de investigação no qual o trabalho da minha tese se encontra integrado.

1.4.1. Carvões activados

1.4.1.1. Características gerais

O AC é um material poroso obtido a partir de precursores de origem natural ou sintética, rico em carbono, podendo conter também na sua constituição azoto, enxofre, oxigénio e hidrogénio. Este material possui elevada área superficial específica (500 a 3200 m²/g) desenvolvida por processos de activação física ou química [25, 30].

Os precursores e os processos de preparação são os factores mais importantes na indução das diferentes propriedades dos AC [6]. As propriedades químicas e adsorventes dos AC dependem directamente da presença de heteroátomos na sua superfície e da sua estrutura porosa, mais especificamente, área superficial específica, volume dos poros e distribuição do tamanho dos mesmos, como ilustrado na figura 1.1 [1, 6].

O AC é constituído por secções imperfeitas de lamelas de grafeno de tamanho reduzido que são dobradas e possuem vários defeitos estruturais, tal como se ilustra na figura 1.2 [25]. Estas lamelas estão ligadas umas às outras, formando uma rede tridimensional, o que possibilita a incorporação de uma quantidade elevada de heteroátomos nesta estrutura, alterando então as propriedades adsorventes do carvão [1, 6, 25].



Figura 1.1. Corte de um carbonizado e de um carvão activado [31].

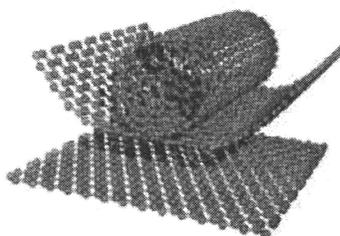


Figura 1.2. Estrutura do grafeno.

Na figura 1.3 apresentam-se três classes distintas de poros presentes nos carvões activados de acordo com a classificação da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*). Consoante o tamanho de poros, estes podem ser classificados da seguinte forma [32-36]:

- Microporos, poros com diâmetro < 2 nm (supermicroporos, poros com diâmetro entre 0,7 e 2 nm e ultramicroporos, poros com diâmetro $< 0,7$ nm);
- Mesoporos, poros com diâmetro entre 2 e 50 nm;
- Macroporos, poros com diâmetro > 50 nm.

Tendo em conta que os microporos são responsáveis pela maior parte da área superficial específica do AC, são estes os que mais influenciam o fenómeno de adsorção [37].

1.4.1.2. Preparação de carvões activados

Os precursores do AC são materiais que se enriquecem em carbono durante o tratamento térmico. Os precursores utilizados são muito diversificados e vão desde as cascas de coco, de arroz, de nozes, carvões minerais, madeiras, turfas, resíduos de petróleo, ossos de animais, caroços de pêssigo, damasco, amêndoa, ameixa, azeitona e cereja, grão de café e uma diversidade de fibras e polímeros, tais como fibras acrílicas e fibras de PET e ainda polímeros sobre a forma de granulado (PET, PEEK). O rendimento e a facilidade de activação dependem fortemente do material precursor [10, 30, 38].

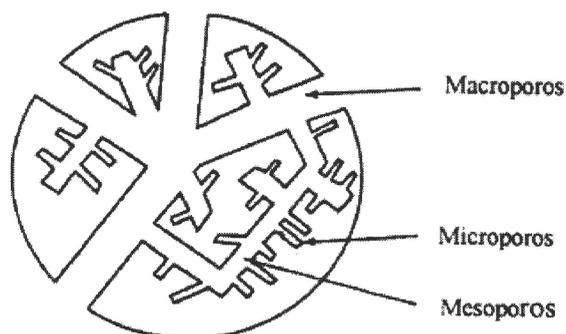


Figura 1.3. Esquema da estrutura de um grânulo de carvão activado [26].

Embora as condições de preparação do carvão activado possam ter influência na estrutura e propriedades do produto final, estas são determinadas principalmente pela natureza do precursor e temperatura de activação [10].

Os AC são obtidos através de duas etapas básicas: a carbonização do precursor e a activação propriamente dita. A carbonização consiste no tratamento térmico, designado por pirólise, do precursor em atmosfera inerte a temperatura superior a 473K. É uma etapa de preparação do material, onde se removem componentes voláteis e gases leves (monóxido de carbono, hidrogénio, dióxido de carbono e metano). Frequentemente o carbonizado é pouco eficaz nos processos de separação e purificação devido à inacessibilidade dos adsorptivos aos microporos, sendo por isso necessário, após a carbonização, recorrer a um processo de activação de modo a promover a abertura e alargamento dos poros e assim proporcionar o aumento da capacidade adsorptiva dos AC [10, 25, 27, 39].

Existem dois métodos distintos de activação. No primeiro temos a denominada activação física, em que o precursor sofre a carbonização numa atmosfera inerte e o carbonizado é activado com gases como o dióxido de carbono, vapor de água ou mesmo uma mistura de ambos, a temperaturas que variam entre 1073 e 1373K para CO_2 e vapor de água [10, 25-27, 30, 39]. Durante a activação, produz-se uma reacção entre o gás e os átomos de carbono mais reactivos, eliminando-os sob a forma de monóxido de carbono. A perda selectiva de átomos de carbono produz um aumento do volume microporoso, sendo que este aumenta com o tempo de activação. A activação com CO_2 implica uma reacção menos energética em comparação com o vapor de água e requer temperaturas mais elevadas. Como a molécula de CO_2 é uma molécula de maior dimensão quando comparada com a da água, produz uma difusão mais lenta através da estrutura porosa do carvão, diminuindo assim a quantidade de microporos. Contudo a presença do dióxido de carbono favorece uma activação mais uniforme, proporcionando mais homogeneidade ao carvão activado final [10].

Para além da activação física com vapor de água e dióxido de carbono, existe ainda a activação com oxigénio, sendo no entanto raramente utilizada, uma vez que produz uma elevada quantidade de óxidos sob a superfície e uma diminuição no rendimento do carbono [10].

O segundo método de preparação de AC, o qual foi utilizado neste trabalho, faz-se com recurso à activação química, onde um agente químico, como o cloreto de zinco, o ácido fosfórico ou o hidróxido de potássio, é misturado homogeneamente com o

precursor, ocorrendo os processos de carbonização e activação num único passo, a temperaturas inferiores às utilizadas na activação física. Estes agentes químicos são os mais utilizados, tendo em comum o facto de serem agentes desidratantes, que influenciam na decomposição que ocorre durante o processo de pirólise, aumentando o rendimento do produto final [8, 10, 26, 27, 30].

Na activação química, o uso de diferentes agentes activantes favorece certas propriedades do produto final. É referido na literatura que a activação que mais favorece o aumento da área superficial é a activação com hidróxidos, devido em parte ao aumento mais acentuado da microporosidade [10].

Durante o processo de activação química, os agentes activantes são incorporados nas partículas do precursor e durante a carbonização, reagem com os produtos resultantes da decomposição térmica, diminuindo deste modo a produção de matéria volátil e impedindo a contracção das partículas. A conversão do precursor é elevada e os agentes activantes são removidos por lavagens sucessivas após a carbonização e activação, formando-se então a microporosidade nos espaços que estes ocupavam [10].

Neste trabalho, utilizou-se o KOH como agente activante e o PET como precursor para a preparação do AC.

1.4.1.3. Aplicações dos carvões activados

O primeiro conhecimento do uso da capacidade de adsorção do carvão foi adquirido pelos Egípcios, onde este era utilizado para purificação de óleos e para aplicações medicinais, e pelos Hindus na Índia na filtração de água para beber, em 1500 A. C. [25, 26].

No século XVII, os navios de longo curso usavam pedaços de carvão nas pipas de água para prolongar a sua potabilidade. Contudo, apenas no século XVIII, quando os fenómenos de adsorção de gases e descoloração foram investigados pela primeira vez, foi iniciado o estudo sobre o AC [25]. A sua primeira utilização a nível comercial foi no açúcar de cana, promovendo o seu branqueamento através do uso de carvão de madeira e de ossos [25]. No século XIX, foram realizados vários ensaios com AC em diferentes aplicações em fase líquida, sendo a principal aplicação da época, o tratamento das águas [25].

Os processos de activação começaram a surgir no século XX, porém o grande desenvolvimento na produção de AC com alta qualidade deu-se durante a 1ª Guerra Mundial, com o fabrico de máscaras para gases com filtro de AC para adsorção de gases

tóxicos. Após a guerra, a sua utilização foi alargada ao tratamento de águas municipais, aos processos químicos e à purificação de gases [25].

Durante a 2ª Guerra Mundial, foi desenvolvido um tipo de AC com elementos impregnados com cobre, prata e cromo para remoção de gases tóxicos, que foi utilizado nas máscaras dos militares e nos filtros de ar dos tanques de guerra [25]. Posteriormente, o seu uso estendeu-se a várias aplicações industriais, tais como: recuperação de solventes, suportes catalíticos, purificação do ar e da água, clarificação de vinho, purificação farmacêutica, remoção de mercúrio de efluentes, adsorção de iodo radioactivo, recuperação de metais preciosos e utilização nos filtros de cigarros [5, 25, 30, 40].

O AC, sob a forma de granulado ou pó, é o adsorvente mais usado no tratamento de águas. Embora remova uma grande variedade de poluentes, é utilizado essencialmente para remoção de compostos orgânicos dissolvidos, pesticidas, cloro e ozono e na eliminação da cor, odor e sabor.

1.4.1.4. Modificação dos carvões activados

A modificação dos adsorventes têm como objectivo melhorar as características dos mesmos e contribuir para o aumento da capacidade adsortiva, e selectiva quer em fase gasosa como em fase líquida [5].

Os AC podem ser modificados quimicamente através de processos de oxidação superficial. A modificação química dum adsorvente através da oxidação favorece o aparecimento de grupos oxigenados que podem desempenhar um papel importante nos processos de estreitamento do tamanho dos poros, indo até à indução de propriedades de peneiro molecular no material em causa [33]. A quantidade e a variedade dos grupos oxigenados presentes na superfície são função da natureza do AC, do agente oxidante, do tempo de oxidação e da temperatura à qual esta é realizada. Vários complexos ácidos, básicos ou neutros podem ser formados na superfície dum carvão activado quando este é submetido a um processo de oxidação [33].

A introdução de grupos ácidos na superfície dos adsorventes, torna-os mais hidrofílicos e muda o comportamento dos mesmos face aos adsorvivos polares, o que influencia as capacidades adsortivas e a respectiva utilização, por exemplo, como catalisadores. Segundo Bansal *et al.* [33], a presença de grupos ácidos na superfície influencia mais a adsorção de moléculas orgânicas do que a porosidade e a área

superficial específica. Na prática, o estabelecimento de interações específicas, promove o aumento da adsorção de moléculas polares como a água, o amoníaco e os álcoois [33].

A oxidação pode ser realizada em meio aquoso com recurso a oxidantes fortes como o nitrato de ferro (III) hidratado, peróxido de hidrogénio, tiosulfato de amónio, ácidos (nítrico, fosfórico, sulfúrico), permanganato, cromato, entre outros ou em meio gasoso com recurso a gases fortemente oxidantes como o oxigénio, o dióxido de carbono, o ar e o ozono [33].

A quantidade e a natureza dos grupos funcionais presentes na superfície dum AC são função do precursor, da presença de aditivos durante a carbonização e activação, da temperatura e do tempo de activação, do agente oxidante, da quantidade de agente utilizado e da extensão da oxidação. Por sua vez, a química superficial pode ser alterada com recurso a tratamentos térmicos ou agentes oxidantes, redutores e mesmo passivantes. A capacidade de adsorção para os gases ou líquidos depende do tipo de adsorativo (forma, tamanho, configuração electrónica), das condições de trabalho (temperatura, pressão), da química superficial, da estrutura porosa e da distribuição de tamanho dos poros. A obtenção de materiais com propriedades de peneiro molecular implica frequentemente o recurso a modificações da estrutura microporosa [33].

1.4.2. Materiais mesoporosos M41S e SBAn

As características que definem um bom material mesoporoso, onde se incluem as sílicas mesoporosas periódicas, são: elevada área superficial, alta porosidade, distribuição de tamanho de poros estreita, elevada capacidade de adsorção, elevada estabilidade hidrotérmica, térmica e mecânica.

Na maioria dos casos, para sintetizar sílicas mesoporosas periódicas são necessários quatro reagentes, nomeadamente uma fonte de sílica, um agente estruturante (geralmente é um surfactante), um catalisador e um solvente. De acordo com esta metodologia de síntese, em 1989, cientistas de investigação de Mobil prepararam uma nova família de materiais, silicatos e aluminossilicatos, designada quimicamente por M41S. Esta família é constituída por três mesofases distintas, MCM-41, MCM-48 e MCM-50 [36].

De todos os materiais mesoporosos, o primeiro elemento da família M41S, o MCM-41 com uma estrutura composta por um sistema unidireccional de poros cilíndricos de dimensão constante e dispostos em arranjo hexagonal ($p6mm$), tal como se ilustra na figura 1.4, é o mais estudado. Tal facto é devido, principalmente, à sua

simplicidade estrutural e facilidade de preparação. Além disso, apresenta propriedades notáveis e pouco usuais que o distinguem das restantes mesofases periódicas, tais como poros cilíndricos e uniformes, distribuição de tamanho de poros estreita, efeitos de interconectividade e constrições nos poros negligenciáveis, elevado grau de ordenamento dos poros à escala sub-micrométrica, possibilidade de dimensionar o tamanho dos poros, elevados volumes de poros ($> 0,6 \text{ cm}^3/\text{g}$) e áreas superficiais ($700 - 1500 \text{ m}^2/\text{g}$), elevada quantidade de grupos silanol internos, elevada reactividade superficial, facilidade de modificação das propriedades superficiais, elevada estabilidade térmica, moderada estabilidade mecânica e em meio ácido [36].

O MCM-41 também é reconhecido como o sólido mesoporoso modelo mais adequado, e actualmente disponível, para estudos fundamentais no campo da adsorção.

O crescente interesse na evolução dos materiais sólidos conduziu ao aparecimento de novos materiais ordenados na gama mesoporosa. Foram então preparados diferentes tipos de materiais de sílica mesoestruturada com uma ampla diversidade periódica, nos quais se incluem os denominados SBA-n (*Santa Barbara Amorphous*) [42].

Embora, toda esta família tenha inúmeras singularidades desejáveis, foi o SBA-15 que imediatamente atraiu a atenção da maior parte da comunidade científica devido às suas promissoras características para aplicações tecnológicas e industriais, sendo hoje a estrutura do tipo SBA mais intensamente estudada [42].

O material SBA-15 também exhibe uma estrutura porosa hexagonalmente ordenada ($p6mm$), composta por um sistema unidireccional de mesoporos cilíndricos uniformes com dimensões que variam entre os 8 e os 30 nm, interconectados por

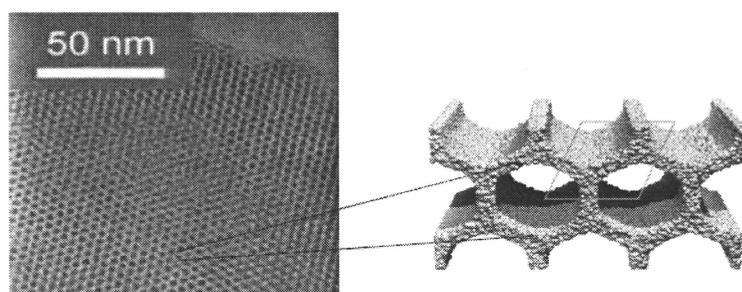


Figura 1.4. Representação esquemática do sistema hexagonal poroso do material MCM-41 [41].

microporos cujo diâmetro pode variar entre 0,5 e 1,5 nm [42], como pode ser observado na figura 1.5.

Como principais características destes materiais é de realçar a sua elevada área superficial específica ($> 700 \text{ m}^2/\text{g}$), elevado volume poroso ($2,5 \text{ cm}^3/\text{g}$), as paredes entre poros com elevada espessura e com uma quantidade significativa de microporos, e a elevada estabilidade hidrotérmica [42].

A elevada espessura das paredes de poros microporosas de sílica, é provavelmente responsável pela elevada estabilidade hidrotérmica dos materiais SBA-15 em comparação com a de outros materiais mesoporosos que possuem paredes porosas finas tais como os MCM-41 e os MCM-48 [42].

Durante algum tempo a comunidade científica considerou que a estrutura hexagonal dos materiais SBA-15 seria semelhante à dos MCM-41, diferindo apenas na dimensão do tamanho de poros. Tal como já foi referido anteriormente, e apesar de ambos os materiais possuírem estrutura idêntica, ou seja, ambos apresentam uma estrutura hexagonal bidimensional, apresentam algumas diferenças estruturais. O SBA-15 possui poros mais largos (5-30 nm) relativamente ao material MCM-41 (2-10 nm), possuindo igualmente microporos entre as paredes dos poros formando canais entre a estrutura mesoporosa, por sua vez a estrutura porosa do material MCM-41 é exclusivamente mesoporosa, não se verificando a existência de microporosidade nem de canais de interligação entre o sistema poroso unidireccional [35].

A coexistência de micro e mesoporosidade é uma das propriedades mais interessantes dos materiais SBA-15. Estes materiais podem oferecer vantagens suplementares em relação aos outros, tais como, uma melhor difusão nos processos

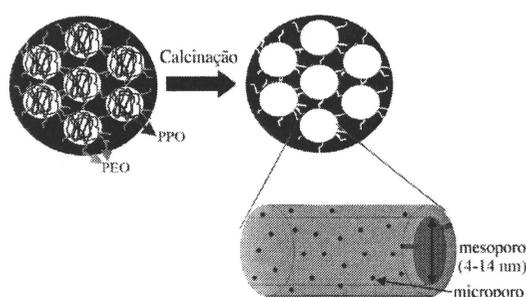


Figura 1.5. Representação esquemática do material SBA-15 antes e depois da calcinação [41].

catalíticos, funcionalidade no processamento de uma larga variedade de matérias-primas e a capacidade de encapsular resíduos nos microporos [36].

Os materiais de sílica do tipo MCM-41 e SBA-15 são cataliticamente inactivos sendo necessária a introdução de heteroelementos na sua estrutura como, por exemplo, V, Ti, Al, Zr, Ru, Rh, Fe, etc., de forma a potencializar as suas aplicações como catalisadores ácidos e/ou redox [36, 42].

A introdução de titânio na estrutura de materiais porosos conduz à formação dos designados titanossilicatos, os quais apresentam propriedades catalíticas oxidativas. Ao incorporar titânio nos materiais porosos da sílica, combina-se a actividade catalítica oxidativa do titânio com a elevada área superficial do suporte de sílica, produzindo assim materiais mesoporosos cataliticamente activos e acessíveis a moléculas com maior tamanho de poro [36].

Adicionalmente os materiais do tipo MCM-41 e SBA-15 contendo titânio são estruturalmente mais estáveis, isto é, apresentam maior estabilidade térmica, hidrotérmica e na presença de vapor de água durante um período de tempo consideravelmente prologando [43].

1.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

Neste trabalho são abordadas duas técnicas, de extrema importância, para a caracterização textural dos adsorventes em estudo, nomeadamente, adsorção em fase gasosa com recurso a azoto a 77K e difracção de raios X (DRX).

1.5.1. Adsorção de azoto a 77K

A determinação das propriedades estruturais dos adsorventes em estudo, nomeadamente, área superficial específica, A_s , área superficial específica externa, A_{ext} , volume específico poroso, V_p , diâmetro dos poros, L_0 , e distribuição de tamanho dos poros, envolve geralmente estudos de adsorção em fase gasosa.

Originalmente o termo adsorção, introduzido por Kayser em 1881, denotava a condensação de um gás numa superfície livre em oposição ao termo absorção gasosa segundo o qual as moléculas de gás penetravam na massa do sólido adsorvente [36]. Actualmente, e de acordo com a definição da IUPAC, o termo adsorção define o enriquecimento de um ou mais componentes na interface gás-sólido [36]. O processo de adsorção resulta de forças de interacção entre as moléculas individuais de um gás,

adsortivo, e os átomos ou iões que constituem a superfície de um sólido, adsorvente, e as quais podem ser de natureza física ou química conduzindo, respectivamente, a adsorção física ou química. A quantidade de gás adsorvida por unidade de massa de sólido é dependente da pressão de equilíbrio, da temperatura e da natureza do adsortivo e do adsorvente. Assim, para um determinado sistema gás-sólido mantido a uma temperatura, T , constante e inferior à temperatura crítica do adsortivo, a relação entre a quantidade de gás adsorvido, n_{ads} , por massa de adsorvente, m_s , e a pressão relativa de equilíbrio, p/p^0 , constitui a designada isotérmica de adsorção a qual é traduzida pela expressão (1.1).

$$\frac{n_{ads}}{m_s} = f(p/p^0)_T \quad (1.1)$$

As isotérmicas de adsorção obtidas experimentalmente são, usualmente, apresentadas na forma gráfica e as que resultam de adsorção física, podem ser incluídas numa das seis classes definidas pela IUPAC que se apresentam na figura 1.6. Os tipos de isotérmicas I, II, III, IV e V, foram primeiramente agrupados por S. Brunauer, L. S. Deming, W. S. Deming e E. Teller (1936), assumindo a classificação BDDT [3]. As dissemelhanças na forma destes seis tipos de isotérmicas reflectem diferenças na energia de interacção gás-sólido e na porosidade dos sólidos. Determinadas gamas de tamanho de poros correspondem a efeitos de adsorção característicos que se manifestam na forma da isotérmica [36].

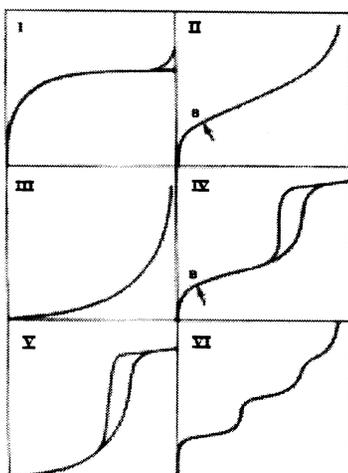


Figura 1.6. Classificação IUPAC dos seis tipos de isotérmicas de adsorção física em sistemas gás-sólido [36].

A isotérmica tipo I, também designada isotérmica de Langmuir, representa a adsorção em sólidos microporosos ($< 2\text{nm}$), os quais possuem poros de tamanhos próximos ao tamanho das moléculas de adsorvivo. A assíntota horizontal representada na figura 1.6 (I), indica que os microporos a partir de certa altura se encontram completamente preenchidos e que a adsorção ocorre apenas na superfície externa. A quantidade adsorvida tende para um valor limite quando a pressão relativa (p/p^0) tende para a unidade [3, 27, 44].

A isotérmica do tipo II é característica de sólidos não porosos ou macroporosos, sendo que a adsorção ocorre em monocamada a baixas pressões e em multicamada a altas pressões relativas.

Um gráfico com uma representação convexa para toda a gama de pressões é típico de uma isotérmica do tipo III. Estas isotérmicas, obtidas em sólidos não porosos ou macroporosos, são muito raras e anunciam fraca afinidade entre o adsorvato e o adsorvente. Nas isotérmicas do tipo II e III, a adsorção ocorre em camadas múltiplas sobrepostas. A quantidade adsorvida tende para infinito, quando a pressão relativa (p/p^0) se aproxima da unidade [27].

As isotérmicas do tipo IV são comuns à maioria dos materiais mesoporosos. Para baixos valores de pressão relativa (1ª etapa), estas isotérmicas são idênticas às do tipo II, mas para valores de pressão relativa intermédios, $p/p^0 \approx 0,4$, verifica-se um aumento abrupto da quantidade adsorvida numa gama estreita de valores de p/p^0 , correspondente à condensação capilar do azoto nos mesoporos, e a valores de p/p^0 elevados verifica-se a presença de um patamar atribuído à adsorção em multicamada na superfície externa.

