

## IMPREGNAÇÃO DE CARVÃO COM METAL III. GRUPOS SUPERFICIAIS

Assis Vicente BENEDETTI\*  
Mário CILENSE\*  
Miguel JAFELICCI JUNIOR\*  
Ricardo Aurélio da COSTA\*

*RESUMO: A presença de grupos superficiais no carvão mineral e vegetal com e sem tratamento oxidativo foi investigada por espectroscopia vibracional no infravermelho, por testes químicos e por medidas eletroquímicas. Foram estudados, também, carvão mineral e vegetal impregnados com prata. As bandas de absorção atribuídas a grupos contendo ligações C-O aumentaram em intensidade com o tempo de oxidação e/ou com oxidação mais energética. Foram detectadas bandas relacionadas a nitrogrupos e seus derivados. O teor de carboxila, para o carvão tratado com ácido nítrico durante 1h, aumenta cerca de 7 vezes e durante 2h cerca de 12 vezes, comparado ao carvão não tratado.*

*UNITERMOS: Carvão; prata; grupos superficiais.*

### INTRODUÇÃO

Em nossos trabalhos anteriores (1,2) foram descritas a sorção de prata no carvão mineral e vegetal verificando a influência da natureza e tratamento do carvão, tempo de contato com a solução, concentração hidrogeniônica, concentração inicial de prata, temperatura e a impregnação do carvão vegetal com prata. Nestes trabalhos, verificou-se a necessidade de iniciar um estudo visando à caracterização dos grupos superficiais existentes no carvão que utilizamos.

A presença de grupos superficiais no carvão, obtidos por tratamento oxidativo, produz alteração na superfície específica do carvão (2,4). Como consequência pode mudar a capacidade de sorção de íons e a capacidade redutora do carvão. Este carvão pode ser utilizado na separação e purificação de metais (5,6) no tratamento de

água com carvão impregnado com prata (2), com resinas trocadoras de íons, além do que, pode-se observar aumento ou diminuição da dureza da água que passa pelo carvão dependendo do teor de ferro e/ou grupos superficiais. Há ainda grande interesse na caracterização dos grupos superficiais devido à sua interação com elastômeros e sua utilização na pigmentação de tintas.

Neste trabalho, procuramos caracterizar alguns grupos superficiais presentes e/ou produzidos no carvão utilizado em nossos estudos anteriores.

### PARTE EXPERIMENTAL

#### *Materiais*

Foram utilizados dois tipos de carvão: mineral comercial e vegetal comercial. AgNO<sub>3</sub> (Reagen, p.a.), NaOH (Carlo Erba, p.a.), NaCl (Merck, p.a.), KCNS (E-

\*Departamento de Físico-Química - Instituto de Química - UNESP - 14800 - Araraquara - SP.

cibra, p.a.),  $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2$  (Ecibra, p.a.), biftalato de potássio (Reagen, p.a.), fenolftaleína (Merck, p.a.), borohidreto de sódio (Chimie Test), tetrahydrofurano (Merck, p.a.) previamente destilado, cloreto de Cálcio anidro (Merck, p.a.), HCl (Merck, p.a.), dimetilformamida (DMF) (Merck, p.a.) tratada conforme descrito na literatura (7),  $\text{NaClO}_4$  (Merck, p.a.) re-cristalizado três vezes de etanol p.a., seco a 130°C durante 8h, mercúrio purificado conforme descrito por MOURA (8), ácido sulfanílico e  $\alpha$ -naftilamina comerciais foram utilizados no preparo e padronizações das soluções e como reagente nos diferentes testes químicos.

#### Métodos

##### 1 — Preparo das amostras de carvão

As amostras de carvão mineral e vegetal comercial, cerca de 10g, foram oxidadas com 250ml de  $\text{HNO}_3$  conc. ( $P_p = 65\%$ ,  $d = 1,40\text{g cm}^{-3}$ ), sob refluxo, a 120°C durante 1 e 2 horas. Em seguida, a mistura foi esfriada pela adição de 500ml de água destilada fria. O carvão foi separado da solução ácida por decantação e lavado com cerca de 20 litros de água destilada em coluna de vidro, com a finalidade de eliminar o  $\text{HNO}_3$  e produtos de degradação sorvidos no carvão. As amostras foram secas em estufa a 120°C durante 10 horas e guardadas em frascos com tampas esmerilhadas. Algumas amostras de carvão mineral e vegetal foram oxidadas nas mesmas condições e lavadas com água destilada quente (70 a 90°C) em extrator Soxhlet durante 250 a 400 horas, sendo que, a cada 24 horas, a água destilada era trocada. As lavagens a quente foram interrompidas somente quando as águas de lavagem se tornaram incolores. Amostras de carvão sem tratamento foram lavadas também da mesma forma. Na oxidação do carvão mineral e vegetal com  $\text{HNO}_3$  a quente houve grande liberação de  $\text{NO}_2$ . Após a oxidação uma pequena fração de

carvão permaneceu em suspensão, que diluída se tornou amarela. Esta suspensão quando evaporada fornece um resíduo, cujo espectro será discutido posteriormente.

Para impregnação, amostras de 10g de carvão foram colocadas em erlenmeyers e mantidas em contato com 75ml de solução de nitrato de prata, de concentração 0,025M, durante 3 horas, a 25°C, sob agitação. Essa solução foi preparada em  $\text{HNO}_3$  2,5M e padronizada pelo método de Volhard. O procedimento da redução do ion prata no carvão está descrito na literatura (2).

##### 2 — Obtenção dos espectros no infravermelho

Os espectros no infravermelho foram obtidos na região de 4.000 - 500  $\text{cm}^{-1}$ , num espectrofotômetro Infravermelho, SPECTROD Mod. 75 da Carl Zeiss Jena, usando pastilha de carvão disperso em KBr, seco a 120°C, durante 10 horas, inicialmente em proporções variáveis. A dispersão foi triturada em almofariz de ágata durante 10 a 30 minutos e a pastilha foi mantida sob pressão reduzida durante 10 a 15 minutos e prensadas. Inicialmente foram feitos testes para se conseguir uma relação de massa de carvão/KBr adequada para os espectros das várias amostras. Foi fixada a relação 0,35mg de carvão para 200mg de KBr. Observou-se que o carvão sem tratamento apresenta-se com maior opacidade quando comparado ao carvão tratado. Verificou-se também que a trituração da amostra aumenta a intensidade das bandas, sendo uma evidência de que o tamanho da partícula pode influir na intensidade da banda de absorção. A atenuação do feixe de referência foi feita sempre contra uma amostra tomada como "padrão".

##### 3 — Tratamento químico e térmico do carvão

quenas porções de água destilada. Após uma secagem prévia a 80°C durante 1 hora, foi lavado com água destilada em extrator de Soxhlet durante uma noite. O carvão foi seco a 120°C durante 10 horas.

As amostras do carvão tratadas conforme descritas nos itens 3.2 e 3.3. foram eluídas com 300ml de solução de HCl 1:1 e lavadas com água destilada até que a solução não se apresentasse ácida, e posteriormente foram obtidos os espectros no infravermelho.

##### 3.