Análogas às isotérmicas do tipo III e igualmente invulgares, são as isotérmicas do tipo V, as quais são obtidas em sólidos micro e mesoporosos. Analisando ainda a figura 1.6 verifica-se que, nas isotérmicas dos tipos IV e V, a curva de adsorção não coincide com a curva de desadsorção, ou seja, não há reversibilidade. Este facto é característico do fenómeno de histerese nas isotérmicas de adsorção física que está associado à condensação capilar em estruturas mesoporosas [27].

Também muito pouco comuns são as isotérmicas do tipo VI, e os degraus representados no gráfico indicam o preenchimento de camadas distintas numa superfície muito homogénea. A altura do degrau corresponde à capacidade da monocamada em cada camada adsorvida. As características dos degraus estão relacionadas com o próprio

sistema e com a temperatura. As isotérmicas do tipo VI são características de superfícies uniformes não porosas [27].

Através de métodos de análise dos resultados experimentais, tais como, Dubinin-Radushkevich (DR), Brunauer-Emmett-Teller (BET) e α_s é possível determinar os principais parâmetros de caracterização estrutural dos adsorventes em estudo.

1.5.1.1. Equação de Dubinin-Radushkevich

Inicialmente, a teoria do preenchimento volúmico de microporos (TVFM) tinha em conta considerações empíricas, sendo posteriormente fundamentada em princípios teóricos que envolvem as distribuições de energias de adsorção [10]. Dubinin e Radushkevich afirmam que a curva característica da adsorção está relacionada com a estrutura porosa do adsorvente, ou seja, o preenchimento dos microporos primários é explicado em termos do aumento do calor de adsorção. Nos poros cujas dimensões são idênticas às dimensões moleculares, a contribuição do potencial das duas paredes laterais provoca um aumento da interação entre adsorvente e adsorvato. Este aumento de energia é suficiente para que o preenchimento dos microporos ocorra a valores de pressão relativa baixos, provocando um aumento no calor de adsorção e uma distorção da isotérmica. Em poros cujas dimensões são duas ou três vezes superiores às dimensões moleculares, o aumento do calor de adsorção é agora reduzido [10, 26].

A equação DR na forma linear é expressa pela equação (1.2), e permite determinar o volume dos microporos e a energia característica da adsorção através dos dados de adsorção a baixas pressões relativas [3, 26, 27].

$$\ln[V] = \ln[V_{DR}] - \left(\frac{RT}{\beta E_0} \right)^2 \ln^2 \left(\frac{p^0}{p} \right) \quad (1.2)$$

onde V é o volume do adsorvato nos microporos, V_{DR} é o volume microporoso acessível às moléculas do adsorvato, E_0 é a energia característica de adsorção para um vapor referência e β é o coeficiente de afinidade do adsorvato.

A equação DR é aplicada de forma eficaz na análise de isotérmicas de vapores e gases em adsorventes que exibem uma estreita distribuição de poros. A representação gráfica $\ln[V]$ em função de $\ln^2(p^0/p)$ permite calcular por extrapolação o volume

microporoso acessível às moléculas de adsorvivo e o valor da energia de adsorção, através da ordenada na origem e do declive, respectivamente [10].

Com base na energia característica do adsorvente, o tamanho médio dos poros pode ser estimado directamente através da equação (1.3), designada por equação de Stoeckli. Para uma gama de tamanhos de poros que varia de 0,4 a 2 nm foi proposto por Stoeckli e Ballerini uma equação simplificada para determinar o tamanho médio dos poros [10].

$$L_0 = \frac{10,8}{E_0 - 11,4} \quad (1.3)$$

onde L_0 é o diâmetro dos poros e E_0 é a energia característica do adsorvente (KJ/mol).

O volume de mesoporos pode ser calculado pela subtracção do volume de microporos, obtido pela equação DR (V_{DR}), ao volume total de poros (isto é, a quantidade adsorvida a $p/p^0=0,98$) [26].

1.5.1.2. Equação de Brunauer-Emmett-Teller

O método BET é o mais usado para a determinação de áreas superficiais específicas de sólidos. Baseado no modelo proposto por Brunauer, Emmett e Teller em 1938 fornece uma descrição quantitativa do processo de adsorção física. Este modelo consiste numa extensão do modelo cinético de Langmuir de adsorção em monocamada para a adsorção em multicamada e considera que:

- A superfície não porosa do sólido consiste num conjunto de centros energeticamente uniformes onde ocorre a adsorção de moléculas da primeira camada;
- As moléculas da primeira camada actuam como centros de adsorção da multicamada que se pode iniciar antes da primeira estar completa;
- Existe um equilíbrio dinâmico entre cada camada, ou seja, a velocidade de condensação (adsorção) das moléculas sobre uma determinada camada é igual velocidade de evaporação (desadsorção);
- Em todas as camadas, excepto na primeira, a energia de adsorção é igual à energia molar de condensação do adsorvivo;
- As interacções laterais adsorvato – adsorvato são desprezáveis;
- Quando a pressão de equilíbrio atinge o valor da pressão de vapor do adsorvivo, $p = p^0$, ocorre condensação do adsorvato na superfície do sólido e o número de camadas adsorvidas torna-se infinito [36].

De acordo com os pressupostos anteriormente referidos foi deduzida a equação BET cuja forma linear é traduzida pela expressão (1.4).

$$\frac{p/p^0}{n_{ads}(1-p/p^0)} = \frac{1}{n_m^a C_{BET}} + \frac{C_{BET} - 1}{n_m^a C_{BET}} \times \frac{p}{p^0} \quad (1.4)$$

em que n_{ads} é a quantidade adsorvida por unidade de massa de sólido à pressão relativa p/p^0 , n_m^a é a capacidade da monocamada definida como a quantidade de adsorvato que pode ser acomodada numa única camada molecular completamente preenchida, adsorvida na superfície de 1g de sólido, e $C_{BET} \approx e^{(E_L - E_1)/RT}$, em que E_1 e E_L correspondem, respectivamente, à energia molar de adsorção na primeira camada e à energia molar de condensação do adsorvato, é a constante BET [36].

Assim a representação BET, $(p/p^0)/(n_{ads}(1-p/p^0))$ em função de p/p^0 , permite obter n_m^a . Por sua vez, conhecendo o valor da área efectiva de uma molécula de adsorvato na monocamada, σ (para o azoto a 77K, o valor σ usualmente assumido é de 0,162 nm² e é obtido a partir da densidade do líquido, assumindo um empacotamento hexagonal de moléculas na monocamada), é possível determinar o valor da área específica BET do adsorvente, A_{BET} , de acordo com a expressão (1.5).

$$A_{BET} = n_m^a \sigma \cdot N \quad (1.5)$$

em que N é o número de Avogadro.

Apesar da sua extensa utilização, a aplicabilidade da equação BET tem sido questionada devido aos pressupostos e simplificações inerentes ao modelo BET e que incluem a consideração da superfície ser energeticamente uniforme e o facto de não serem consideradas interacções laterais adsorvato – adsorvato. Não obstante a referida equação pode ser aplicada com bastante sucesso a isotérmicas do tipo II ou IV, permitindo a determinação de valores de área específica do sólido relativamente rigorosos [36].

1.5.1.3. Método α_s

O método α_s foi desenvolvido por Sing e permite obter informação sobre as propriedades estruturais de materiais porosos por comparação da isotérmica experimental determinada na amostra a analisar com uma isotérmica padrão, ou seja, uma isotérmica do mesmo adsorvivo, na forma reduzida, obtida num material de referência não poroso e quimicamente similar à amostra em análise.

Este método possui a vantagem de poder ser aplicado a vários adsorvivos diferentes do azoto, onde a única condição é a disponibilidade de isotérmicas padrão para estes adsorvivos. No método em causa o processo de comparação é efectuado representando, para o mesmo valor de p/p^0 , a quantidade adsorvida na amostra em estudo, n_{ads} , em função da adsorção na referência, expressa como uma quantidade reduzida, a qual é designada por alfa-s (α_s) e definida como a razão entre a quantidade adsorvida a uma dada pressão e a quantidade adsorvida a $0,4p^0$, conforme o apresentado na expressão (1.6) [10].

$$\alpha_s(p/p^0) = \frac{n_m^a(p/p^0)}{n_{0,4}^a} \quad (1.6)$$

Se a amostra a analisar for não porosa e apresentar propriedades químicas análogas às do material de referência, ou seja, se apenas diferir no valor de área superficial, a representação n_{ads} , em função de α_s para o mesmo valor de p/p^0 , será linear com declive b_α e ordenada na origem nula. A área superficial específica total do sólido, A_s , é determinada com base na expressão (1.7) [10].

$$A_s = \frac{A_{s(ref)}}{n_{0,4(ref)}^a} \times b_\alpha \quad (1.7)$$

Na generalidade as representações α_s obtidas para a maioria dos materiais evidenciam desvios à linearidade devido à existência de porosidade, figura 1.7.

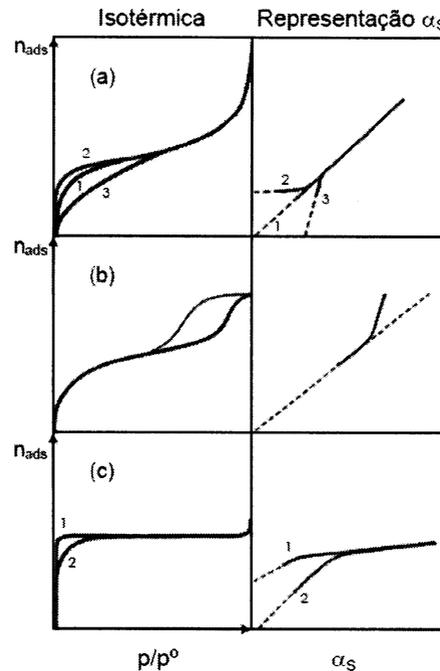


Figura 1.7. Efeito da porosidade em hipotéticas isotérmicas de adsorção e correspondentes representações α_s : (a) sólido não poroso; (b) sólido mesoporoso; (c) sólido microporoso: (1) ultramicroporoso e (2) supermicroporoso [10].

No caso dos materiais mesoporosos verifica-se, para valores elevados de p/p^0 , desvios positivos à linearidade em consequência do processo de condensação capilar nos mesoporos do material em estudo. A parte linear desta representação pode ser extrapolada para o eixo das ordenadas e o volume correspondente ao sistema de mesoporos, V_p , pode ser determinado por conversão da quantidade adsorvida correspondente à ordenada na origem, n_{ads} , e admitindo que a densidade do adsorvato é igual à densidade do adsorvativo líquido à mesma temperatura, ρ_L , expressão (1.8). O declive da referida região linear permite ainda calcular a área específica correspondente à superfície externa, A_{ext} , a partir da expressão (1.7). Para valores baixos de p/p^0 a parte inicial da representação α_s é uma recta com ordenada na origem nula e, por conseguinte, a área superficial específica total do sólido, A_s , correspondente aos mesoporos e à superfície externa, é determinada de acordo com expressão (1.7).

$$V_p = \frac{n_{ads}}{\rho_L} \times M \quad (1.8)$$

Para os materiais microporosos ocorrem desvios negativos à linearidade, a valores baixos de p/p^0 , devido ao preenchimento dos microporos. A valores mais elevados de p/p^0 a representação α_s é linear, normalmente $p/p^0 > 0,4$. A extrapolação da parte linear desta representação permite obter o volume dos microporos, por conversão da quantidade adsorvida correspondente à ordenada na origem, e a área superficial específica externa a partir do declive [36].

1.5.2. Difracção de raios X

A DRX constitui um poderoso meio de investigação de substâncias cristalinas. Pode dizer-se que a sua descoberta, em 1912 por Max Von Laue, desempenhou um papel fundamental no esclarecimento da estrutura interna da matéria. Como técnica analítica, a DRX permite uma larga gama de aplicações, das quais se destacam a análise de fases (identificação e determinação quantitativa das fases constituintes de um material, avaliação do grau de cristalinidade e avaliação do tamanho de cristais de um metal policristalino), a análise de texturas (análise qualitativa e quantitativa da distribuição das orientações das cristalites dentro de uma fase) e a análise de tensões internas em metais [36].

Numa substância cristalina os iões, átomos ou moléculas, dispõem-se numa rede tridimensional. Dado que as distâncias reticulares são da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda da radiação X, um cristal actua como uma rede de DRX. Em determinadas condições, os electrões de cada átomo difundem a radiação de modo coerente o que dá origem a que, em certas direcções, as ondas difundidas estejam em fase simultaneamente. Este fenómeno complexo foi formulado por Sir William Bragg numa relação geométrica simples, pouco tempo depois da descoberta da DRX, considerando que a DRX pode ser representada como a reflexão por um conjunto de planos atómicos paralelos. Esta relação, denominada por Lei de Bragg, é traduzida pela equação (1.9).

$$\lambda = 2d_{hkl} . \text{sen } \theta$$

(1.9)

onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d_{hkl} a distância interplanar ou distância reticular entre planos de índices de Miller hkl e θ o ângulo formado pela direcção do feixe incidente e os planos.

No método de pós, idealizado independentemente na Alemanha por Debye e Scherrer em 1916 e nos Estados Unidos por Hull em 1917, usado no presente trabalho, o feixe de raios X atinge uma amostra na forma de pó finamente dividido com cristais arranjados ao acaso em todas as orientações possíveis e, conseqüentemente, os vários planos de rede estão também presentes em todas as orientações possíveis [36].

A equação de Bragg mostra como por medidas de ângulos de difracção se podem calcular as distâncias interplanares quando se conhece o comprimento de onda dos raios X utilizados [36]. Apesar das paredes dos materiais M41S e SBAn serem amorfas o facto de possuírem poros em arranjos regulares possibilita a sua identificação e caracterização por DRX [36].

No caso dos materiais do tipo MCM-41 e SBA-15 as distâncias entre planos, d_{hkl} , obtidos a partir dos difractogramas de raios X, permitem determinar o parâmetro da célula unitária, a_0 , recorrendo à relação estabelecida para uma célula unitária hexagonal:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a_0^2} \quad (1.10)$$

onde h , k e l são os índices de Miller e tendo em consideração que apenas são observadas reflexões correspondentes a planos de índices de Miller $hk0$. Se os materiais do tipo MCM-41 e SBA-15 forem bem estruturados os valores obtidos de a_0 deverão ser iguais para qualquer d_{hkl} [36].

No caso dos carvões activados, esta técnica de caracterização estrutural é pouco utilizada, porque estes não possuem uma estrutura com uma orientação definida.

1.5.3. Caracterização química

Este trabalho faz referência a três técnicas de caracterização química dos adsorventes, ou seja, determinação do ponto de carga zero (PCZ), espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR) e análise elementar (AE).

O ponto de carga zero é o valor de pH para a qual a carga média da superfície dos adsorventes é nula. O PCZ do adsorvente é determinado através da titulação



mássica, que é uma técnica relativamente simples e que permite saber se o carácter dos adsorventes é essencialmente ácido ou alcalino.

A espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR) é uma técnica de caracterização, que pode ser usada na identificação dos grupos funcionais presentes na superfície dos adsorventes.

Os compostos que conferem propriedades ácidas aos carvões são aqueles que contêm oxigénio, tais como os ácidos carboxílicos, lactonas e fenóis, por outro lado, a existência de carbonilos, grupos éteres e pironas são responsáveis pelo carácter alcalino do carvão. Todos estes grupos vão influenciar grandemente a capacidade e selectividade do adsorvente. Os compostos mais frequentes na superfície dos carvões são os que contêm grupos carboxílicos, hidroxifenólicos e carbonilos tipo quinona. A presença de oxigénio pode estar associada a compostos, tais como, fenóis, lactonas, aldeídos, cetonas e hidroquinonas, que se formam após o processo de activação por exposição ao ar ou por pós-tratamento específico.

A análise elementar é a única técnica que permite determinar a quantidade total de carbono, hidrogénio, azoto, enxofre e oxigénio presente nas amostras.

1.6. ADSORÇÃO EM FASE LÍQUIDA

Uma isotérmica de adsorção relaciona a quantidade de um determinado soluto adsorvida por superfície adsorvente, expresso em função da concentração de equilíbrio. A técnica usada para obter as isotérmicas de adsorção em fase líquida é bastante simples. Consiste em colocar uma quantidade conhecida do soluto em contacto com o sistema contendo uma quantidade conhecida de adsorvente, durante o tempo suficiente para que o equilíbrio seja atingido [45].

Existem vários modelos que são utilizados para descrever os fenómenos de adsorção sólido-líquido, mas neste trabalho são abordados apenas dois, ou seja, o modelo de Langmuir e o modelo de Freundlich.

As equações de Langmuir e de Freundlich são compatíveis para gamas de concentração moderadas, mas divergentes para concentrações mais elevadas. No caso, a isotérmica de Langmuir tende para um patamar que corresponde à saturação da monocamada, enquanto a isotérmica de Freundlich apresenta uma assíntota para concentrações muito elevadas. Ambas as teorias apresentam a desvantagem de não

permitir que os dados sejam ajustáveis acima de uma determinada gama de concentrações [3, 26, 46].

1.6.1. Modelo de Langmuir

Em 1918, Langmuir desenvolveu um modelo descrito pela equação (1.11), que relaciona a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente com a concentração de adsorvivo em equilíbrio (C_{eq}) [3, 26, 29, 32, 46].

$$Q_{ads} = q_m \frac{K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (1.11)$$

em que Q_{ads} (mg/g ou mmol/g) é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente à concentração C_{eq} (mg/g ou mmol/g), C_{eq} é a concentração de soluto na solução em equilíbrio (mg/L), q_m é uma constante que representa a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente formando uma monocamada completa na superfície (capacidade máxima de adsorção da monocamada ou capacidade de saturação do soluto) (mg/g ou mmol/g) e K_L é uma constante relacionada com a energia ou calor de adsorção, que corresponde à afinidade entre a superfície do adsorvente e do adsorvato (L/mg ou L/mol).

O modelo de Langmuir tem validade nas seguintes condições [3, 26, 29, 32, 44, 46]:

- A adsorção ocorre em monocamada sobre uma superfície adsorvente homogénea e é um processo reversível;
- A energia de adsorção é igual em todos os pontos da superfície e a interacção entre as moléculas adsorvidas é desprezável;
- A adsorção máxima ocorre quando a superfície do adsorvente está saturado de moléculas de adsorvivo;
- O adsorvivo permanece sempre no mesmo local da superfície.

A equação de Langmuir fornece informações importantes, tais como, as condições de equilíbrio para adsorção e os parâmetros q_m e K_L . Estes dois parâmetros são indispensáveis para descrever o comportamento de adsorção em diferentes sistemas

adsortivo-adsorvente e para que o sistema obedeça a este modelo é necessário que a representação gráfica de $1/Q_{ads}$ em função de $1/C_{eq}$ seja linear [32, 44].

Este modelo é bastante simples e ajusta-se ao processo de adsorção em superfícies homogêneas em que as moléculas do adsorvato interagem minimamente [29].

Na figura 1.8 estão ilustradas as isotérmicas de Langmuir e as diferentes formas indicam se a adsorção é favorável ou não favorável. Existe um parâmetro, R_L , que permite estimar a forma da isotérmica. Este parâmetro define-se pela equação (1.12) [3]:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_{eq}} \quad (1.12)$$

onde C_{eq} é a concentração de soluto na solução em equilíbrio (mg/L) e K_L é a constante de Langmuir (L/mg), que corresponde à afinidade entre a superfície do adsorvente e do adsorvato [3].

A isotérmica é considerada:

- Irreversível quando $R_L=0$;
- Favorável quando $0 < R_L < 1$;
- Linear quando $R_L=1$;
- Não favorável quando $R_L > 1$.

São vários os parâmetros que influenciam a forma das isotérmicas, entre eles, o pH e a temperatura do meio, a velocidade de agitação, o tempo de contacto entre o adsorvente e o adsorvato, a concentração do adsorvato e o tipo de adsorvente e de adsorvato [29].

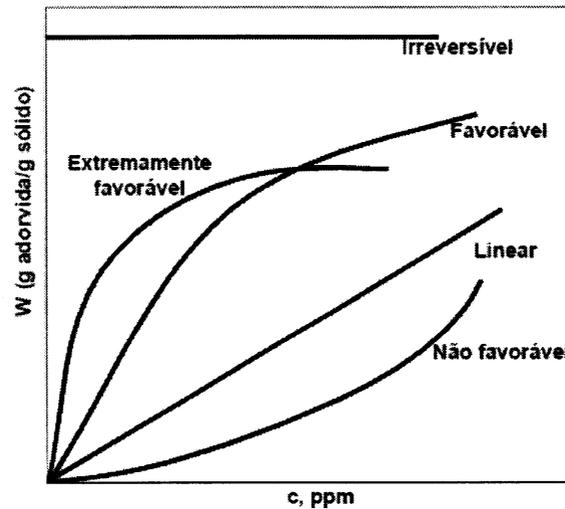


Figura 1.8. Representações das isotérmicas de adsorção de Langmuir [29].

1.6.2. Modelo de Freundlich

Em 1906, Freundlich foi o primeiro a desenvolver uma equação adequada para representar uma isotérmica de adsorção. A isotérmica de Freundlich foi inicialmente introduzida como uma relação empírica de dados experimentais, no entanto foi derivada matematicamente por Appel em 1973 [10]. Este tipo de isotérmica tem aplicação em superfícies heterogêneas e é válida quando a interação entre as moléculas de adsorvido é desprezável. As equações (1.13) e (1.14) representam a isotérmica de Freundlich normal e na sua forma linear, respectivamente [3, 26, 29].

$$Q_{ads} = K_F C_{eq}^{1/n} \quad (1.13)$$

$$\log Q_{ads} = \log K_F + \left(\frac{1}{n_F} \right) \log C_{eq} \quad (1.14)$$

onde Q_{ads} e C_{eq} têm o significado descrito anteriormente, K_F e n_F são constantes de Freundlich. Quando $n_F > 1$ a isotérmica é favorável e quando $n_F < 1$ a isotérmica é desfavorável. Com base na equação 1.14, a representação gráfica de $\log Q_{ads}$ em função de $\log C_{eq}$ permite a obtenção de n_F a partir do declive e K_F a partir da ordenada na origem. Estas constantes estão relacionadas com a intensidade e com a capacidade de adsorção, respectivamente [26].

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. PREPARAÇÃO DOS ADSORVENTES

2.1.1. Carvões Activados

2.1.1.1. Precursor

. Granulado de poli (tereftalato de etileno), designado de forma abreviada por PET, fornecido gentilmente pela Selenis, Indústria de polímeros S.A. de Portalegre, Portugal.

2.1.1.2. Reagentes e gases

- . Hidróxido de potássio (KOH), grau de pureza, p.a., Pronalab.
- . Ácido nítrico (HNO₃), 65% p.a., Merck.
- . Azoto N50 da Gasin, grau de pureza 99.999%.

2.1.1.3. Equipamento

. Forno horizontal tubular da marca Termolab com controlador de temperatura de marca Eurotherm, modelo 904.

2.1.1.4. Procedimento experimental

A. Preparação dos carvões activados

O precursor utilizado neste trabalho foi o PET. Este polímero, obtido por reciclagem, foi utilizado sob a forma granulado. O carvão activado (AC) foi obtido com recurso à activação química, através do uso de um agente activante, o hidróxido de potássio (KOH), numa proporção de 2 : 1 (KOH : PET), como se encontra esquematizado na figura 2.1. O granulado de PET foi misturado a seco com a quantidade necessária de hidróxido de potássio, a mistura foi colocada numa barquinha de cerâmica e foi introduzida no forno tubular horizontal. A mistura foi submetida a uma velocidade de aquecimento de 3K/min até aos 573K, permanecendo a essa temperatura 60 minutos. Posteriormente foi submetida a uma velocidade de aquecimento de 10K/min, até aos 973K, permanecendo à temperatura final durante 30 minutos. Todo o aquecimento foi efectuado sob um fluxo de azoto 85 mL/min, sendo o arrefecimento do AC também efectuado sob um fluxo de azoto até aos 323K. Após o AC atingir uma temperatura inferior a 323K, este foi retirado do forno e lavado, várias vezes com água destilada, até que o pH da água de lavagem se aproximasse do pH da

água destilada. Posteriormente, o AC foi filtrado e colocado a secar numa estufa a 383K. O AC obtido a partir de PET reciclado, por activação química com KOH a 973K, tem a designação de PET-2-700.

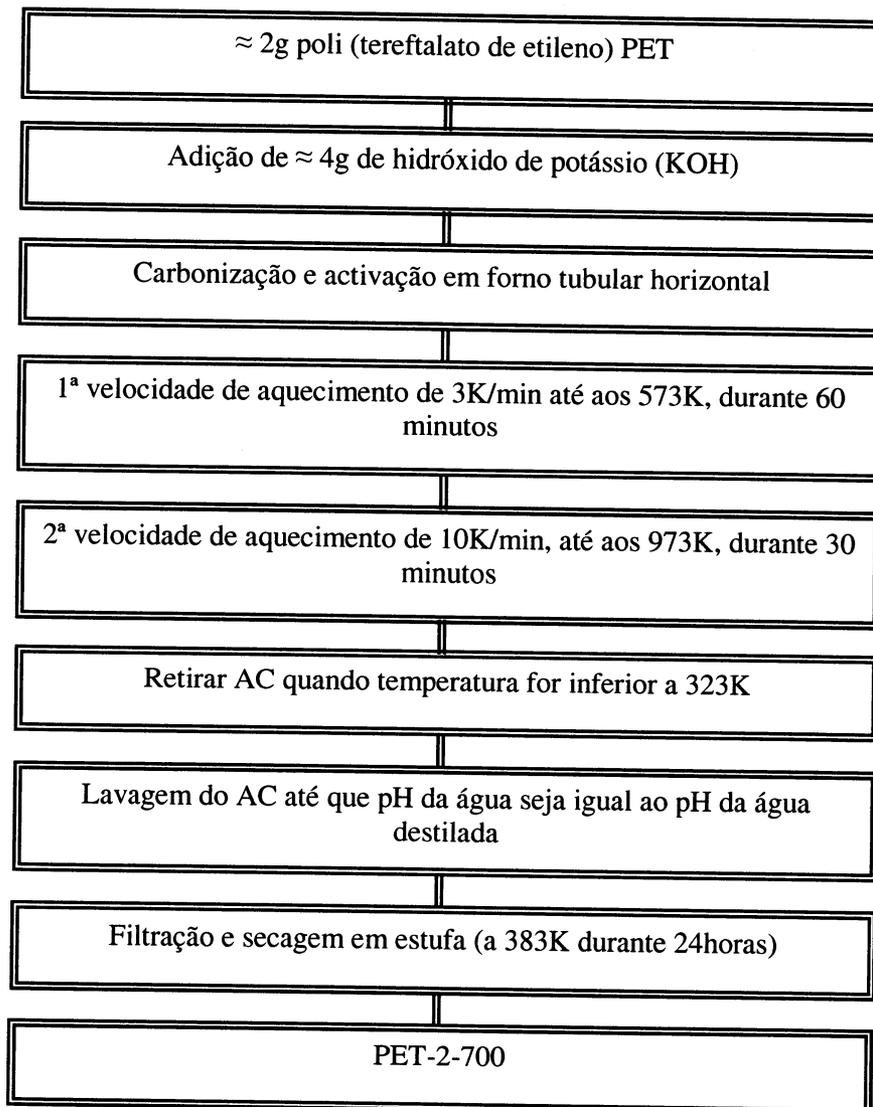


Figura 2.1. Representação esquemática do procedimento experimental utilizado na preparação do AC.

B. Modificação do carvão ativado

B.1. Oxidação

A modificação do AC recorrendo a um processo de oxidação foi efectuada com ácido nítrico concentrado. Tendo por base um procedimento previamente utilizado no laboratório de química das superfícies e dos materiais, segundo o qual, uma certa quantidade de AC (1 g), foi colocada num copo de 250 mL, ao qual foram adicionados 100 mL de ácido nítrico concentrado (HNO₃). A suspensão foi aquecida lentamente, em sistema de agitação contínua, até uma temperatura de 353K e permaneceu a esta temperatura durante 1 hora. Após este período, a suspensão foi deixada a arrefecer e o AC foi lavado sucessivamente com água destilada, até que o pH da água de lavagem se aproximasse do pH da água destilada. Posteriormente, o AC foi filtrado e colocado a secar numa estufa a 383K. O AC obtido após oxidação tem a designação de PET-2-700ox.

B.2. Redução

A modificação do AC recorrendo a um processo de redução foi efectuada submetendo uma certa quantidade de AC (1 g) a temperaturas elevadas. O AC foi colocado numa barquinha de cerâmica, colocado no forno tubular horizontal e submetido a uma velocidade de aquecimento, de 10K/min, até aos 1073K, permanecendo a esta temperatura durante 2 horas. Todo o aquecimento foi efectuada sob um fluxo de azoto 85 mL/min, e o arrefecimento do AC reduzido foi também efectuada sob um fluxo de azoto até aos 323K. Após retirar o AC do forno, este foi deixado arrefecer e posteriormente pesado. O AC obtido após redução tem a designação de PET-2-700red.

2.1.2. Materiais mesoporosos ordenados

2.1.2.1. Reagentes

- . Tetraetoxisilano, Si(OEt)₄ (C₈H₂₀O₄Si), grau de pureza 98%, Agros Organics.
- . Brometo de hexadeciltrimetilamónio (C₁₆H₃₃(CH₃)₃NBr), grau de pureza >98%, Fluka.
- . Solução de amoníaco a 25% (NH₃), grau de pureza 25%, Riedel-de-Haën.
- . 2-Propanol ou álcool isopropílico, (C₃H₁₀O), grau de pureza >99.8%,

Panreac.

- . Pluronic 123 EO₂₀PO₇₀EO₂₀ (P₁₂₃), Aldrich.
- . Ácido Clorídrico (HCl), grau de pureza 37%, Panreac.
- . iso-Propóxido de Titânio (IV) (Ti(OPrⁱ)₄), Fluka Chemika.

2.1.2.2. Equipamento

- . Mufla da marca Carbolite, modelo EFL11/6 com controlador de temperatura da marca Eurotherm, modelo 91.
- . Placa de aquecimento com agitador magnético da marca Heidolph-Elektro, modelo MR 3001K, com controlador externo de temperatura, modelo EKT3001.
- . Autoclaves da Parr Instrument Company e da Conforme.
- . Estufa da marca Memmert, modelo EU 200.

2.1.2.3. Procedimento experimental

A. Si-MCM-41

Os materiais constituídos unicamente por sílica do tipo MCM-41, foram preparados de acordo com um método de síntese desenvolvido na Universidade de Mainz e adoptado, como método de preparação de amostras à temperatura ambiente, no grupo de Química de Superfícies e dos Materiais da Universidade de Évora [43]. Procedeu-se à síntese de uma amostra de Si-MCM-41 com tetraetoxissilano, Si(OEt)₄, amónia, e utilizando, como agente estruturante, o brometo de hexadeciltrimetilamónio [36].

Na figura 2.2 apresenta-se, de forma esquemática, o procedimento experimental para a síntese da amostra Si-MCM-41. Como tal, dissolveu-se cerca de 4.7986 g de surfactante alquiltrimetilamónio, C₁₆H₃₃(CH₃)₃NBr, em cerca de 240 g de água bidestilada. Esta solução foi colocada sob agitação e sob ligeiro aquecimento até dissolução total. Posteriormente, e após arrefecimento até à temperatura ambiente, foram adicionados 20 mL de solução aquosa de amoníaco (NH₃) e 20 mL de TEOS. Esta solução foi colocada sob agitação durante uma 1 hora e depois foi lavada com 250 mL de água bidestilada e filtrada sob vácuo. O produto resultante foi seco numa estufa a 343K durante 1 dia e posteriormente foi calcinado.

Para o processo de calcinação, foram pesadas cerca de 2 g de amostra triturada, em cápsulas de porcelana, as quais foram introduzidas numa mufla, e submetidas a uma velocidade de aquecimento de 3K/min, até à temperatura final de 823K e a tempo total

de calcinação à temperatura final de 8 horas. As cápsulas foram retiradas da mufla quando a temperatura era inferior a 373K. Após arrefecimento em exsiccador procedeu-se à pesagem das amostras calcinadas e verificou-se que a diminuição de massa das mesmas era aproximadamente constante e que correspondia a 52,5 - 60,0% da massa de amostra inicial não calcinada. No final do processo, todas as amostras apresentaram cor branca [36].

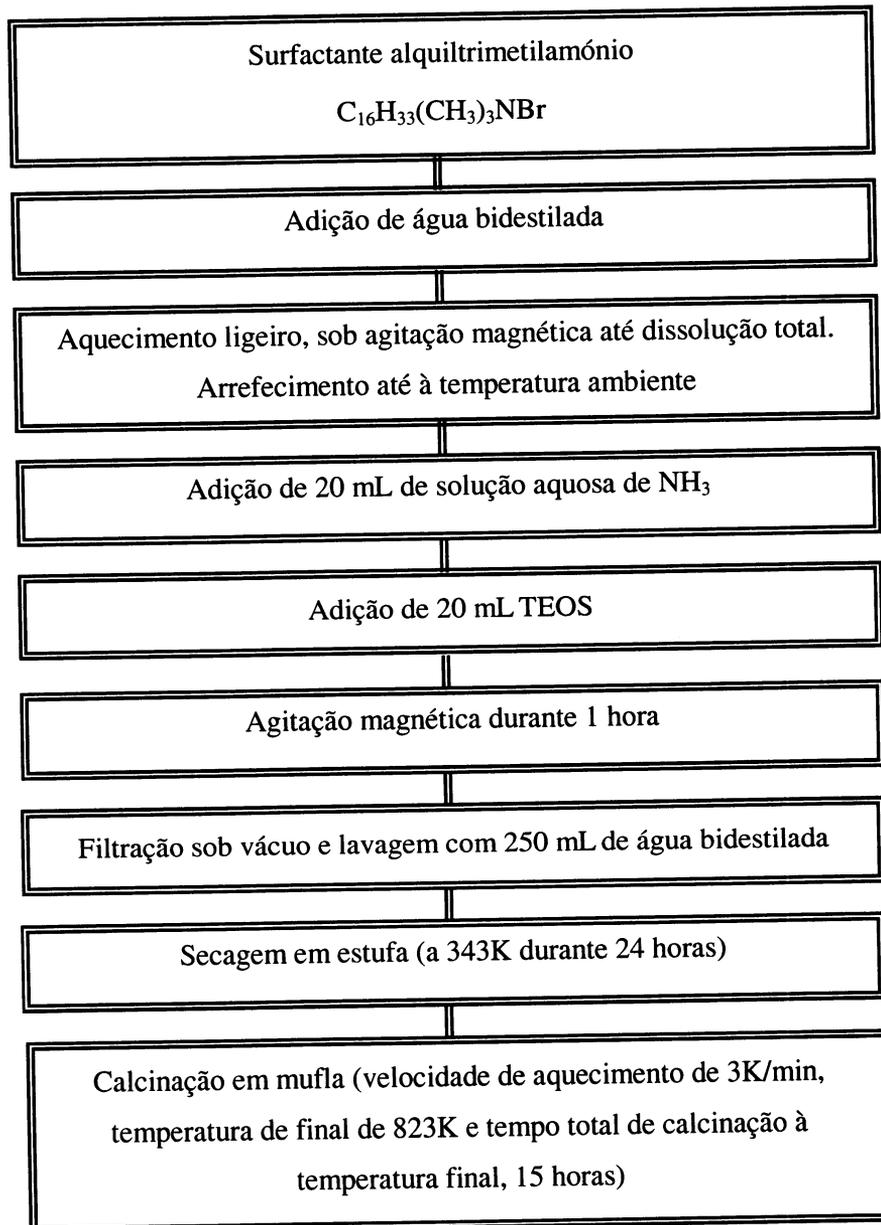


Figura 2.2. Representação esquemática do procedimento experimental para a síntese à temperatura ambiente dos materiais Si-MCM-41 [36].

B. Ti-MCM-41

Na figura 2.3 apresenta-se, de forma esquemática, o procedimento experimental para a síntese da amostra Ti-MCM-41-50.

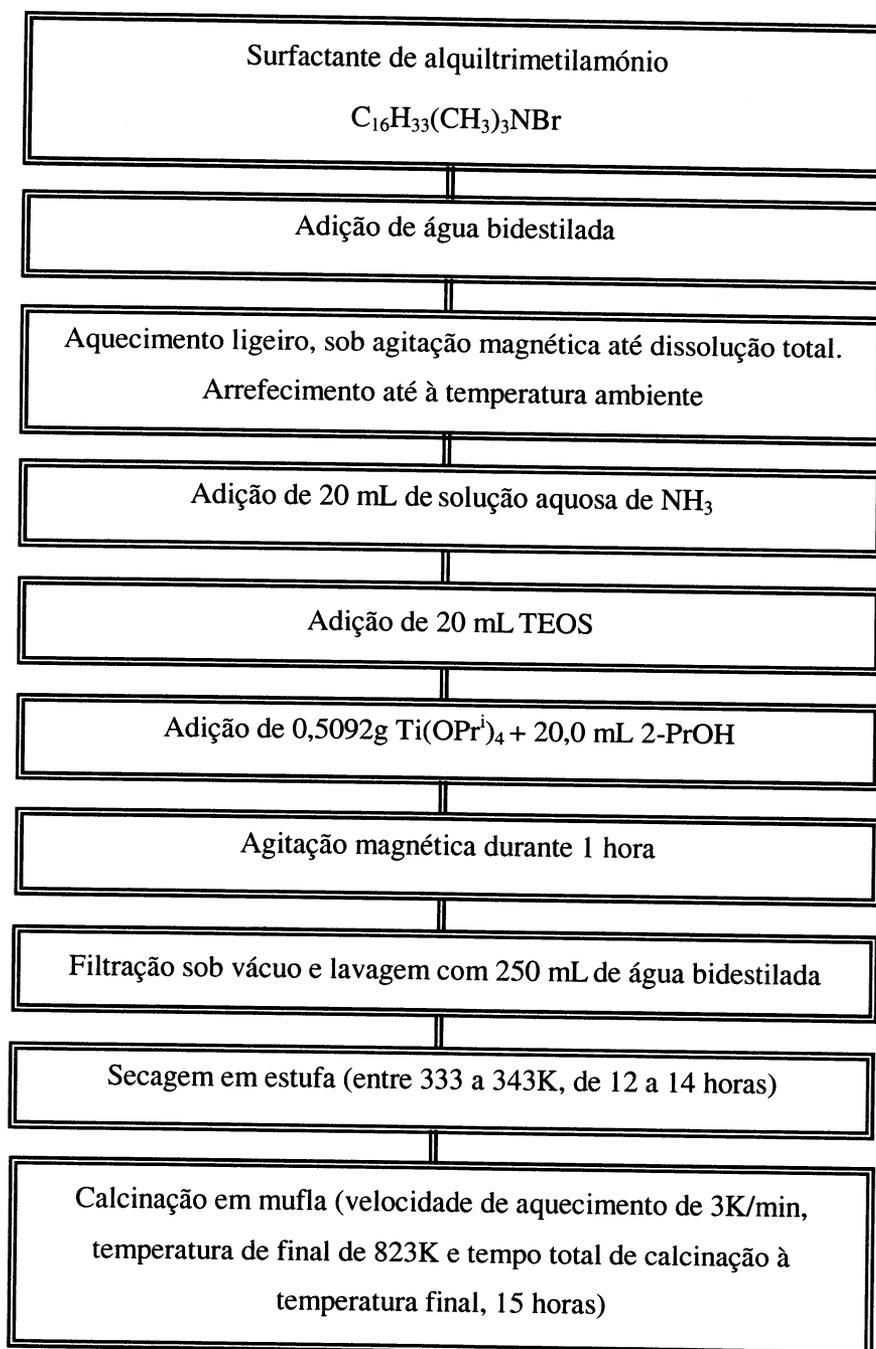


Figura 2.3. Representação esquemática do procedimento experimental para a síntese à temperatura ambiente e por substituição isomórfica, dos materiais Ti-MCM-41-50 em meio alcoólico [36].

As amostras de Ti-MCM-41-50 com o metal incorporado na estrutura foram sintetizadas à temperatura ambiente desenvolvido e implementado no grupo de Química de Superfícies e de Materiais da Universidade de Évora, tendo-se adicionado conjuntamente a fonte de sílica, $\text{Si}(\text{OEt})_4$, e o alcóxido de titânio, $\text{Ti}(\text{OPri})_4$, em solução de PrOH , à solução aquosa de surfactante de alquiltrimetilamónio, $\text{C}_{16} \text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3 \text{NBr}$, e amónia, onde se encontra esquematizado na figura 2.3.. Seguidamente a mistura reaccional foi sujeita a agitação mecânica durante 1 hora. Os precipitados brancos obtidos foram filtrados, sob sucção, lavados com 250 mL de água bidestilada e secos ao ar, em estufa, a uma temperatura compreendida entre 333 e 343K durante 12 a 14 horas. Finalmente, foram calcinados ao ar, em mufla, a uma temperatura final de 823K [36].

C. SBA-15

O procedimento híbrido de síntese de SBA-15, desenvolvido no grupo de Química de Superfícies e dos Materiais da Universidade de Évora [42], consistiu em dissolver 8 g de co-polímero tri-bloco P_{123} em 60 g de H_2O bidestilada, como se verifica pelo esquema da figura 2.4. A mistura foi mantida num banho de parafina, à temperatura de 313K onde permaneceu, sob moderada agitação magnética, até se apresentar límpida. Seguidamente, adicionaram-se 140 mL de HCl (0,29M) sob agitação magnética durante 2 horas [42]. Posteriormente adicionaram-se 18 g de TEOS, continuando em agitação a 313K durante 24 horas [42]. A mistura foi submetida a um processo de tratamento hidrotérmico, em autoclave, a uma temperatura de 333K durante 24 horas.

Completado o processo, e após o arrefecimento até temperatura ambiente, a mistura resultante foi filtrada sob vácuo, lavada com aproximadamente 300 mL de H_2O bidestilada, e seca na estufa a temperatura de 333K. Finalmente a amostra foi calcinada em ar na mufla, durante 8 horas, a uma temperatura final de 823K, com um fluxo de aquecimento de 1K/min [42].

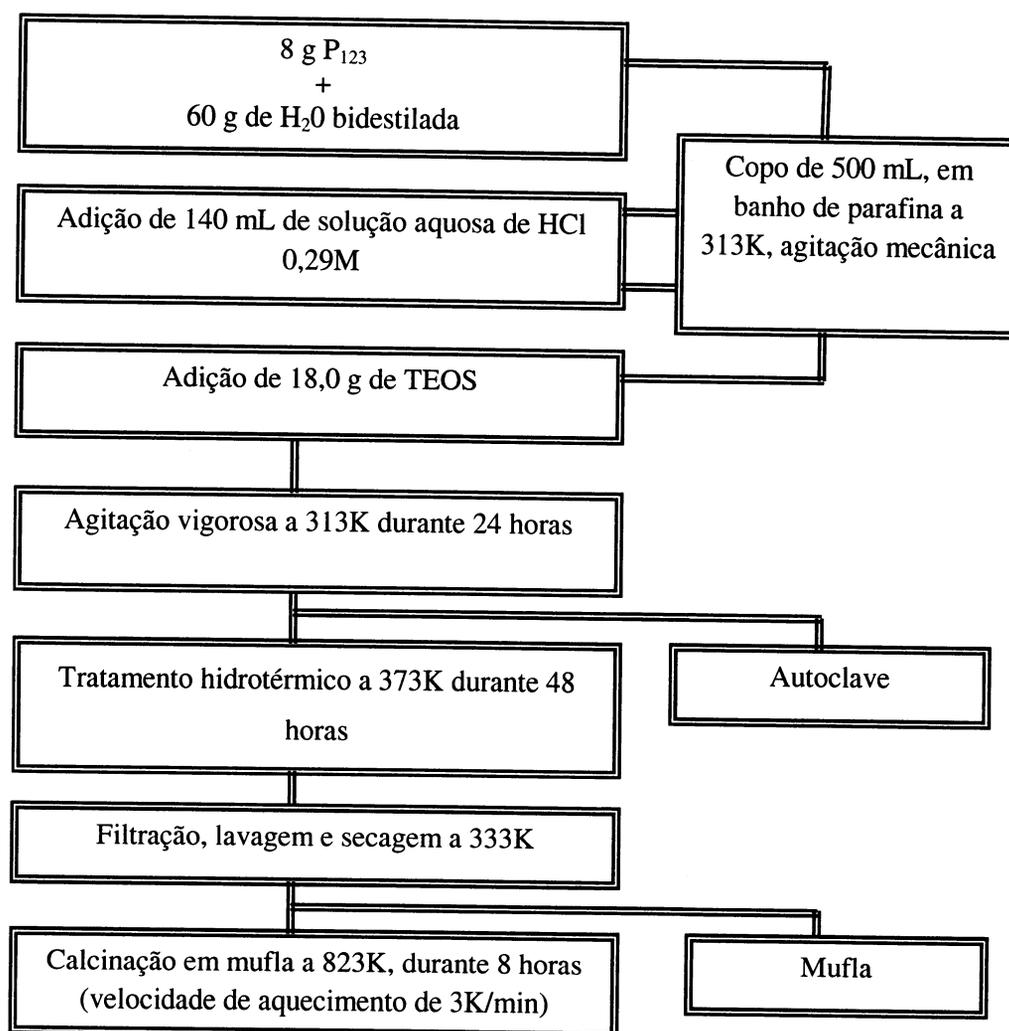


Figura 2.4. Esquema do procedimento experimental para a preparação hidrotérmica da amostra de Si-SBA-15 [42].

Preparou-se adicionalmente uma amostra de Ti-SBA-15-50 de forma análoga à amostra constituída unicamente por sílica, Si-SBA-15, tendo-se adicionado 0,4912g de iso-propóxido de titânio (IV) ($\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$) ao TEOS [42].

2.2. CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

Os adsorventes foram caracterizados fisicamente por adsorção de azoto a 77K e difracção de raios X (DRX) e quimicamente recorrendo à determinação do ponto de carga zero (PCZ) e às técnicas de análise elementar (AE) e espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR). As isotérmicas de adsorção de

azoto a 77K foram analisadas pelos métodos de Dubinin-Radushkevich (DR), Brunauer-Emmett-Teller (BET) e α_s .

2.2.1. Adsorção de azoto a 77K

2.2.1.1. Gases

- . Azoto N50, grau de pureza 99.999%, Air Liquide.
- . Hélio 5.0, grau de pureza 99.999%, Linde.

2.2.1.2. Equipamento

- . Aparelho de adsorção volumétrico de azoto a 77K da marca CE Instruments, modelo Sorptomatic 1990, controlado por computador através do programa informático Sorptomatic 1990.
- . Bureta de sílica com torneira de isolamento da amostra

As isotérmicas de adsorção de azoto a 77K foram realizadas num aparelho de adsorção volumétrico da marca CE Instruments, modelo Sorptomatic 1990. Este aparelho está equipado com sensores de pressão Baratron da marca MKS de 100 e 1000 torr e com sistema de produção de vázio composto por uma bomba rotatória da marca Edwards, modelo E2M1.5, e uma bomba turbomolecular da mesma marca, modelo EXT70 com controlador modelo EXC120. O vázio produzido é controlado por um sensor de pressão Pirani da marca Fisons VMT750 e um sensor de pressão Penning da marca Edwards CP25-K [36].

No referido equipamento podem ser identificadas duas zonas exteriores distintas, nomeadamente zona de desgaseificação e de análise. A zona de desgaseificação é constituída por um forno cerâmico (gama de temperatura 313 - 723K) o qual permitiu o aquecimento da bureta de sílica que contém a amostra de adsorvente e, que por sua vez se encontrava ligada, em simultâneo, ao sistema de produção de vácuo anteriormente descrito. A acção conjunta do aquecimento e do vázio conduziu à desgaseificação da amostra a analisar. A zona de análise é constituída por uma câmara calibrada contendo um êmbolo que permitiu a introdução de quantidades definidas de azoto (adsortivo) na bureta de sílica. Durante a realização da isotérmica a referida bureta encontrava-se imersa em azoto líquido, contido num *Dewar*, à temperatura de 77K. O nível de azoto

líquido e a temperatura foram controlados, respectivamente, por uma sonda de nível e uma sonda de temperatura Pt100 [36].

A utilização de *software* específico, programa Sorptomatic 1990 v.1.00, possibilitou o controle do aparelho, a definição das condições operacionais para o traçado das isotérmicas dos materiais em estudo e para a determinação do volume “morto”, a aquisição de dados e o tratamento parcial de resultados [36].

Os resultados obtidos, volume de azoto adsorvido por unidade de massa de adsorvente, expresso em cm^3 (PTN), em função dos diferentes valores de pressão relativa constituem a isotérmica de adsorção de azoto a 77K [36].

A determinação do volume “morto”, volume interno da bureta que contém a amostra excluindo o volume ocupado pela amostra, foi efectuada com hélio a 77K antes ou após a determinação da isotérmica de azoto a 77K [36].

2.2.1.3. Procedimento experimental

Os adsorventes foram introduzidos numa bureta de sílica, adequada para a adsorção de azoto a 77K, pesados, com uma massa entre 0.10 e 0.15 g, e desgaseificados. Para o processo de desgaseificação dos carvões activados foi utilizada uma rampa de aquecimento de 1K/min até 653K e uma permanência de 4 horas a esta temperatura, enquanto que, para os materiais MCM-41 e SBA-15, foi utilizada uma rampa de aquecimento de 1K/min até 453K e uma permanência de 8 horas à temperatura final.

Depois da amostra arrefecer à temperatura ambiente, foi isolada e colocada no interior do aparelho. Foi efectuada nova desgaseificação, recorrendo-se a duas bombas de vácuo até ser atingida uma pressão de cerca de 10^{-6} mbar. Os parâmetros específicos do método a executar foram definidos e enviados para o aparelho responsável pelo começo da adsorção de azoto a 77K.

2.2.2. Difracção de Raios X

2.2.2.1. Equipamento

. Difractómetro de raios X para análise de pós a partir de baixos ângulos, marca Bruker-AXS, modelo D8 Advance.

. Porta-amostras de silício mono-cristalino.

2.2.2.2. Condições operacionais

- . Gerador de raios X: 40 kV e 30 mA.
- . Fonte de raios X: ânodo de cobre (radiação $\text{CuK}\alpha_1$ de $\lambda = 1,540600 \text{ \AA}$).
- . Detector: cintilação dinâmica de NaI(Tl).
- . Fendas: variáveis V20 óptica secundária da fonte de raios X e detector e fixas de 0,1 e 0,6 mm no detector.
- . Geometria do goniómetro: θ / θ .

Os difractogramas dos materiais mesoporosos ordenados foram determinados no intervalo de 2θ compreendido entre 0.5° e 9° foram obtidos com um incremento angular de 0.01° e um intervalo de tempo por incremento de 5 segundos. Estes parâmetros correspondem a um tempo de aquisição de aproximadamente de 70 minutos.

A calibração do difractómetro de raios X foi aferida periodicamente utilizando para o efeito um padrão específico de quartzo [36].

2.2.2.3. Procedimento experimental

As amostras foram trituradas num almofariz de ágata e foram colocadas num porta amostras de silício mono-cristalino, sendo compactadas com auxílio de uma lâmina de vidro, a fim de se obter uma superfície de análise regular e horizontal. A quantidade mínima utilizada foi de 20-50 mg.

2.2.3. Ponto de carga zero

2.2.3.1. Reagentes

- . Nitrato de sódio (NaNO_3), p.a., Pronalab.

2.2.3.2. Equipamento

- . Medidor de pH, Crison.

2.2.3.3. Procedimento experimental

O ponto de carga zero dos vários carvões activados foi determinado pelo método das titulações mássicas. Esta técnica é bastante simples e consiste em colocar pequenas quantidades de adsorvente, numa percentagem mínima de 7% (m/v), em dispersão. As

quantidades de amostra utilizadas variaram entre 0.3 e 0.7 g e foram colocadas no volume necessário de solução de NaNO_3 0.1 mol/dm^3 .

As amostras foram colocadas num erlenmeyer de 100 mL contendo a solução de NaNO_3 e deixadas em agitação a 298K durante 48 horas. Posteriormente, as suspensões foram filtradas e o pH do meio foi medido. Para percentagens elevadas de sólido, na ordem dos 7%, o valor de pH tende para um valor constante, qualquer que seja o pH inicial do meio onde este é colocado, sendo este valor identificado como o ponto de carga zero.

2.2.4. Espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier

2.2.4.1. Reagentes

. Brometo de potássio (KBr), Laboratory Supplies.

2.2.4.2. Equipamento

. Prensa hidráulica manual, marca Specac.

. Pastilhador, marca Specac.

. Espectrofotómetro de infravermelho (FTIR), marca Perkin Elmer, modelo Paragon 1000 PC.

2.2.4.3. Procedimento experimental

Foram preparadas pastilhas de AC e KBr numa proporção de 1:1000, respectivamente. Pesaram-se cerca de 0.0003 g de AC e cerca de 0.3108 g de KBr, sendo que a massa total colocada no pastilhador ou suporte de preparação da pastilha foi cerca de 0.075 g. As pastilhas foram preparadas sob uma pressão de 10 toneladas durante 5 minutos. Posteriormente, foram colocadas a secar numa estufa a 383K e arrefecidas à temperatura ambiente num exsiccador. As pastilhas foram colocadas no porta amostras e posteriormente colocadas no espectrofotómetro. Os varrimentos foram realizados num intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} , com uma resolução de 4 cm^{-1} , num intervalo de 0.5 cm^{-1} e foram efectuados 100 varrimentos por cada amostra.

2.2.5. Análise elementar

2.2.5.1. Reagentes e gases

. Sulfanilamida ($C_6H_8N_2O_2S$) utilizada como referência na quantificação de carbono, hidrogénio, azoto e enxofre.

. Hélio 4.6, grau de pureza 99.996%, Linde.

. Oxigénio 4.5, pureza 99.995%, Linde.

2.2.5.2. Equipamento

. Analisador elementar da Eurovector modelo EuroEA (CHNS+O).

. Microbalança Sartorius modelo M2P (± 0.001 mg).

. Cápsulas de estanho 3.5x5 mm (análise de carbono, hidrogénio, azoto e enxofre).

. Coluna cromatográfica GC packed column Stainless Steel 2m- PQS – 50/80 (determinação dos teores de carbono, hidrogénio, azoto e enxofre).

2.2.5.3. Procedimento experimental

A quantificação do teor de carbono, hidrogénio, azoto e enxofre presente nas amostras de AC foi efectuada num analisador automático CHNS-O, Elemental Analyser, marca Eurovector, série EuroEA 3000, apoiado pelo programa informático Cadillus™.

Este método baseia-se na oxidação completa e instantânea das amostras que se encontram no porta-amostras, convertendo-as em produtos de combustão. Para a determinação de CHNS, o aparelho foi calibrado com uma substância padrão, a sulfanilamida ($C_6H_8N_2O_2S$) que é composta por 41.84% de carbono, 4.68% de hidrogénio, 16.27% de azoto, 18.62% de enxofre e 18.58% de oxigénio.

Para determinação das quantidades de C, H, N e S, foram pesadas pequenas quantidades de amostra, entre 1 e 1.5 mg, numa microbalança, e colocadas em cápsulas de estanho 3.5x5 mm. Estas cápsulas foram posteriormente empacotadas, distribuídas no porta-amostras e colocadas no aparelho. Cada amostra foi analisada em triplicado, e foi utilizado para além do reagente padrão, um branco, que consiste numa cápsula vazia cujo sinal é subtraído à substância padrão e às amostras. Durante a análise, a amostra é colocada no interior do aparelho e varrida por um caudal de hélio, que permite o seu transporte até ao reactor, que se encontra a temperatura elevada, local onde a amostra

sofre o processo de combustão. Devido a um enriquecimento temporário de oxigénio, dá-se a combustão completa da amostra, originando gases tais como, NO₂, H₂O, SO₂, CO₂ e um excesso de O₂. A separação destes gases dá-se numa coluna cromatográfica, e os mesmos são detectados por um detector de condutividade térmica e os sinais obtidos são integrados, permitindo deste modo o cálculo da área de cada banda, ou seja, as quantidades de N, H, S e C.

2.3. ADSORÇÃO EM FASE LÍQUIDA

2.3.1. Reagentes

- . 3,7-bis(dimethylamino)-phenothiazin-5-ium chloride, azul de metileno, MB, pureza média, CIBA.
- . Ácido 4-cloro-2-metilfenoxiacético, MCPA, grau de pureza 97%, Supelca.
- . Ácido Clorídrico (HCl), grau de pureza 37%, Panreac.
- . Hidróxido de sódio (NaOH), Riedel-de Haën.

2.3.2. Equipamento

- . Espectofotómetro UV-Visível Nicolet, evolution 300 Thermo Electron Corporation (Programa informático VISIONpro).
- . Células de vidro e de quartzo.
- . Banho termostaticado com agitação Grant, modelo SS40-D.
- . Centrifugadora Chermle modelo Z380.

2.3.3. Procedimento experimental

2.3.3.1. Herbicida ácido 4-cloro-2-metilfenoxiacético

Inicialmente foi preparada uma solução mãe de MCPA, com uma concentração de 500ppm. A partir da solução mãe foram preparadas dez soluções padrão cujas concentrações variaram entre 1 e 50ppm (1.0, 2.5, 5.0, 7.5, 10.0, 15.0, 20.0, 30.0, 40.0 e 50.0) em três meios com diferentes valores de pH. Em meio ácido, pH \cong 3, as diluições foram efectuadas com água destilada acidificada e o pH do meio foi ajustado com uma solução de HCl. Em meio neutro, pH \cong 7, as diluições foram efectuadas com água destilada. Em meio alcalino, pH \cong 11, as diluições foram efectuadas com água destilada alcalinizada e o pH final de cada solução padrão foi acertado com uma solução de

NaOH. As leituras das absorvâncias, dos vários padrões, foram efectuadas no espectrofotómetro UV-VIS, a dois comprimentos de onda., nomeadamente, a 226.8 nm.

Para o processo de adsorção foram colocados 25 mL de cada uma das soluções em erlenmeyers contendo 10 mg de carvão activado ou 20 mg de material mesoporoso. Os erlenmeyers foram colocados num banho termostaticado com agitação, a uma temperatura de 298K durante 72 horas, de modo a garantir que o equilíbrio fosse atingido. Após as 72 horas, as soluções foram retiradas do banho, filtradas e foram efectuadas as respectivas leituras das absorvâncias. Na tabela 2.1 apresentam-se os adsorventes e as condições experimentais utilizados.

2.3.3.2. Corante azul de metileno

Inicialmente foi preparada uma solução mãe de MB, com uma concentração de 500ppm. A partir da solução mãe foram preparadas nove soluções padrão cujas concentrações variaram entre 1 e 250ppm (1.0, 5.0, 10.0, 20.0, 50.0, 110, 150, 200 e 250).

2.3.3.3. Estudo cinético

A determinação do tempo de equilíbrio para a adsorção do MB e do MCPA foi realizada colocando em seis erlenmeyers 10 mg de AC e 25 mL de solução de MB ou MCPA, com uma concentração de 50 ppm. As suspensões foram colocadas, em agitação contínua, num banho termostaticado à temperatura ambiente e os valores das absorvâncias foram registados de 12 em 12 horas, durante 84 horas, a um c.d.o. de 730 e 228,6 nm respectivamente. Após identificação do tempo necessário para que o equilíbrio fosse atingido à temperatura de 298K, utilizando para o efeito os vários adsorventes, procedeu-se ao estudo da remoção dos adsorvivos da solução.

Tabela 2.1. Resumo dos adsorventes e das condições experimentais utilizadas.

Adsorvente	Massa de adsorvente (mg)	λ (nm)	pH soluções MCPA
PET-2-700*			
PET-2-700ox*	10.0	228.6 e 279	3, 7 e 12
PET-2-700red*			

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. SELECÇÃO DOS ADSORVENTES

Neste trabalho apresentam-se os estudos de adsorção em fase líquida do azul de metileno, MB, corante usado como referência, e, do ácido 4-cloro-2-metilfenoxiacético, MCPA, herbicida cujo limite máximo admitido na água potável é de $2\mu\text{g/L}$, em carvões activados microporosos e em materiais mesoporosos ordenados.

Os adsorventes estudados foram seleccionados com base nas suas potenciais propriedades de adsorção e numa perspectiva de dar continuidade aos trabalhos iniciados no grupo de Química de Superfícies e de Materiais da Universidade de Évora [10, 33, 36, 42, 43].

O carvão activado de base foi preparado usando o poli(tereftalato de etileno) como precursor com recurso à activação química com o KOH, numa razão de $\text{KOH/PET} = 2$, (PET-2-700). O PET-2-700 foi posteriormente modificado por oxidação com HNO_3 e redução a elevada temperatura permitindo o estudo da influência dos diferentes grupos funcionais na adsorção em fase líquida. Relativamente aos materiais mesoporos ordenados foram preparadas amostras constituídas unicamente por sílica e com titânio incorporado, $\text{Si/Ti}=50$, do tipo MCM-41 e SBA-15.

A utilização do PET como precursor e o KOH como agente activante, na razão indicada, proporciona a obtenção de um adsorvente com uma percentagem elevada de microporos e um volume microporoso também elevado, sendo a mesoporosidade desprezável. De acordo com alguns estudos efectuados, quando a razão PET/KOH é igual a 1, o agente activante não parece ser suficiente para reagir com o precursor, ocorrendo a carbonização do PET sem contacto com o KOH, o que se traduz num alargamento dos poros. Para razões superiores, os AC obtidos exibem um volume microporoso elevado e poros com tamanho médio mais largo [10].

3.2. CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

As técnicas de difracção de raios X e de adsorção de azoto a 77K foram utilizadas para caracterizar texturalmente todos os adsorventes estudados neste trabalho. Adicionalmente a determinação do ponto de carga zero e as técnicas de análise elementar e espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier permitiram caracterizar a química superficial dos AC.

3.2.1. Difraccção de raios X

3.2.1.1. Análise qualitativa dos difractogramas

A difracção de raios X é uma das técnicas utilizadas na análise de estrutura física dos vários materiais, entre os quais também se encontram os AC. Quando utilizada de forma isolada a informação retirada é escassa, mas é uma forma de inferir por exemplo sobre a estrutura turboestrática do carbono. A presença de alguma ordem local nos AC reflecte-se na obtenção de difractogramas com duas bandas de forma Gaussiana e que indicam a presença de dois planos pouco definidos. No decorrer deste trabalho, esta técnica não foi utilizada para caracterizar os AC, uma vez que estes possuem uma estrutura com planos irregulares e a informação a retirar dos difractogramas é essencialmente de cariz comparativa.

Relativamente aos materiais mesoporosos apresentam-se, nas figuras 3.1 a 3.4, os difractogramas das amostras Si-MCM-41, Ti-MCM-41-50, Si-SBA-15 e Ti-SBA-15-50, não calcinadas e calcinadas.

Os difractogramas obtidos entre $0,5^\circ < 2\theta < 9^\circ$ são característicos deste tipo de materiais, sólidos de estrutura hexagonal 2D ($p6mm$) [42], apresentando três picos nitidamente visíveis e com intensidades decrescentes correspondentes aos planos $d(100)$, $d(110)$ e $d(200)$ num arranjo hexagonal de mesoporos cilíndricos e uniformes, indicativos de uma boa regularidade do sistema mesoporoso. Em alguns dos difractogramas é ainda possível identificar um quarto e um quinto pico, correspondentes aos planos $d(210)$ e $d(300)$, respectivamente, validando assim a elevada qualidade dos sólidos sintetizados.

No que respeita à qualidade de resolução, quando observados os difractogramas correspondentes às amostras não calcinadas e calcinadas, pode verificar-se que existe uma menor definição dos picos nos difractogramas das amostras não calcinadas, o que pode dever-se ao facto de o agente estruturante ainda estar contido na amostra.

Adicionalmente verifica-se, na maioria dos difractogramas, que a localização relativa dos picos característicos aparece a valores de 2θ ligeiramente superiores para as amostras calcinadas comparativamente aos das amostras não calcinadas. Tal facto, é consequência da remoção do agente estruturante que conduz à formação de grupos silanol isolados. Por efeito térmico ocorre a desidroxilação dos grupos silanol ligados por pontes de hidrogénio e dos geminais no sentido da formação de ligações siloxano, Si-O-Si, e simultaneamente de mais grupos SiOH livres. Ainda, nos materiais contendo titânio a desidroxilação dos grupos titanol leva à formação de ligações Si-O-Ti. O

aumento progressivo da temperatura e/ou do tempo de calcinação promove o processo de desidroxilação dos grupos de silanol e/ou titanol e, por conseguinte, o aumento do grau de condensação, o que pode explicar a contracção gradual dos materiais MCM-41 e SBA-15 em análise [42].

A análise dos difractogramas permite ainda constatar que o pico de maior intensidade, para o caso dos materiais MCM-41, situa-se a valores de 2θ próximos de 2, enquanto, no caso dos materiais SBA-15, os valores de 2θ são próximos de 1. Tal facto permite deduzir que os MCM-41 apresentam poros de tamanho inferior aos dos SBA-15.

Comparando o difractograma da amostra calcinada de Ti-SBA-15-50 com o de sílica pura, Si-SBA-15, observa-se que, em termos de intensidade de picos, que são muito semelhantes, verificando-se o mesmo para as amostras não calcinadas. Comportamento análogo é observado nos materiais MCM-41. Assim é possível concluir que a introdução de titânio, de acordo com a razão molar de síntese Si/Ti=50, não conduziu a uma perda de qualidade, em termos de regularidade da estrutura mesoporosa hexagonal, dos materiais substituídos em relação às amostras correspondentes constituídas unicamente por sílica.

No geral, os difractogramas correspondentes às amostras não calcinadas, revelam uma perda de intensidade e de resolução dos picos correspondentes aos planos $d(110)$ e $d(200)$, relativamente às amostras calcinadas, indicando uma diminuição da regularidade porosa ordenada daqueles materiais. Tal facto deve-se à remoção do agente estruturante e conseqüentemente à abertura dos poros, proporcionado pelo processo de calcinação. Os resultados obtidos demonstram que o processo de calcinação, de acordo com a metodologia experimental definida, não parece influenciar de forma significativa nem a formação dos grupos silanol e/ou titanol superficiais, causada pela remoção das moléculas de agente estruturante, nem a sua posterior desidroxilação, por efeito térmico, no sentido da formação de ligações Si-O-Si(Ti) [36].

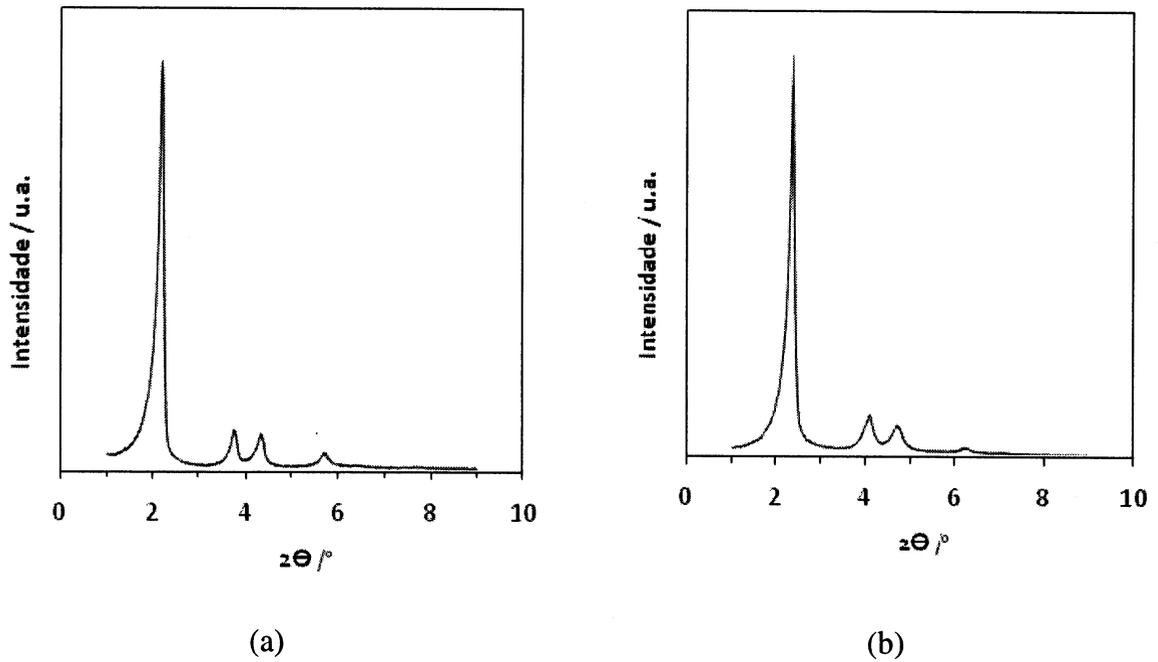


Figura 3.1. Diffractogramas de raios X da amostra Si-MCM-41 (a) não calcinada (b) calcinada.

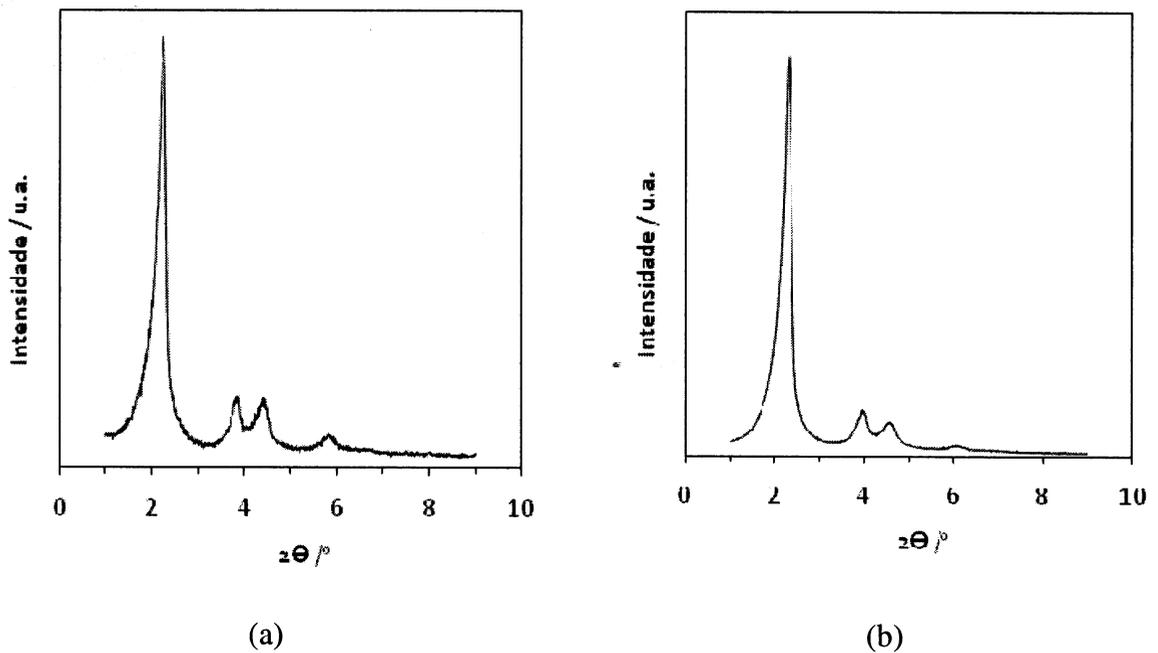


Figura 3.2. Diffractogramas de raios X da amostra Ti-MCM-41-50 (a) não calcinada (b) calcinada.

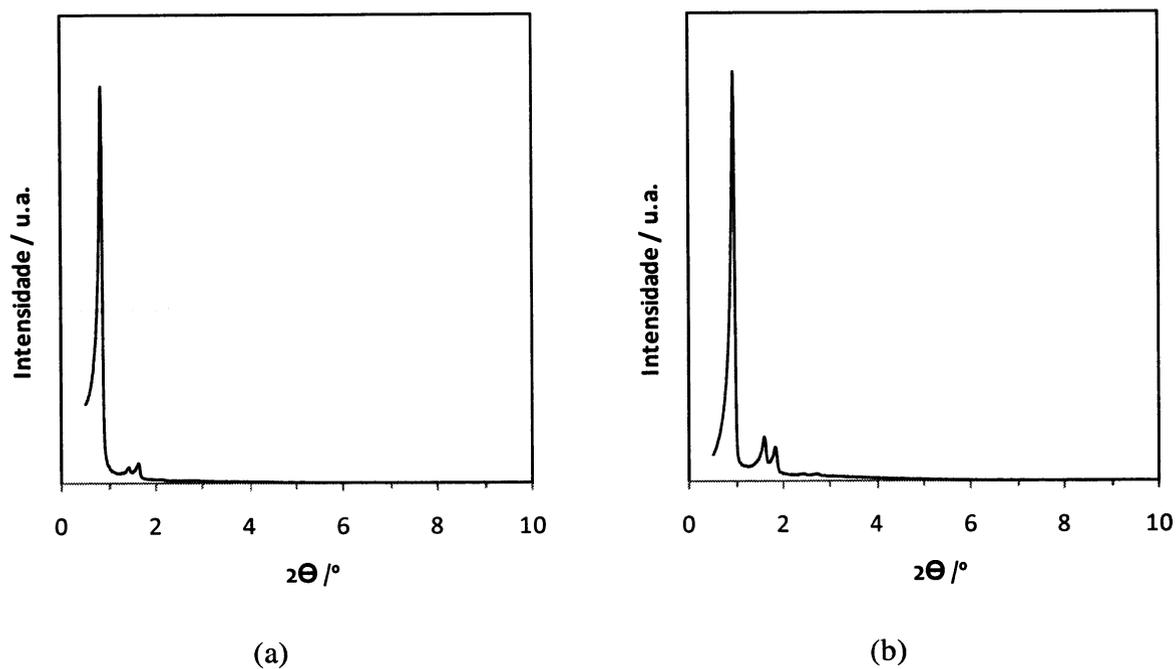


Figura 3.3. Difractogramas de raios X da amostra Si-SBA-15 (a) não calcinada (b) calcinada.

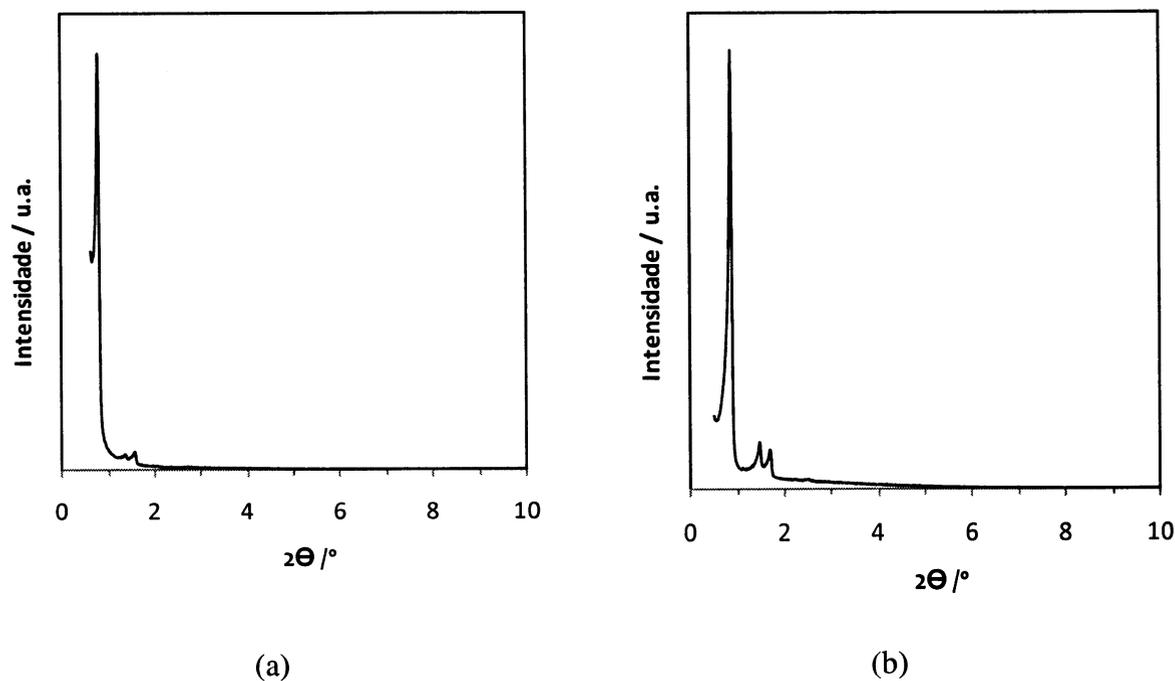


Figura 3.4. Difractogramas de raios X da amostra Ti-SBA-15-50 (a) não calcinada e (b) calcinada.

A análise dos difractogramas obtidos entre $0,5^\circ < 2\theta < 40^\circ$ (resultados não apresentados) permite inferir que os materiais mesoporosos estudados não apresentam cristalinidade ao nível atômico dado que não são observadas reflexões a valores elevados de 2θ correspondentes à formação de fases cristalinas de SiO_2 e/ou de TiO_2 .

Em resumo, através da análise dos difractogramas apresentados, é possível afirmar que todos os materiais estudados exibem uma boa regularidade da estrutura porosa e que os materiais MCM-41 apresentam mesoporos cilíndricos de dimensões inferiores quando comparados com os materiais do tipo SBA-15.

3.2.2. Adsorção de azoto a 77K

3.2.2.1. *Análise qualitativa das isotérmicas*

Para uma melhor compreensão da textura dos adsorventes, procedeu-se à caracterização dos mesmos por adsorção de azoto a 77K. Esta técnica, aliada aos resultados obtidos anteriormente por difracção de raios X, permite complementar e reforçar algumas das informações anteriores, obtendo por esta via conclusões mais fidedignas no que se refere às propriedades texturais dos materiais em estudo, nomeadamente, à área superficial específica, à área específica externa, ao volume poroso total, ao volume microporoso total, ao diâmetro dos poros e à energia associada ao processo de adsorção.

A simbologia gráfica adoptada na representação das isotérmicas faz corresponder os símbolos abertos ao processo de adsorção e os fechados ao de desadsorção. As representações gráficas das isotérmicas obtidas para os AC e para os materiais mesoporosos encontram-se nas figuras 3.5 a 3.7, onde se representa a quantidade adsorvida, n_{ads} , expressa em mmol/g em função da pressão relativa.

Analisando a figura 3.5, é possível verificar que as isotérmicas de adsorção-desadsorção de azoto a 77K obtidas para o PET-2-700, o PET-2-700ox e o PET-2-700red correspondem ao tipo I segundo a classificação IUPAC. As isotérmicas do tipo I são obtidas em sólidos microporosos. Verifica-se também que as assíntotas horizontais representadas na mesma figura, indicam que os microporos a partir de certos valores de pressão relativa se encontram completamente preenchidos e que a adsorção ocorre apenas na superfície externa.

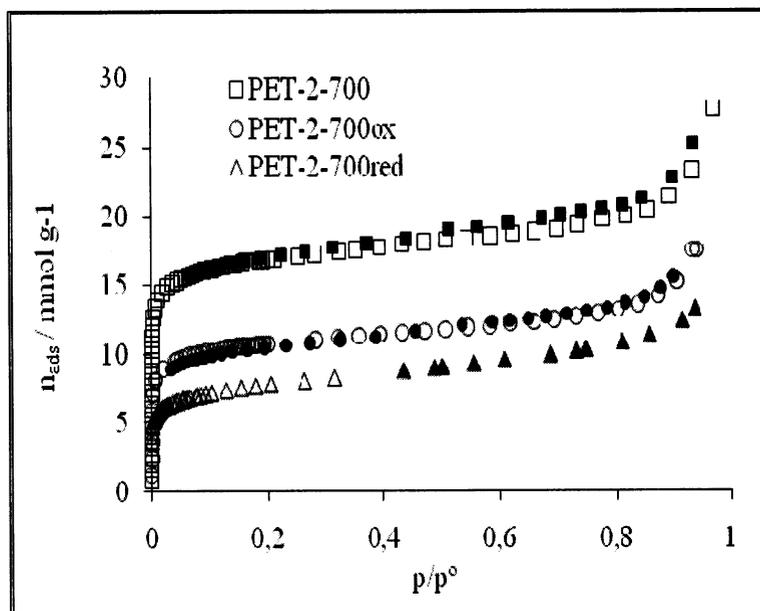


Figura 3.5. Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K para os diferentes carvões ativados.

A análise comparativa das isotérmicas obtidas para os três AC, figura 3.5, demonstra que a curvatura das isotérmicas é ligeiramente acentuada. A presença de curvaturas acentuadas indica a existência de poros estreitos que são preenchidos a p/p^0 baixa. Por outro lado, os pós-tratamentos efectuados no PET-2-700 conduziram a uma redução do volume microporoso. Esta redução do volume microporoso é confirmada qualitativamente pela diminuição da quantidade adsorvida para um mesmo valor de pressão relativa, ou seja, a $p/p^0 \approx 0.95$.

No que respeita aos materiais mesoporosos ordenados, verifica-se que em todas as amostras foram obtidas isotérmicas do tipo IV, de acordo com a classificação da IUPAC, como pode ser observado nas figuras 3.6 e 3.7. Este tipo de isotérmicas é característico de materiais mesoporosos com estrutura regular e tamanho de poro elevado e uniforme, o que corrobora os resultados obtidos por difracção de raios X.

Neste tipo de isotérmicas é possível identificar três etapas correspondentes a processos de adsorção distintos. Para valores baixos de p/p^0 iniciam-se os processos de adsorção em mono-multicamada, tanto na superfície interna como na superfície externa dos poros, seguidamente, na gama intermédia, verifica-se um aumento abrupto da quantidade adsorvida, formando um degrau, indicativo do preenchimento dos mesoporos do material, e subsequente condensação capilar de azoto nos mesmos. No

que diz respeito a valores de p/p^0 elevadas ocorre a formação de um patamar correspondente à adsorção em multicamada na superfície externa [42, 47].

As isotérmicas apresentadas relativas aos materiais MCM-41 e SBA-15 diferem no que diz respeito à ausência / presença de um ciclo de histerese associado ao degrau, isto é, as isotérmicas correspondentes aos materiais MCM-41 são reversíveis enquanto as correspondentes aos SBA-15 são irreversíveis apresentando um ciclo de histerese do tipo H1, classificando-se, de acordo com o proposto por Sing *et al.* [48, 49], respectivamente, por IVc e IVa.

A presença / ausência de ciclo de histerese depende do adsorvato, do tamanho do poro e da temperatura. Considerando a adsorção - desadsorção de azoto a 77K verifica-se a existência de histerese nas isotérmicas dos materiais para os quais o diâmetro de poro é superior a cerca de 4,0 nm.

Para as amostras Si-SBA-15 e Ti-SBA-15-50, o ciclo de histerese apresenta-se relativamente estreito, com os ramos de adsorção e desadsorção praticamente verticais e paralelos, o que comprova a elevada uniformidade da dimensão dos poros [42].

É sabido que a verticalidade do degrau e a sua posição relativa no eixo p/p^0 dependem da regularidade e do tamanho dos poros, verificando-se, que o aumento da largura do mesmo conduz ao deslocamento para valores mais elevados de p/p^0 o que, analogamente aos resultados obtidos por difracção de raios X, indicia que os materiais MCM-41 apresentam mesoporos cilíndricos de dimensões inferiores quando comparados com os materiais do tipo SBA-15.

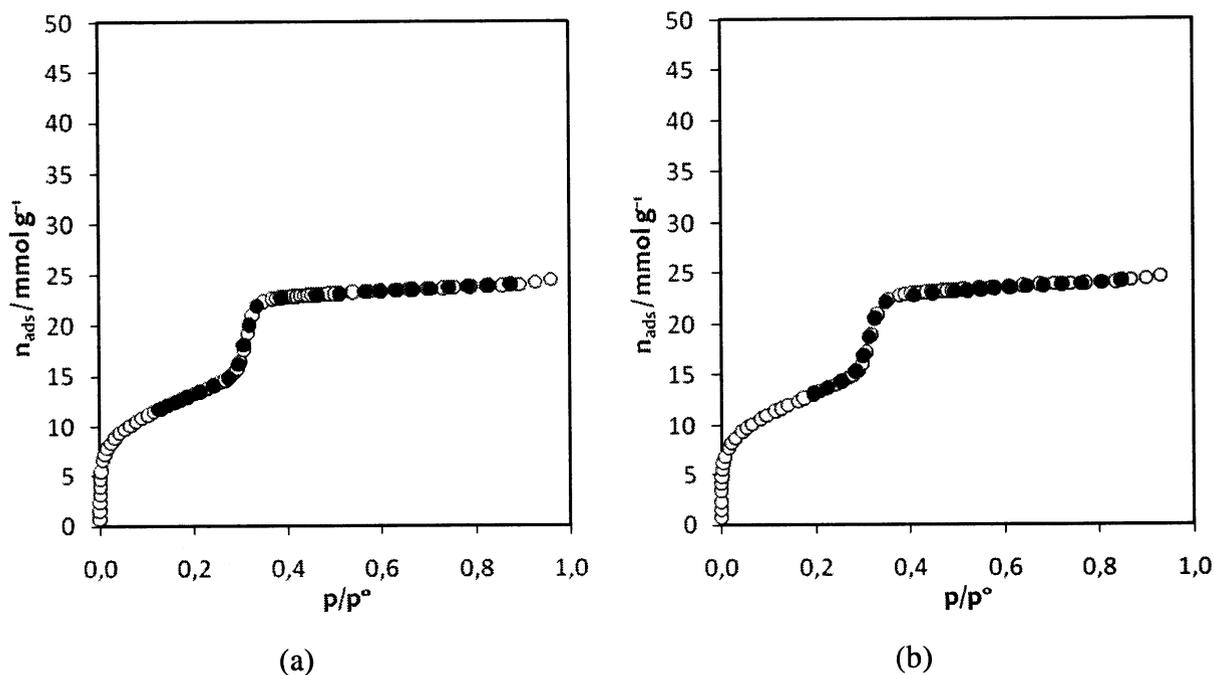


Figura 3.6. Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K para as amostras (a) Si-MCM-41 e (b) Ti-MCM-41-50.

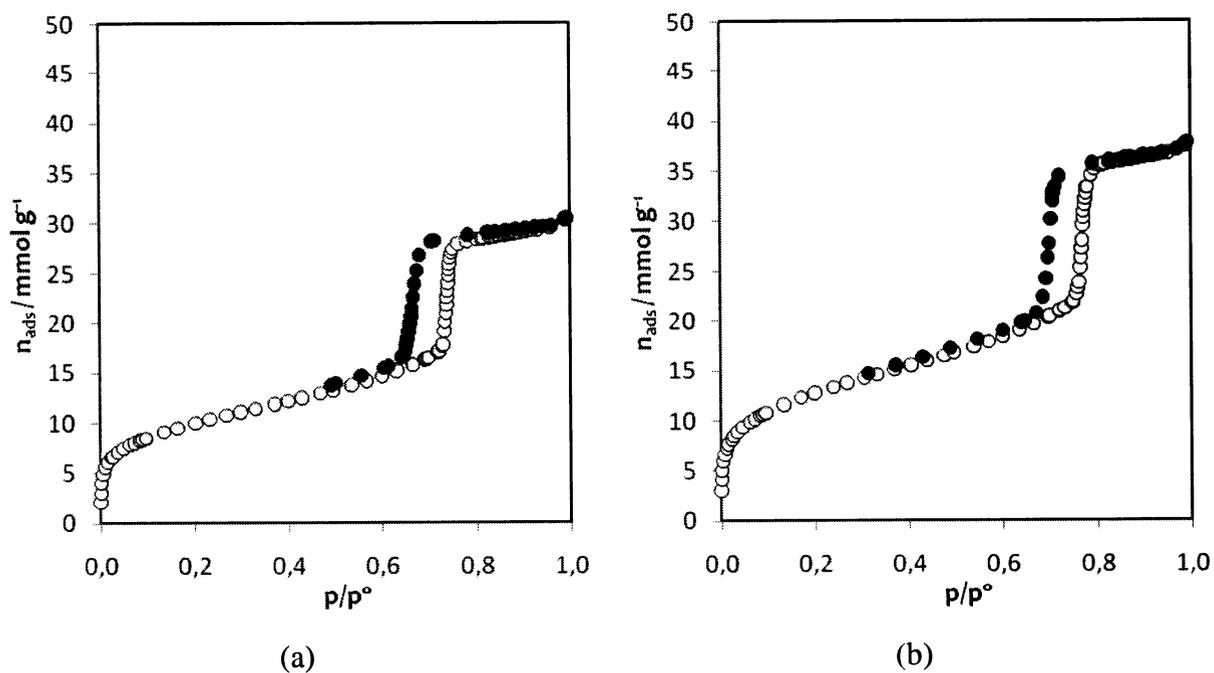


Figura 3.7. Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K para as amostras (a) Si-SBA-15 e (b) Ti-SBA-15-50.

Comparando as isotérmicas que constam na figura 3.6, é possível concluir que a quantidade de azoto total adsorvida quer pela amostra Si-MCM-41 quer pela amostra Ti-MCM-41-50 é praticamente igual.

A análise da figura 3.7 permite constatar que, na amostra Ti-SBA-15-50, a quantidade total de azoto adsorvida é ligeiramente superior à da amostra constituída unicamente por sílica indicando que a incorporação de titânio provoca um aumento da área superficial e do volume poroso. Estes resultados são consistentes com os obtidos por difracção de raios X que indicam que todas as amostras com titânio incorporado apresentam valores de a_0 superiores aos das amostras de sílica pura.

A reversibilidade do patamar a pressões relativas elevadas, observada em todas as isotérmicas, é indicativa da inexistência de mesoporosidade secundária sugerindo que a morfologia das partículas é regular e que a aglomeração interpartículas não é significativa.

3.2.3. Determinação dos parâmetros texturais

As isotérmicas experimentais de adsorção de azoto a 77K obtidas para os diferentes AC, foram analisadas recorrendo aos métodos DR, α_s e BET, e as representações gráficas dos dois primeiros métodos são apresentadas nas figuras 3.8 e 3.9 enquanto as isotérmicas obtidas para os materiais mesoporosos foram analisadas recorrendo aos métodos α_s e BET, apresentando-se as respectivas representações α_s nas figuras 3.10 e 3.11.

A representação BET foi obtida a partir do traçado gráfico $(p/p^0)/(n_{ads}(1-p/p^0))$ em função de p/p^0 . Através deste método, foi determinada a melhor recta numa gama de pressões relativas baixas, uma vez que para pressões relativas mais elevadas a representação BET apresenta desvios à linearidade.

A partir da representação inerente ao método BET, descrita anteriormente, e assumindo que a área efectiva de uma molécula de azoto na monocamada é de 0.162 nm^2 foi possível calcular a área total, A_{BET} , para cada adsorvente, resultados que estão incluídos na tabela 3.1.

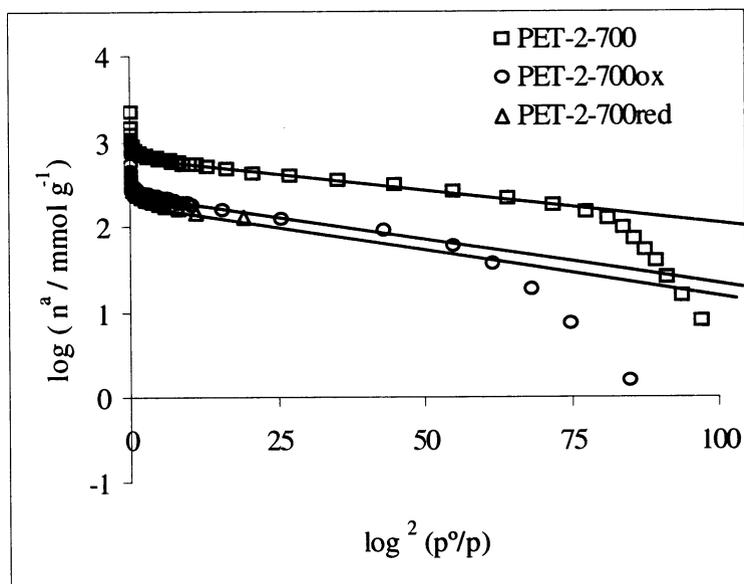


Figura 3.8. Representações DR dos carvões activados.

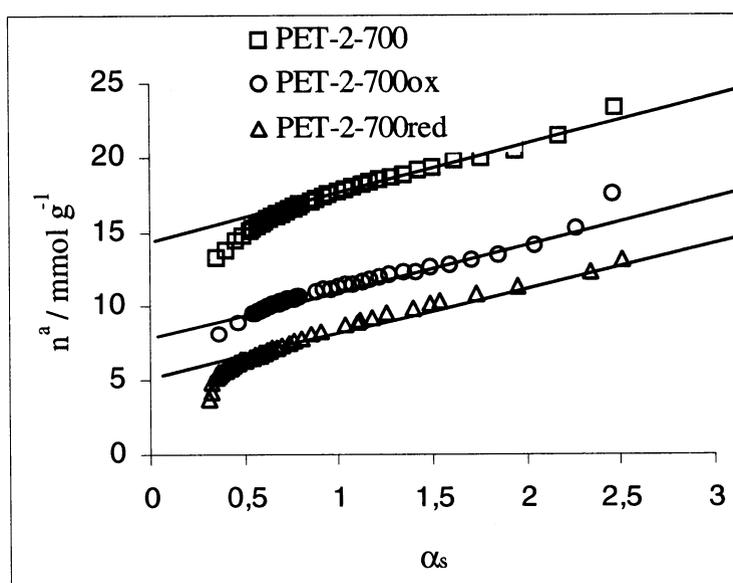


Figura 3.9. Representações α_s dos carvões activados.

As representações DR para os três AC apresentadas na figura 3.8 permitem obter o volume microporoso através da ordenada na origem e a energia associada ao processo de adsorção, que é calculada a partir do declive, e com base na energia, é possível ter acesso ao diâmetro dos poros. A determinação do calor da adsorção possibilita a avaliação do tamanho dos poros, recorrendo à equação de Stoeckli, (1.3). A figura 3.9

ilustra as representações α_s para os três AC. Com base nestas representações, é possível calcular a área específica externa, A_{ext} , e o volume microporoso total, V_S .

Relativamente aos materiais mesoporosos ordenados as representações α_s foram determinadas usando como referência uma isotérmica padrão de adsorção de azoto a 77K obtida numa sílica não porosa parcialmente hidroxilada [48].

As representações α_s , apresentadas nas figuras 3.10 e 3.11, exibem duas regiões lineares, uma das quais a valores de pressão relativa baixos e outra a valores de pressão mais elevados. Esta primeira região, linear, permite obter a partir do seu declive a área total do sólido, ou seja, correspondente à área dos mesoporos e superfície externa, sendo ainda possível calcular através do valor da ordenada na origem da recta o volume microporoso da amostra.

Quanto à segunda zona linear, a valores elevados de p/p^0 , o declive permite obter a área específica correspondente à superfície externa, enquanto a sua ordenada na origem possibilita a obtenção do volume poroso total.

As representações α_s relativas aos materiais MCM-41 e SBA-15 diferem no que diz respeito à extrapolação da primeira zona linear a valores de pressão relativa baixos. Assim, nas representações correspondentes aos materiais MCM-41 a referida região linear a valores de pressão relativa baixos, após ligeiros desvios a valores iniciais de p/p^0 , pode ser extrapolada para a origem, o que confirma o processo de adsorção monocamada nas superfícies interna e externa e a ausência detectável do preenchimento de microporos enquanto nas representações respeitantes às amostras do tipo SBA-15 verifica-se que a primeira região linear não pode ser extrapolada para a origem, existindo um desvio positivo em relação à mesma, o que é indicativo da presença de microporosidade.

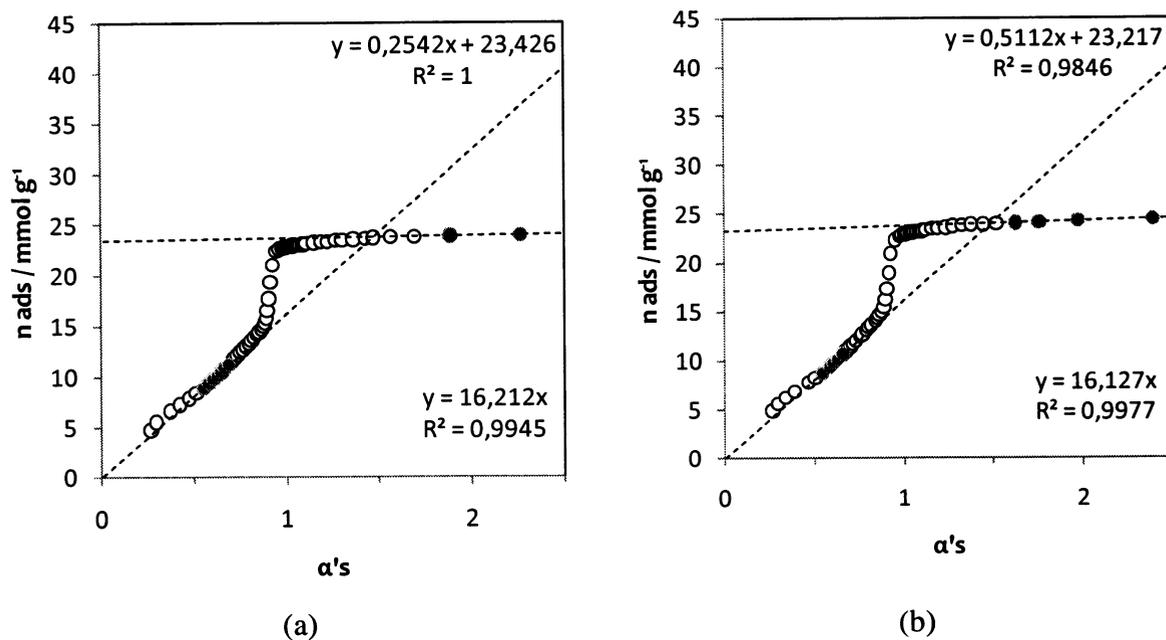


Figura 3.10. Representações α_s para as amostra (a) Si-MCM-41 e (b) Ti-MCM-41-50.

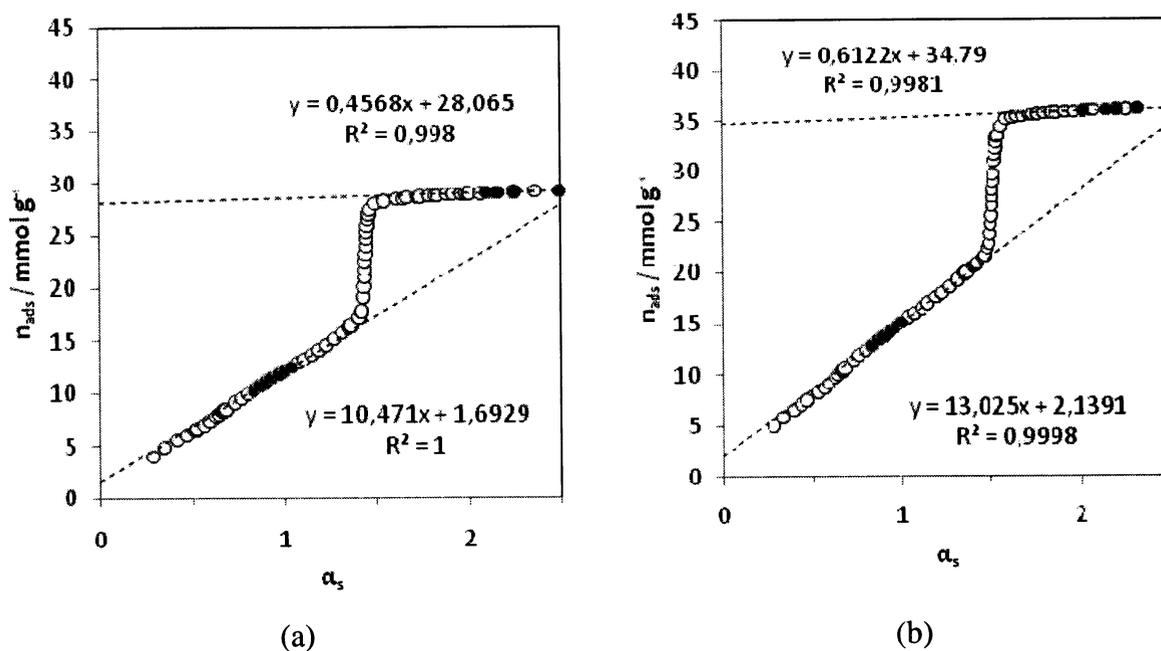


Figura 3.11. Representações α_s para as amostra (a) Si-SBA-15 e (b) Ti-SBA-15-50.

Na tabela 3.1 apresentam-se os resultados da análise das isotérmicas de adsorção de azoto a 77K, obtidos pelos métodos BET, α_s e DR e os valores de a_0 obtidos a partir dos difractogramas de raios X para as amostras estudadas.

Analisando primeiramente os dados respeitantes aos materiais microporosos, pode-se afirmar que os valores da área superficial externa dos três AC, obtidos pelo método α_s , A_{ext} , são semelhantes, apresentando valores compreendidos entre 163.3 e 189.4 m^2/g .

Os resultados obtidos com base nos métodos DR e α_s , permitem confirmar que o PET-2-700 é a amostra que exhibe maior volume microporoso, V_0 e V_s , respectivamente, enquanto o PET-2-700red é a amostra que possui menor volume microporoso.

O diâmetro dos poros, determinado pelo método DR, L_0 , permite confirmar que o pós-tratamento de oxidação promoveu um alargamento dos poros, e que o PET-2-700ox é o AC que apresenta o tamanho médio de poro mais largo.

Tabela 3.1. Parâmetros de caracterização textural obtidos a partir da análise das isotérmicas de adsorção de N_2 a 77 K e dos difractogramas de raios X.

Carvão ativado	Adsorção de N_2 a 77 K					
	A_{BET} [m^2g^{-1}]	A_{ext} [m^2g^{-1}]	V_s [cm^3g^{-1}]	V_0 [cm^3g^{-1}]	L_0 [nm]	E_0 [$kJmol^{-1}$]
PET-2-700	1334	189.4	0.52	0.57	1.05	21.7
PET-2-700ox	885	163.3	0.31	0.37	1.45	18.8
PET-2-700red	604	177.0	0.21	0.23	1.03	21.9
Material	A_{BET}	A_s	V_s	V_{smi}	a_0	$D_p(H)_{cor}$
Mesoporoso	[m^2g^{-1}]	[m^2g^{-1}]	[cm^3g^{-1}]	[cm^3g^{-1}]	[nm]	[nm]
Si-MCM-41	1038	1037	0.81	0.00	4.44	3.75
Ti-MCM-41-50	1032	1033	0.80	0.00	4.45	3.78
Si-SBA-15	814	670	0.97	0.06	11.16	6.72
Ti-SBA-15-50	1040	858	1.22	0.07	12.17	6.60

(A_{BET} – área superficial específica obtida pelo método BET, A_s – área superficial específica obtida pelo método α_s , A_{ext} – área superficial específica externa obtida pelo método α_s , V_s – volume poroso total obtido pelo método α_s , V_{smi} – volume microporoso obtido pelo método α_s , V_0 – volume poroso obtido pelo método DR, L_0 – diâmetro de poros, E_0 – energia característica de adsorção, a_0 – parâmetro da célula unitária e $D_p(H)_{cor}$ – diâmetro de poro hidráulico corrigido).

Por outro lado, o pós-tratamento de redução provocou uma redução do volume microporoso e do tamanho médio dos poros. Os três AC são constituídos essencialmente por poros estreitos, com diâmetro médio compreendidos entre 1.0 e 1.5 nm.

Em relação aos materiais mesoporosos ordenados, os resultados obtidos da análise das isotérmicas de adsorção de azoto a 77K pelos métodos BET e α_s permitem constatar que, na generalidade, todas as amostras possuem elevada área superficial, A_S , e elevado volume poroso, V_S .

De acordo com os valores da tabela 3.1 é ainda possível afirmar que a incorporação de titânio na estrutura dos materiais SBA-15 provocou um ligeiro aumento nos valores da área superficial e do volume poroso da estrutura.

Verifica-se que o material Si-SBA-15 apresenta menor área superficial do que os restantes materiais estudados, sendo que os restantes possuem áreas idênticas. Relativamente à análise dos valores de volume poroso total, constata-se que os materiais SBA-15 apresentam valores superiores aos manifestados pelos MCM-41. Analisando o parâmetro V_{smi} , salienta-se, a ausência de microporosidade nas amostras Si-MCM-41 e Ti-MCM-41-50 enquanto as amostras Si-SBA-15 e o Ti-SBA-15-50 denotam a presença de alguma microporosidade.

No que respeita aos materiais do tipo MCM-41 verifica-se uma excelente concordância entre os valores de área superficial específica obtidos pelo método pelo método BET e pelo método α_s . Por outro lado, nos materiais SBA-15, observa-se que os valores das áreas obtidas pelo método BET são ligeiramente superiores aos obtidos segundo o método α_s . Estes valores justificam-se pelo facto de no cálculo da área pelo modelo BET estar incluída a adsorção nos microporos.

Os valores do parâmetro da célula unitária, a_0 , calculados a partir dos difractogramas de raios X e apresentados na tabela 3.1, revelam que os SBA-15 apresentam valores, aproximadamente, três vezes superiores aos dos materiais MCM-41, dando, mais uma vez, a indicação que os materiais que combinam micro e mesoporosidade possuem um tamanho de poros mais elevado do que os materiais exclusivamente mesoporosos.

Adicionalmente é possível verificar que os valores de a_0 calculados encontram-se de acordo com os valores esperados para este tipo de materiais [42].

Tendo em conta os valores de $D_p(H)_{corr}$ expostos na tabela 3.1, é possível depreender que o diâmetro dos poros no caso dos materiais SBA-15 é aproximadamente

o dobro do diâmetro dos materiais MCM-41. Esta informação vai de encontro ao referido na literatura, ou seja, o material SBA-15 possui poros mais largos (5-30 nm) relativamente ao material MCM-41 (2 a 10 nm) [41, 49].

3.2.4. Análise elementar e ponto de carga zero

Com base na análise elementar foi possível quantificar a percentagem de azoto, enxofre, hidrogénio e carbono, presentes nos três AC, e os resultados estão incluídos na tabela 3.2.

Os AC preparados a partir de PET e os polímeros de uma maneira geral sofrem degradação durante o processo de activação, e a maioria dos heteroátomos são eliminados, o que resulta num aumento da percentagem de carbono no carvão final. Os baixos teores de azoto, hidrogénio e enxofre obtidos estão de acordo com os valores indicados por outros autores nos vários trabalhos publicados em que o PET ou outros polímeros foram utilizados como precursores na preparação de AC [10].

Para todas as amostras, a percentagem de carbono é muito elevada, variando entre 55.5 e 95.7%. Verifica-se que o processo de redução deu origem a um AC, o PET-2-700red, com maior teor de carbono, uma vez que este processo é responsável pela remoção dos heteroátomos presentes sob a forma de grupos ácidos da superfície do carvão, conduzindo a uma diminuição do teor de oxigénio e um aumento do teor de carbono. Por outro lado, o processo de oxidação originou um AC, o PET-2-700ox, com teor de carbono mais baixo, devido ao aumento do teor de oxigénio proveniente dos grupos ácidos que foram introduzidos durante o pós-tratamento.

Os valores do ponto de carga zero obtidos nos diferentes AC, pelo método das titulações mássicas, estão apresentados na tabela 3.2. A partir da análise desta tabela, verifica-se que os valores de PCZ variam entre 2.15 e 8.78, sendo que o PET-2-700ox possui um carácter fortemente ácido, o PET-2-700 apresenta carácter ligeiramente ácido e o PET-2-700red apresenta propriedades ligeiramente alcalinas.

Tabela 3.2. Parâmetros de caracterização química dos diferentes carvões activados.

Carvão activado	Análise Elementar				PCZ pH
	N [%]	C [%]	H [%]	S [%]	
PET-2-700	0.03	84.3	0.02	0.15	6.49
PET-2-700ox	0.58	55.5	0.01	0.25	2.15
PET-2-700red	0.01	95.7	0.02	0.11	8.73

O carácter fortemente ácido do PET-2-700ox deve-se à utilização de ácido nítrico concentrado no processo de oxidação, sendo este responsável pela incorporação dos grupos ácidos na superfície do AC. Durante o processo de redução, verifica-se precisamente o oposto, em que o aumento do pH do AC poderá ser atribuído à remoção de grupos ácidos.

3.2.5. Espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier

A espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier permitiu uma caracterização da química superficial dos AC.

A comparação geral dos espectros de FTIR, obtidos para os três carvões activados e apresentados nas figuras 3.12 a 3.14, permite identificar bandas de fraca intensidade situadas entre 3400 e 3600 cm^{-1} e que podem ser atribuídas à presença de água adsorvida.

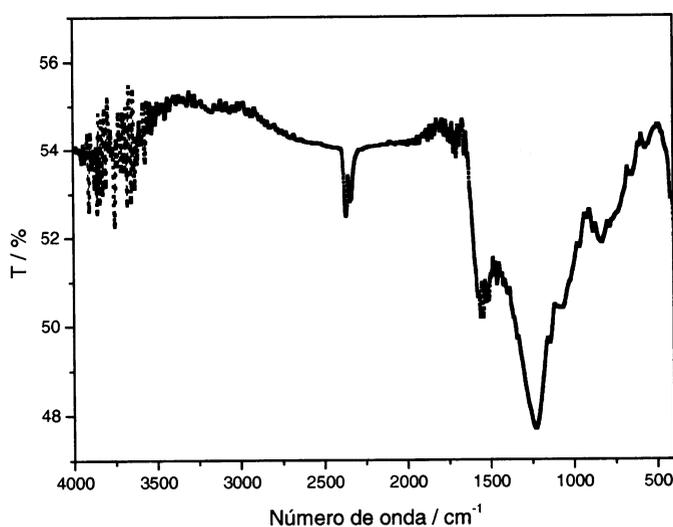


Figura 3.12. Espectro de FTIR obtido no PET-2-700.

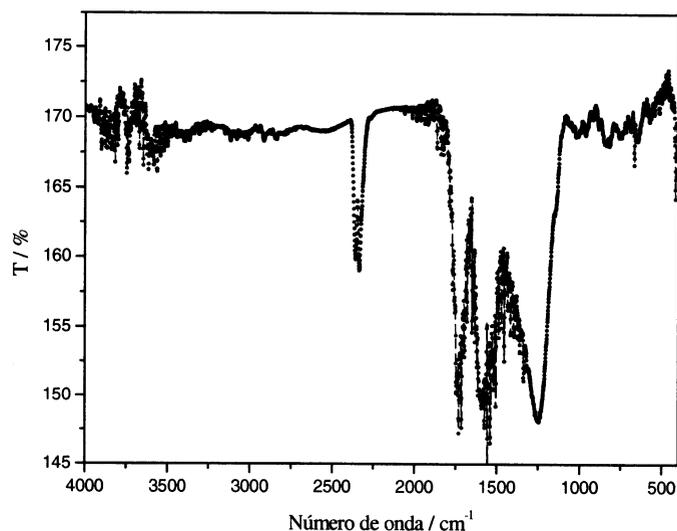


Figura 3.13. Espectro de FTIR obtido no PET-2-700ox.

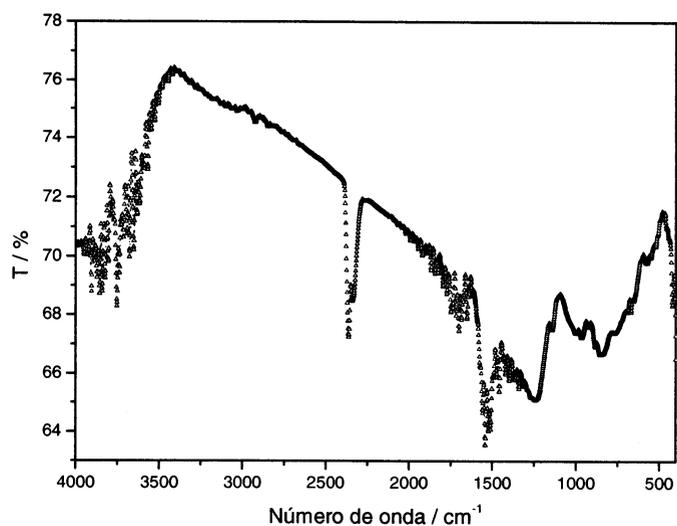


Figura 3.14. Espectro de FTIR obtido no PET-2-700red.

Em todas as amostras é notória a presença de uma banda a 2365 cm^{-1} que pode ser atribuída à presença do grupo C-O numa ligação CO_2 , e que pode ser confirmada pela presença de um pico por volta de 1100 cm^{-1} (C-O). A presença do CO_2 pode ser resultante do contacto dos diferentes adsorventes com o ar atmosférico. Também é comum nos três espectros a presença de bandas de absorção entre 1400 e 1600 cm^{-1} , que podem ser atribuídas aos grupos CH_3 , CH_2 e CH e ainda à presença de ligações $\text{C}=\text{C}$ num esqueleto aromático. As bandas entre 1600 e 1650 cm^{-1} podem ser atribuídas à presença de grupos $\text{C}=\text{O}$ em cetonas, quinonas e lactonas.

Por outro lado, a presença de grupos éteres, em todas as amostras, pode ser confirmada pela presença de uma banda bastante intensa situada a aproximadamente 1244 cm^{-1} que pode ser devida a uma ligação C-O-C. A comparação entre os espectros permite comprovar a diminuição de intensidade desta banda quando o AC inicial (PET-2-700) é submetido a um processo de redução (PET-2-700red). A diminuição de intensidade desta banda, corresponde a uma diminuição de grupos contendo oxigênio, o que está em consonância com o valor mais elevado do ponto de carga zero. Por outro lado, a presença de uma banda, entre 700 e 900 cm^{-1} , mais intensa no PET-2-700red, é característica de compostos aromáticos substituídos. Nos três AC é visível um pico por volta de 600 cm^{-1} , que pode ser atribuído à presença de grupos O-H e a presença de picos entre 500 e 600 cm^{-1} que são característicos das ligações C-H. No entanto, o PET-2-700red apresenta bandas mais intensas a menores números de onda. A banda predominante por volta dos 800 e 900 cm^{-1} , com o máximo a 840 cm^{-1} pode ser atribuída à presença de anéis aromáticos bi-substituídos.

No AC que foi submetido a um processo de oxidação, PET-2-700ox, a intensidade da banda a 1248 cm^{-1} aumentou quando comparada com o PET-2-700, confirmando a presença e o aumento dos grupos contendo oxigênio, visto que esta banda pode ser atribuída à presença de grupos éteres (C-O-C) e ésteres ($\text{CH}_3\text{-CO-O-}$). O espectro do PET-2-700ox apresenta como grande diferença em relação aos espectros do PET-2-700 e do PET-2-700red uma banda muito intensa com o máximo por volta de 1730 cm^{-1} . Esta banda permite confirmar a presença de ligações do tipo C=O num grupo ácido carboxílico, visto que também é possível identificar uma banda por volta de 2400 cm^{-1} que corrobora esta atribuição. Por outro lado, a presença de grupos ácidos é concordante com o ponto de carga zero bastante ácido do PET-2-700ox.

3.3. ADSORÇÃO EM FASE LÍQUIDA

Efectuaram-se vários ensaios de adsorção do MB e de MCPA nos três AC, ou seja, PET-2-700, PET-2-700ox e PET-2-700red, com o intuito de averiguar a possibilidade de utilização destes adsorventes na remoção de poluentes, particularmente corantes e herbicidas, presentes em meio aquoso.

No decorrer deste trabalho estudou-se também a influência do pH do meio no processo de adsorção do MCPA, realizando ensaios de adsorção em meio ácido, (pH~3) meio neutro (pH~7) e meio básico (pH~10). Com recurso aos AC submetidos aos

diferentes tratamentos de modificação averiguamos a influência da química superficial na adsorção em fase líquida.

Numa perspectiva de ampliar a utilização dos materiais mesoporosos e de colmatar uma lacuna quanto à limitação dos carvões activados, visto estes possuírem apenas microporos, efectuaram-se alguns ensaios de adsorção em fase líquida utilizando materiais mesoporosos ordenados de sílica e com titânio incorporado do tipo MCM-41 e SBA-15.

3.3.1. Estudo cinético

Este estudo consistiu em apurar qual o tempo de contacto mais apropriado para os ensaios de adsorção do MB em fase líquida, nos diferentes AC. Os resultados deste estudo, que estão apresentados na figura 3.15, permitem verificar que o tempo de equilíbrio necessário para a adsorção do MB pelo PET-2-700 é de aproximadamente 20 horas. Para tempos de equilíbrio superiores, a quantidade adsorvida manteve-se relativamente constante. Optamos por utilizar nos ensaios de adsorção do MB um tempo de equilíbrio de 72 horas, para assegurar que o tempo de contacto era suficiente para todos os adsorventes utilizados. Em relação ao MCPA, não foram efectuados estudos cinéticos e optamos por utilizar o tempo de equilíbrio de 72 horas, que tinha sido determinado, num AC com propriedades texturais semelhantes.

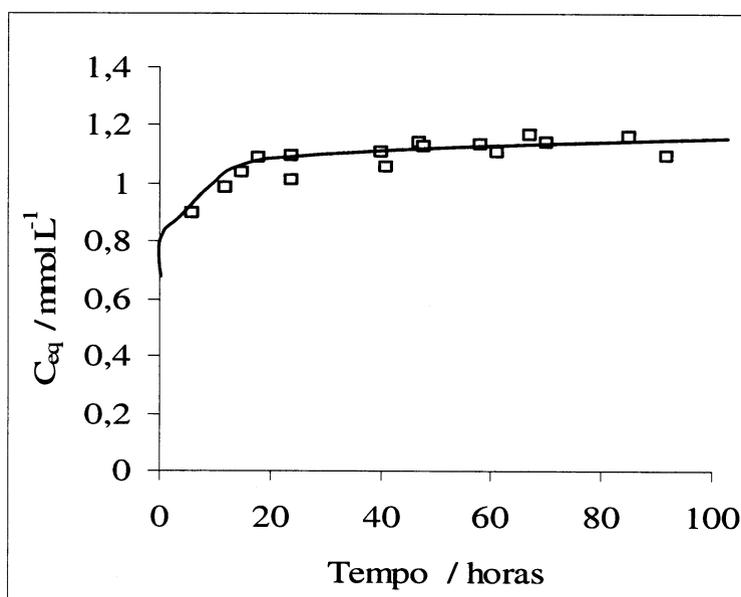


Figura 3.15. Estudo cinético de adsorção do MB no PET-2-700, em meio neutro.

3.3.2. Curvas de calibração do MCPA

A curva de calibração para o MCPA foi obtida ao comprimento de onda de 228.6 nm e encontra-se representada na figura 3.16.

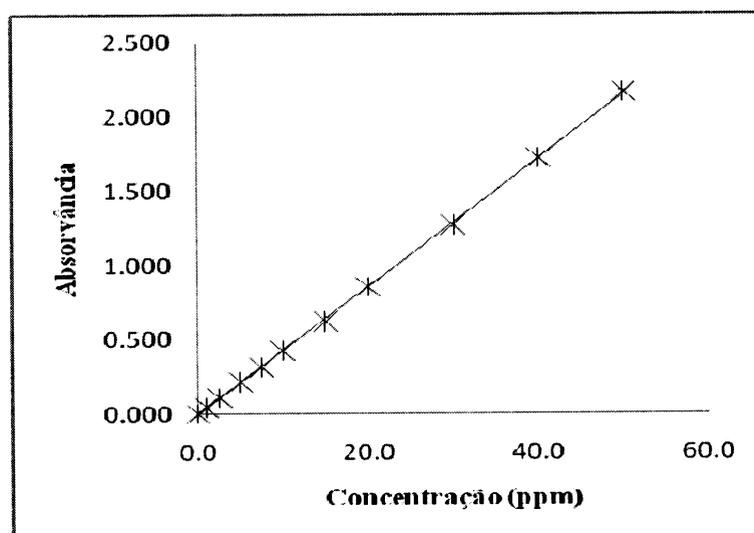


Figura 3.16. Curva de calibração do MCPA, em meio ácido, obtida $\lambda = 228.6$ nm. ($A = 0,0429$ [MCPA], $R^2 = 0,9998$).

3.3.3. Isotérmicas de adsorção do MCPA

Como no decorrer do trabalho verificou-se que os AC utilizados também absorvem a 228.6 nm, que é o comprimento de onda ao qual o MCPA tem a absorvância máxima, optou-se por fazer a quantificação do mesmo a dois valores de comprimento de onda e comparar as concentrações obtidas.

As isotérmicas de adsorção para o MCPA no PET-2-700, obtidas a 228.6 nm e 279.0 nm, encontram-se representadas na figura 3.17. A análise desta figura, permite constatar que as quantidades de MCPA adsorvidas por grama de AC são idênticas para ambos os valores de comprimento de onda. De acordo com o referido, optou-se por efectuar a quantificação do MCPA a um comprimento de onda de 228.6 nm, visto que a banda de absorvância era mais intensa.

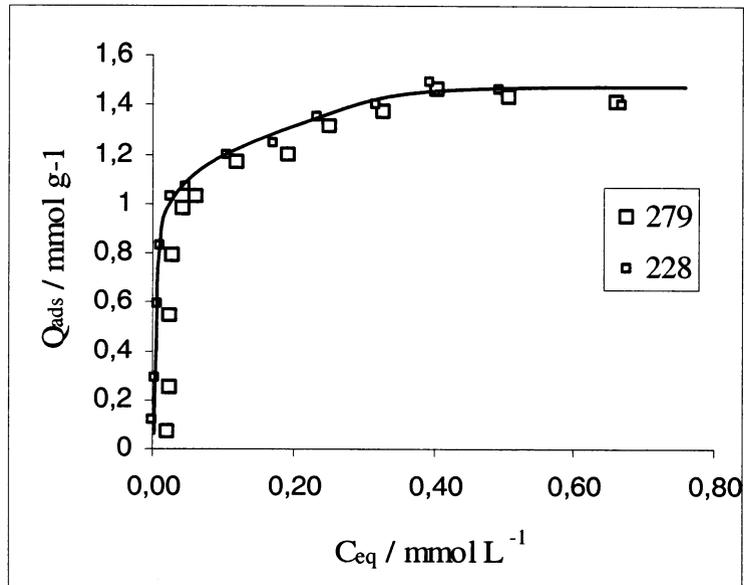


Figura 3.17. Isotérmicas de adsorção do MCPA no PET-2-700, em meio ácido, obtidas a $\lambda = 228.6$ e 279.0 nm.

3.3.4. Influência do pH do meio na remoção de MCPA

Efectuou-se um ensaio para avaliar a influência do pH do meio na remoção do MCPA em soluções aquosas, utilizando como adsorvente o PET-2-700.

Nas figuras 3.18 a 3.21 estão representadas as isotérmicas de adsorção do MCPA no PET-2-700 a 228.6 nm, obtidas em meio ácido, neutro e básico, respectivamente. Com base nestas figuras, verifica-se que a capacidade de adsorção do PET-2-700 em meio ácido é superior quando comparada com os resultados obtidos em meio neutro e básico.

Os estudos de adsorção posteriores foram efectuados em meio ácido, para o PET-2-700, PET-2-700ox e PET-2-700red.

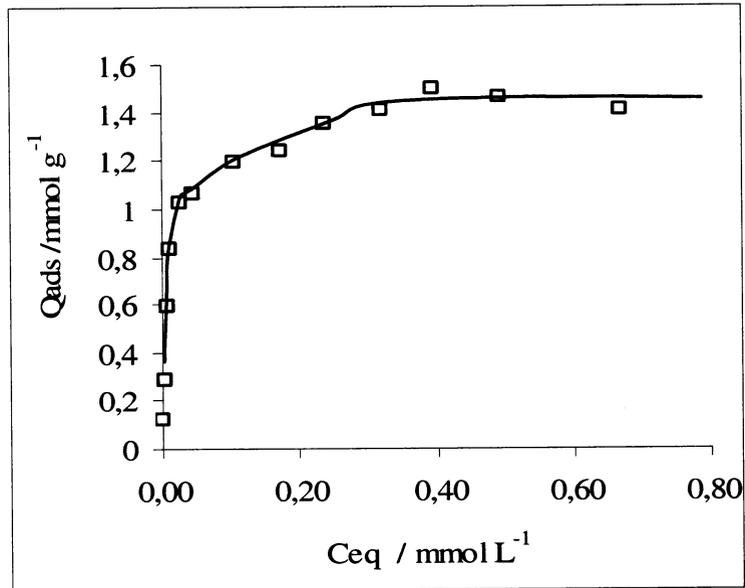


Figura 3.18. Isotermica de adsorção do MCPA no PET-2-700, em meio ácido, obtida a $\lambda = 228.6 \text{ nm}$.

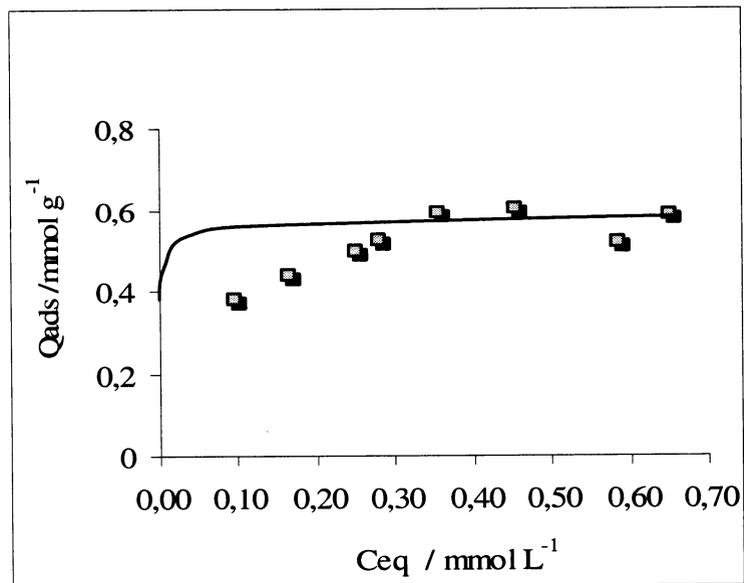


Figura 3.19. Isotermica de adsorção do MCPA no PET-2-700, em meio neutro, obtida a $\lambda = 228.6 \text{ nm}$.

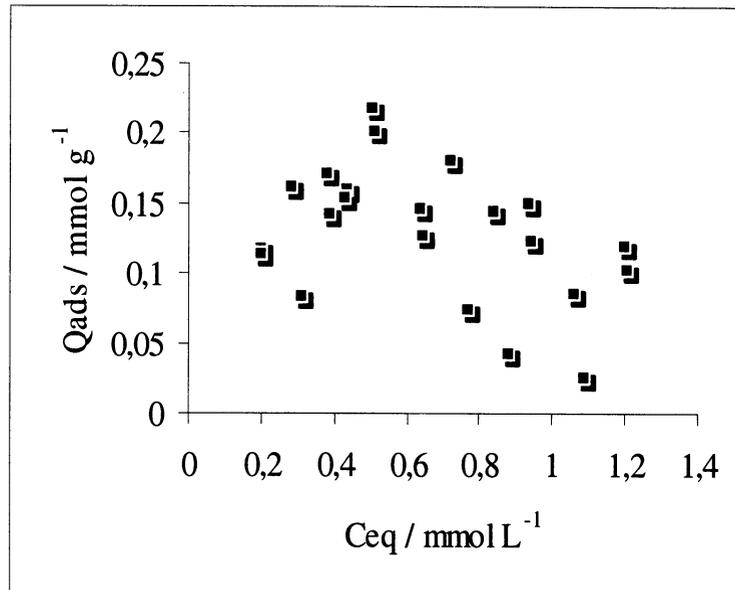


Figura 3.20. Isotérmica de adsorção do MCPA no PET-2-700, em meio básico, obtida a $\lambda = 228.6$ nm.

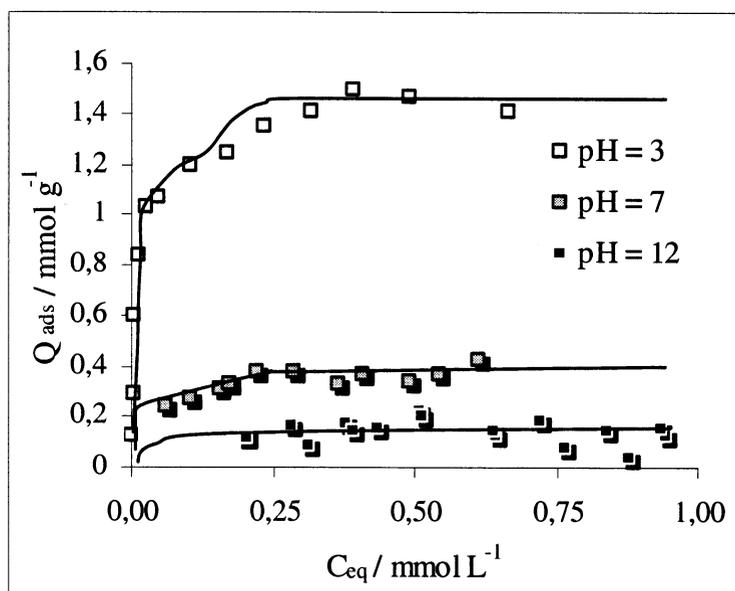


Figura 3.21. Influência do pH do meio na adsorção do MCPA pelo PET-2-700, $\lambda = 228.6$ nm.

3.3.5. Influência da modificação do AC na remoção do MB e do MCPA

Outro dos objectivos deste estudo consistiu em avaliar a influência dos pós-tratamento de oxidação e redução a que o AC foi submetido na remoção do MB e do MCPA.

Nas representações gráficas, que se apresentam nas figuras 3.22 e 3.23, verifica-se a influência da modificação do AC na remoção do MB.

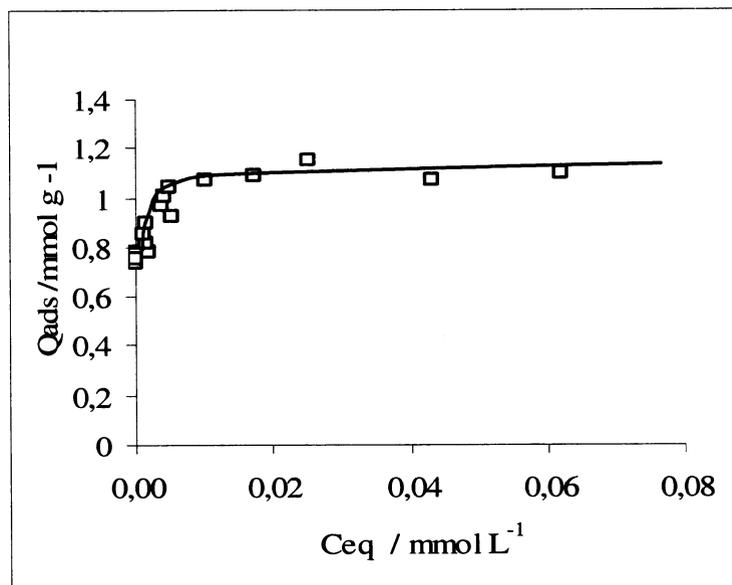


Figura 3.22. Isotérmica de adsorção do MB no PET-2-700, em meio neutro.

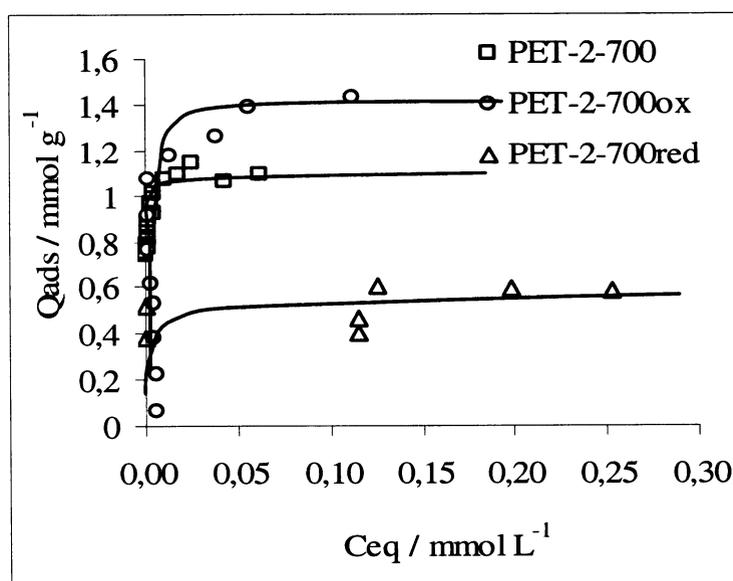


Figura 3.23. Influência da modificação do AC na adsorção do MB, em meio neutro, $\lambda = 228,6 \text{ nm}$.

A quantidade máxima de adsorção do MB no PET-2-700 é aproximadamente $1,14 \text{ mmol/g}$. É possível verificar que a modificação com recurso à oxidação com o ácido nítrico promoveu um aumento da capacidade adsorvente. Como o MB é um composto básico, este será mais facilmente adsorvido pelos AC que exibem grupos

ácidos na superfície. A presença de grupos ácidos na superfície do PET-2-700ox foi confirmada pela presença de um PCZ baixo e pela identificação de certos grupos nos espectros de FTIR. Por outro lado, é o PET-2-700red que apresenta menor capacidade de adsorção do MB.

As isotérmicas de adsorção do MCPA nos três AC, em meio ácido, apresentam-se na figura 3.24. É de salientar que a quantidade de MCPA adsorvido por massa de adsorvente é mais elevada no PET-2-700 e é menor no PET-2-700ox.

A maior capacidade de remoção do MCPA exibida pelo PET-2-700 deve-se ao facto deste AC apresentar o volume microporoso superior quando comparado com os AC que sofreram um processo de modificação.

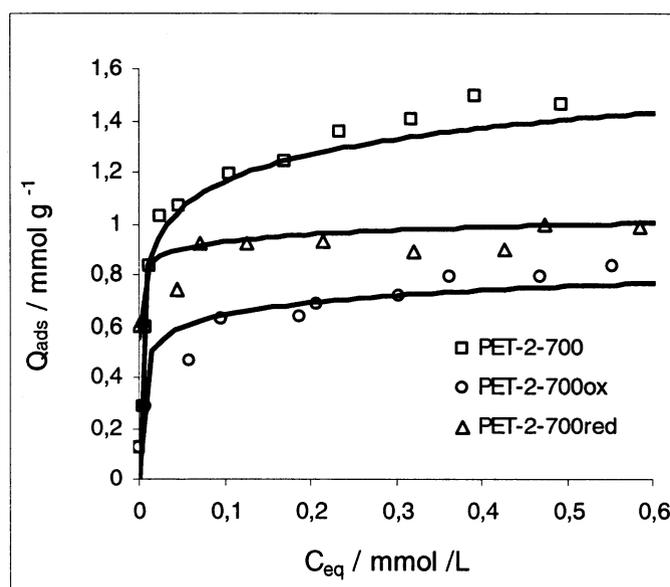


Figura 3.24. Influência da modificação do AC na adsorção do MCPA, em meio ácido, $\lambda = 228.6$ nm.

3.3.6. Isotérmicas de Langmuir e Freundlich

Às isotérmicas de adsorção do MB nos diferentes AC foram aplicadas as equações de Langmuir e de Freundlich, cujas representações gráficas estão apresentadas nas figuras 3.25 e 3.26, respectivamente. Verifica-se que as representações gráficas são lineares, indicando a aplicabilidade destas equações na interpretação das isotérmicas de adsorção para os sistemas adsorvato/adsorvente em estudo.

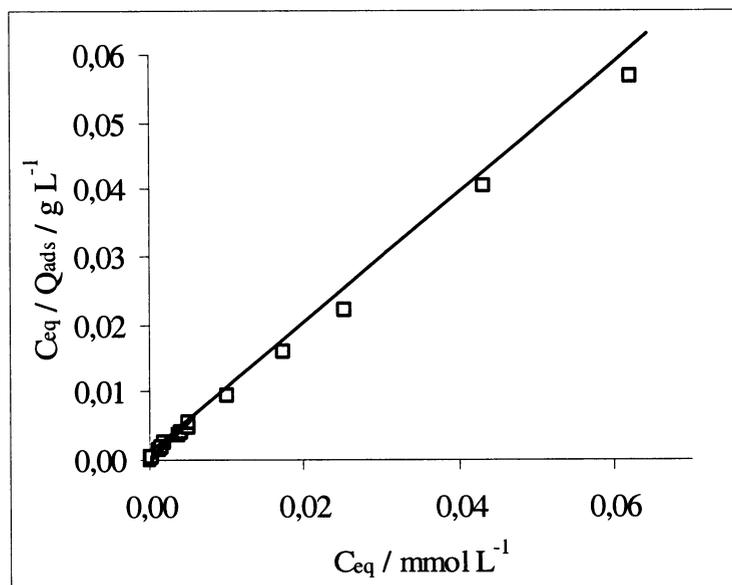


Figura 3.25. Aplicação da representação de Langmuir à adsorção do MB no PET-2-700, em meio neutro.

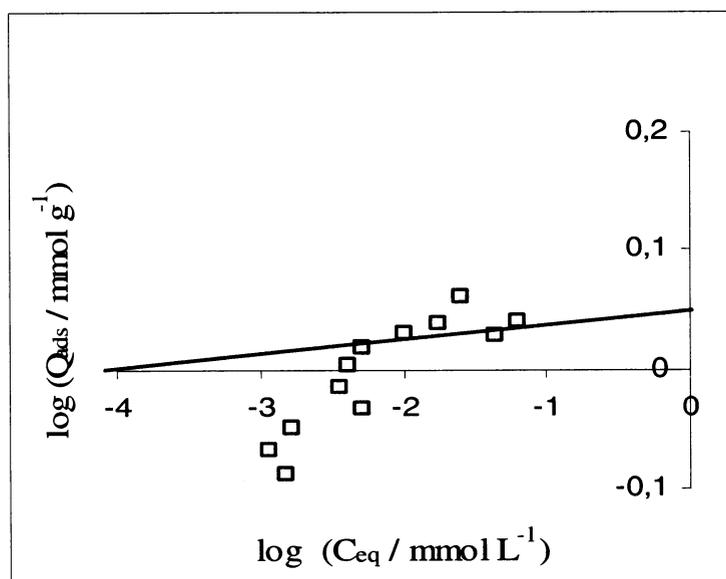


Figura 3.26. Aplicação da representação de Freundlich à adsorção do MB no PET-2-700, em meio neutro.

As figuras 3.27 e 3.28 representam as isotérmicas de Langmuir e Freundlich, respectivamente, no caso da adsorção de MCPA pelos diferentes AC, em meio ácido. Todas as representações gráficas, apresentam uma gama de linearidade bastante aceitável, o que permite inferir que o sistema obedece aos modelos mencionados.

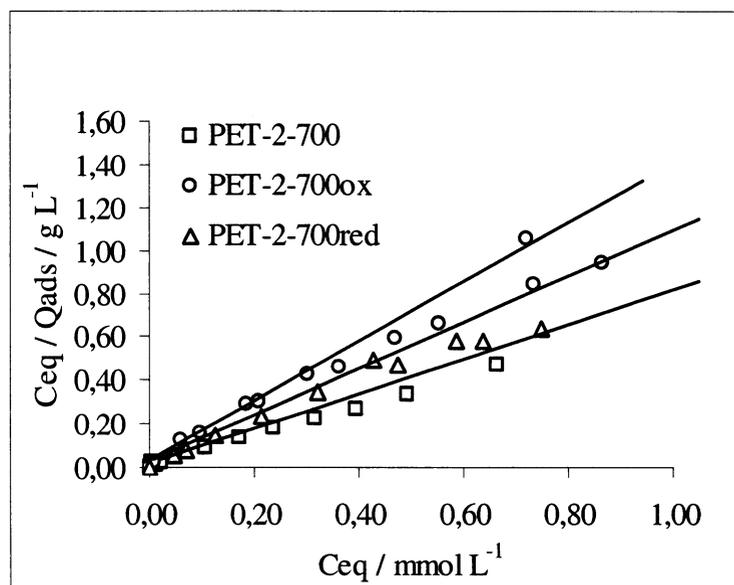


Figura 3.27. Aplicação da equação de Langmuir à adsorção do MCPA pelos diferentes AC, em meio ácido, $\lambda = 228.6$ nm.

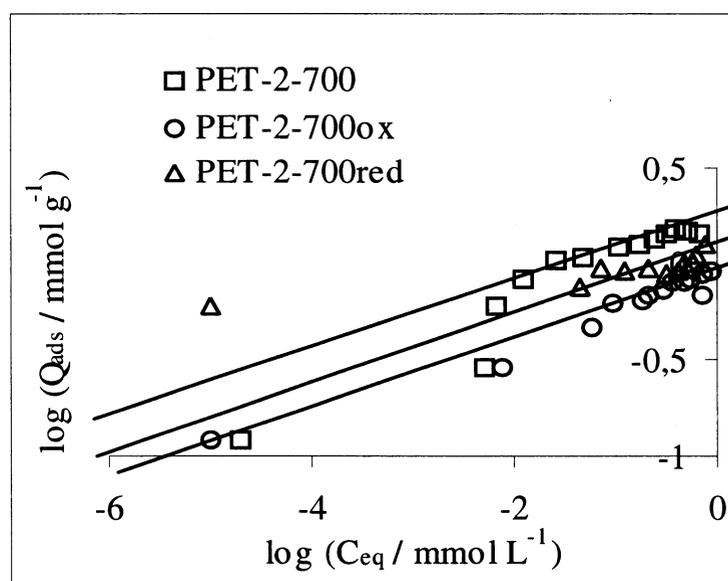


Figura 3.28. Aplicação da equação de Freundlich à adsorção do MCPA pelos diferentes AC, em meio ácido, $\lambda = 228.6$ nm.

3.3.6.1. Parâmetros de equilíbrio de Langmuir e de Freundlich

Com intuito de avaliar a capacidade de adsorção de um adsorvato, nomeadamente o grau de afinidade entre o adsorvente e as moléculas do adsorvato e

também se o processo de adsorção é favorável, foram determinados quatro parâmetros de equilíbrio.

Os dois parâmetros de equilíbrio de Langmuir, n_L e K_L , são indispensáveis para descrever o comportamento da adsorção em diferentes sistemas adsorvivo-adsorvente. O parâmetro n_L é uma constante que representa a capacidade máxima de adsorção do adsorvente enquanto o K_L está relacionado com a energia ou calor de adsorção e que corresponde à afinidade entre a superfície do adsorvente e do adsorvato [10].

Os parâmetros de Freundlich são representados por K_F e n_F , em que o primeiro permite avaliar a capacidade de adsorção do adsorvente enquanto o segundo torna possível estimar a intensidade da adsorção. O parâmetro K_F é calculado pela ordenada na origem, sendo que, elevados valores de K_F indicam uma grande afinidade entre o adsorvato e o adsorvente. O parâmetro n_F é determinado pelo declive da recta e para valores de $n_F > 1$ a isotérmica é favorável enquanto para $n_F < 1$ a isotérmica é desfavorável.

Os parâmetros de equilíbrio obtidos com base na aplicação dos modelos de Langmuir e de Freundlich apresentam-se na tabela 3.3.

Tabela 3.3. Resultados da aplicação da equação de Langmuir e de Freundlich às isotérmicas de adsorção do MB e do MCPA nos diferentes carvões activados.

Sistema	n_{mL} [mmolg ⁻¹]	K_L [dm ³ mol ⁻¹]	K_F	n_F
PET-2-700				
MB	1.14	----	1.24	10.8
MCPA	1.42	81	1.21	8.31
PET-2-700ox				
MB	1.43	497	1.29	10.3
MCPA	0.79	441	1.01	3.53
PET-2-700red				
MB	0.67	23	--	--
MCPA	0.59	304	1.13	2.18

(n_{mL} - capacidade da monocamada, K_L - constante de Langmuir, K_F - constante de Freundlich e n_F - expoente de Freundlich).

De acordo com os resultados apresentados na tabela 3.3, em relação ao adsorvivo MB, depreende-se que o PET-2-700ox é o adsorvente que apresenta capacidade máxima de adsorção mais elevada, apresentando um valor de n_{mL} igual a 1.43 mmol/g. Tendo em conta o que foi referido, pode-se concluir que o PET-2-700ox é o AC que apresenta maior eficácia na remoção de MB em meio aquoso. Tal facto é facilmente justificável uma vez que o PET-2-700ox exibe grupos ácidos na sua superfície.

Relativamente ao MCPA, o valor máximo de adsorção, estimado pelo método de Langmuir, 1.42 mmol/g, foi obtido para o PET-2-700. Esta superior capacidade de adsorção pode ser atribuída à presença da área superficial específica e do volume de poros mais elevados. Entre todos os AC estudados, o PET-2-700red exibe o valor da capacidade de adsorção de monocamada mais baixo.

Através da análise dos valores de K_L , verifica-se que são elevados, concluindo-se que existe afinidade entre todos os adsorventes e as moléculas dos adsorvivos em causa.

Relativamente à capacidade de adsorção do adsorvente, avaliada pelo parâmetro K_F , constata-se que todos os valores apresentados na tabela são elevados e muito similares, os quais indiciam elevadas capacidades adsorvivas dos AC estudados.

Quanto à afinidade entre o adsorvente e o adsorvivo, verifica-se que, através da análise da mesma tabela, os valores de n_F são superiores à unidade para todos os casos estudados, revelando, dessa forma, que a reacção entre o adsorvente e o adsorvato é favorável. Por outras palavras, os valores de n_F obtidos revelam elevada intensidade de adsorção.

A adsorção do MB e do MCPA permite-nos avaliar a capacidade de um carvão ser utilizado na remoção destes adsorvivos de um determinado efluente. É apresentada na tabela 3.4 as percentagens de remoção do MB e do MCPA exibidas pelos três materiais microporosos estudados.

Tabela 3.4. Remoção máxima do MB (pH=7) e do MCPA (pH=3) pelos carvões activados.

Sistema	Capacidade máxima [mmol\cdotg$^{-1}$]	Remoção [%] (Ci = 100 ppm)
PET-2-700		
MB	1.14	99.4
MCPA	1.42	90.6
PET-2-700ox		
MB	1.43	99.4
MCPA	0.79	58.1
PET-2-700red		
MB	0.60	63.1
MCPA	0.59	74.8

Para valores de concentrações iniciais do MB e do MCPA, inferiores a 100 ppm, a remoção pelos vários adsorventes é muito superior, alcançando em alguns casos os 100% para os dois poluentes estudados.

Relativamente aos materiais mesoporosos ordenados do tipo MCM-41 e SBA-15, os valores de remoção mais elevados foram obtidos em meio ácido. Por exemplo, em relação ao MCPA, para uma solução de concentração inicial de 100 ppm, a remoção observada foi apenas de 28%, usando o Si-SBA-15 como adsorvente. Em relação aos materiais não calcinados, Si-MCM-41 e Ti-MCM-41-50, a percentagem de remoção, para o mesmo valor de concentração inicial, registou um ligeiro aumento situando-se por volta dos 50%.

Com todos os adsorventes mesoporosos verificou-se uma diminuição significativa da percentagem de remoção do MB e do MCPA em função do aumento da concentração inicial dos mesmos.

4. CONCLUSÕES GERAIS

No decorrer deste trabalho foram utilizados vários métodos de caracterização dos diferentes adsorventes, por forma a inferir a influência dos vários parâmetros de caracterização na adsorção em fase líquida. A caracterização textural foi inferida por difracção de raios X e por adsorção de azoto a 77K e a química superficial foi avaliada com recurso à análise elementar, à espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier e através da determinação do ponto de carga zero.

As isotérmicas de adsorção-desadsorção de azoto a 77K para os carvões activados correspondem ao tipo I (característico de sólidos microporosos) segundo a classificação IUPAC. Através da análise dos parâmetros texturais obtidos através da análise de isotérmicas experimentais de adsorção de azoto a 77K e tendo-se recorrido aos métodos DR, α_s e BET, concluiu-se que os três carvões activados apresentam elevados valores de área superficial específica, que o PET-2-700 é a amostra que exhibe maior volume microporoso, enquanto o PET-2-700red é a amostra que possui menor volume microporoso e que o PET-2-700ox apresenta o tamanho médio de poro mais largo.

Os resultados obtidos a partir dos métodos de caracterização utilizados, nomeadamente pela técnica de difracção de raios X e por adsorção de azoto a 77K, permitiram concluir que todas as amostras de materiais mesoporosos ordenados preparadas, apresentaram uma estrutura hexagonal mesoporosa, regular e uniforme. Tal facto é verificável pela análise dos difractogramas de raios X, os quais exibem pelo menos três picos estreitos e bem definidos, localizados a baixos ângulos, $2^\circ \leq 2\theta \leq 9^\circ$. A análise de todos os difractogramas obtidos, permitiu deduzir que os materiais MCM-41 apresentam poros de tamanho inferior aos dos SBA-15 e que as amostras não calcinadas revelaram uma diminuição da regularidade porosa ordenada em relação às amostras calcinadas. Foi também possível concluir que a presença de titânio na estrutura MCM-41 e SBA-15, de acordo com a razão molar de síntese Si/Ti=50, não tem qualquer tipo de influência na qualidade estrutural dos materiais mesoporosos. As isotérmicas de adsorção-desadsorção de azoto a 77K obtidas nos materiais mesoporos correspondem ao tipo IV (característico de materiais mesoporosos com estrutura regular), segundo a classificação da IUPAC, ou ao tipo IVc e IVa, para os materiais MCM-41 e para os materiais SBA-15, respectivamente, de acordo com o proposto, mais recentemente, por Sing *et al* [42].

Os materiais mesoporosos MCM-41 e SBA-15 exibem uma elevada qualidade estrutural, traduzida pela uniformidade do sistema unidireccional de mesoporos cilíndricos dispostos em arranjo hexagonal, valores elevados de área superficial total, A_S e de volume poroso, V_S . Constatou-se também a ausência de microporosidade nas amostras Si-MCM-41 e Ti-MCM-41-41 enquanto as amostras Si-SBA-15 e o Ti-SBA-15-50 apresentaram alguma microporosidade.

Verificou-se ainda que os valores do parâmetro da célula unitária, a_0 , calculados a partir dos difractogramas de raios X, revelaram que os materiais SBA-15, materiais que possuem micro e mesoporosidade, apresentam um tamanho médio de poro mais elevado do que os materiais MCM-41, materiais que contêm apenas mesoporos na sua constituição.

A determinação do ponto de carga zero, permitiu inferir que o PET-2-700ox possui um carácter fortemente ácido ($\text{pH}=2.15$), que o PET-2-700 apresenta carácter ligeiramente ácido ($\text{pH}=6.49$) e que o PET-2-700red apresenta propriedades ligeiramente alcalinas ($\text{pH}=8.73$). Através da análise elementar, verificou-se que todas as amostras possuíam percentagens de carbono relativamente elevadas, variando entre 55.5 e 95.7%, sendo que o PET-2-700red revelou o teor de carbono mais elevado. A análise dos espectros de FTIR, permitiu constatar em todas as amostras, a presença de grupos éteres, cetonas, quinonas e lactonas. No entanto, o PET-2-700red apresentou uma banda menos intensa correspondente aos grupos éteres, o que significa que este adsorvente apresenta menos grupos contendo oxigénio, tendo-se verificando o oposto no PET-2-700ox. Este último também revelou a presença de uma banda muito intensa que correspondia à presença de ligações do tipo C=O num grupo ácido carboxílico. A comparação geral dos espectros de FTIR, permitiu corroborar os dados obtidos quer por determinação do ponto de carga zero quer pela análise elementar.

Após caracterização dos materiais obtidos, procedeu-se a ensaios de adsorção em fase líquida, tendo-se utilizado todos os AC preparados neste trabalho como adsorventes, e o MB e o MCPA como adsortivos. Todos os carvões activados estudados revelaram-se bastante eficazes na remoção do MB do MCPA da fase líquida. Os valores de capacidade máxima de adsorção para o MCPA, obtidos com base na representação de Langmuir, variaram entre 0.59 mmol/g e 1.43 mmol/g e as percentagens de remoção variaram entre 58.1 e 99.4%, para uma concentração inicial do adsortivo de 100 ppm, para o PET-2-700red e PET-2-700, respectivamente. No entanto, para concentrações

iniciais de adsorção mais elevadas, registou-se uma diminuição da capacidade de remoção dos poluentes da fase líquida.

Os carvões activados preparados apresentam volumes microporosos elevados, tamanho médio de poros largo e elevada capacidade de remoção dos dois poluentes estudados.

Relativamente aos materiais mesoporosos ordenados do tipo MCM-41 e SBA-15 preparados concluiu-se que apesar das suas potenciais propriedades para a adsorção dos poluentes em estudo, que tanto as amostras constituídas unicamente por sílica como as substituídas com titânio, de acordo com a razão molar de síntese Si/Ti=50, apresentam uma baixa capacidade de adsorção e, que nesta fase dos estudos, não constituem uma alternativa viável à utilização dos carvões activados.

No entanto a modificação dos referidos materiais por introdução de funcionalidades químicas que possibilitem uma interacção específica com as moléculas alvo, como o MB e o MCPA, e, principalmente, com poluentes que não possam ser removidos de forma eficiente por carvões activados, perfila-se como sendo de grande interesse e constitui uma vertente de trabalho a desenvolver futuramente.

Tal como já foi anteriormente referido, a funcionalização dos materiais mesoporosos ordenados do tipo MCM-41 e SBA-15, perfila-se como sendo de grande interesse e constitui uma vertente do trabalho a desenvolver futuramente.

5. SUGESTÕES DE TRABALHO FUTURO

De acordo com os resultados obtidos, concluiu-se que os três carvões activados preparados no decurso deste trabalho, ou seja, o PET-2-700, o PET-2-700ox e o PET-2-700red são eficazes no processo de remoção do MB e do MCPA em fase aquosa.

A água é considerada um dos principais recursos dos seres vivos e o homem tem contribuído para a diminuição da qualidade das mesmas, através da sua poluição. Como tal, seria pertinente promover a utilização destes e de outros adsorventes para remoção de vários poluentes das águas. Deste modo deixo algumas sugestões, de forma a haver uma possível continuidade deste trabalho, nomeadamente:

- . recurso a diferentes pós-tratamentos por forma a aumentar a capacidade adsortiva dos AC preparados;
- . avaliar a capacidade de adsorção de outro tipo de adsortivos, como por exemplo, dos antibióticos, por parte destes três adsorventes;
- . avaliar a possibilidade de utilização destes adsorventes na remoção do MCPA e de outros poluentes em amostras de águas residuais e em amostras de águas adjacentes aos terrenos agrícolas.

6. BIBLIOGRAFIA

1. M. Mahramanlioglu e K. Güçlü, Removal of MCPA (4-Choro-2-Methylphenoxy-Acetic Acid) from aqueous solutions using adsorbent produced from Elutrilithe, *Energy Sources* **2003**, 25, 1-13.
2. G. Kyriakopoulos, D. Doulia e E. Anagnostopoulos, Adsorption of pesticides on porous polymeric adsorbents, *Chemical Engineering Science* **2005**, 60, 1177 – 1186.
3. I.A. Mezzari, Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas, Dissertação apresentada na Universidade Federal de Santa Catarina para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Química e Alimentos, Florianópolis, **2002**.
4. A.A. Attia, B.S. Girgis e N.A. Fathy, Removal of methylene blue carbons derived from peach stones by H₃PO₄ activation: Batch and column studies, *Dyes and Pigments* **2008**, 76, 282-289.
5. S. Wang, Z.H. Zhu, A. Coomes, F. Haghseresht e G.Q. Lu, The physical and surface chemical characteristics of activated carbons and the adsorption of methylene blue from wastewater, *Journal of Colloid and Interface Science* **2005**, 284, 440-446.
6. J. Yener, T. Kopac, G. Dogu e T. Dogu, Dynamic analysis of sorption of Methylene Blue dye on granular and powdered activated carbon, *Chemical Engineering Journal* **2008**, 144, 400-406.
7. O. Gimeno, P. Plucinski, S.T. Kolaczowski, F.J. Rivas e P.M. Alcaez, Removal of the herbicide MCPA by commercial activated carbons: equilibrium, kinetics, and reversibility, *Ind. Eng. Chem, Res.* **2003**, 42, 1076-1086.
8. S. Karagoz, T. Tay, S. Ucar e M. Erdem, Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption, *Bioresource Technology* **2008**, 99, 6214-6222.
9. N.V. Sych, N.T. Kartel, N.N. Tysba e V.V. Strelko, Effect of combined activation on the preparation of high porous active carbons from granulated post-consumer polyethyleneterephthalate, *Applied Surface Science* **2006**, 252, 8062–8066.

10. F.A. Gonçalves, Preparação e caracterização de carvões activados a partir de PET e PEEK, Relatório de estágio da Licenciatura em Química, Universidade de Évora, **2007**.
11. S. Wang e H. Li, Structure directed reversible adsorption of organic dye on mesoporous silica in aqueous solution, *Microporous and Mesoporous Materials* **2006**, *97*, 21–26.
12. D.R. Sahu, L.Y. Hong, Sheng-Chang Wang e Jow-Lay Huang, Synthesis, analysis and characterization of ordered mesoporous TiO₂/SBA-15 matrix: Effect of calcination temperature, *Microporous and Mesoporous Materials* **2009**, *117*, 640–649.
13. M.A. Zanjanchi, H. Golmojeh e M. Arvand, Enhanced adsorptive and photocatalytic achievements in removal of methylene blue by incorporating tungstophosphoric acid–TiO₂ into MCM-41, *Journal of Hazardous Materials* **2009**, *169*, 233–239.
14. I. Moriguchi, M. Honda, T. Ohkubo, Y. Mawatari e Y. Teraoka, Adsorption and photocatalytic decomposition of methylene blue on mesoporous metallosilicates, *Catalysis Today* **2004**, *90*, 297–303.
15. K.Y. Ho, G. McKay e K.L. Yeung, Selective adsorbents from ordered mesoporous silica, *Langmuir* **2003**, *19*, 3019-3024.
16. Z. Yan, S. Tao, J. Yin e G. Li, Mesoporous silicas functionalized with a high density of carboxylate groups as efficient absorbents for the removal of basic dyestuffs, *Journal of Materials Chemistry* **2006**, *16*, 2347-2353.
17. <http://extoxnet.orst.edu/pips/MCPA.htm>
18. Ficha de segurança do azul de metileno, n.ºs de catálogo S71317, S71318, BP117-100, M291-100, M291-25.
19. E.A. El-Sharkawy, A.Y. Soliman e K.M. Al-Amer, Comparative study for the removal of methylene blue via adsorption and photocatalytic degradation, *Journal of Colloid and Interface Science* **2007**, *310*, 498-508.
20. A.C. Banha, Preparação e caracterização de semicondutores nanocristalinos de metais de transição, Relatório de projecto da Licenciatura em Química, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, **2007**.
21. www.babylon.com/definition/azul_de_metileno/

22. Ficha de segurança do azul de metileno, de acordo com a norma NBR 14725:2001.
23. Regulamento de drenagem de águas residuais industriais, Serviços Municipalizados de Água e Saneamento de Sintra, aprovado pela Câmara Municipal em 13/11/2003.
24. J. F. Marques, Pesticidas na água potável: padrões de qualidade e princípio de precaução na legislação europeia, Caderno CRH, Salvador, **1996**, 24/25, 269-285.
25. L.O. Ferreira, Avaliação de diferentes adsorventes na recuperação de metanol em Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), Tese de Mestrado, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, **2006**.
26. C.M.C. Quintelas, Implementação e desenvolvimento de sistemas de biossorção para fixação de metais pesados, Tese de doutoramento em Engenharia Química e Biológica, Universidade do Minho, Escola de Engenharia, **2007**.
27. C.M.T.B. Gaspar, Controlo das emissões atmosféricas associadas à remediação de solos, Dissertação submetida à Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto para satisfação dos requisitos do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, Porto, **2003**.
28. K. László, A. Bóta e I. Dékány, Effect of heat treatment on synthetic carbon precursors, *Carbon* **2003**, 41, 1205-1214.
29. J.T. Sanhueza, M.A. Barros e P.A. Arroyo, Métodos de remoção de cromo de águas residuais, capítulo V, Instituto de Química de Recursos Naturales, Universidad de Talca, Chile, **2000**.
30. V.T. Fernández, Preparación, caracterización y aplicaciones de carbones activados preparados a partir de Lignina Kraft, Tese de Doutoramento apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Rovira i Virgili, Tarragona, **2006**.
31. www.activbras.com.br/generalidades.html
32. S.A.R.C. Figueiredo, Remoção de cor em efluentes de tintureiras têxteis usando adsorventes de baixo custo, Tese de Mestrado, Universidade do Porto, Faculdade de Engenharia, **1996**.
33. I.P.P. Cansado, Caracterização estrutural de materiais de carbono com recurso a vários adsorvivos, Tese de Doutoramento, Universidade de Évora, **2003**.

34. F. Rodriguez-Reinoso, E.A. Heintz e H. Marsh, Introduction to Carbon Technologies *Carbon* **1997**, *36*, 473.
35. A. Claudino, Preparação de carvão activado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes, Dissertação apresentada na Universidade Federal de Santa Catarina para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, **2003**.
36. C. Galacho, Materiais com estrutura mesoporosa ordenada contendo titânio, Preparação, Caracterização, Estudos de Adsorção e Propriedades Catalíticas, Tese de Doutoramento, Universidade de Évora, **2005**.
37. F. Rodriguez-Reinoso e M. Molina-Sabi, El carbón activado como adsorbente en descontaminación ambiental, em Adsorbentes en la solución de algunos problemas ambientales, Capítulo III, Cytel, Madrid, **2004**.
38. P. Janos, S. Coskun, V. Pilarová e J. Rejnek, Removal of basic (Methylene Blue) and acid (Egacid Orange) dyes from waters by sorption on chemically treated wood shavings, *Bioresource Technology* **2009**, *100*, 1450-1453.
39. M. Olivares-Marín, C. Fernández-González, A. Macías e V. Gómez-Serrano, Preparation of activated carbons from cherry stones by chemical activation with potassium hydroxide, *Applied Surface Science* **2006**, *252*, 5980-5983.
40. A.M.. Ribeiro, Filtros de Carvão Activado Impregnado. Sua Aplicação na Remoção de Gases e Vapores Tóxicos por Adsorção e Reacção Química Simultâneas, Tese de Doutoramento, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, **2006**.
41. V. Meynen, P. Cool e E. F. Vansant., Verified Synthesis of Mesoporous Materials, *Microporous and Mesoporous Materials* **2009**, *125*, 170-223.
42. F. Velho, Materiais do tipo SBA-15 contendo titânio, Síntese, caracterização e avaliação da actividade catalítica, Relatório de estágio da Licenciatura em Química, Universidade de Évora, **2009**.
43. C. Galacho, M.M.L.R. Carrott, P.J.M. Carrott e J.M.V. Nabais, Ordered mesoporous titanosilicate materials prepared at room temperature: synthesis conditions vs structural properties, *Materials Science Forum* **2008**, *587-588*, 473-477.

44. <http://209.85.229.132/search?q=cache:PvmeUwKuv58J:https://dspace.ist.utl.pt/bitstream/2295/45814/1/Capt%25205%2520-%2520Caracteriza%C3%A7%C3%A3o%2520de%2520Catalisadores.doc+caracteriza%C3%A7ao+catalisadores&cd=1&hl=pt-PT&ct=clnk&gl=pt>
45. L.R.F. Alleoni, O.A. Camargo e J.C. Casagrande Isotermas de Langmuir e de Freundlich na descrição da adsorção de boro em solos altamente intemperizados, *Scientia Agricola* **1998**, 55.
46. http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?option=com_content&task=view&id=189&Itemid=347
47. J. Valério, Materiais mesoporosos contendo titânio, avaliação da estabilidade estrutural, Relatório de estágio da Licenciatura em Química, Universidade de Évora, **2008**.
48. S.J. Gregg, K.S.W. Sing, Adsorption, surface area and porosity, 2ndEd., Academic Press, New York, **1982**.
49. F. Rouquérol, J. Rouquérol.e.K. Sing., Adsorption by Powders & Porous Solids. Academic Press, **1999**.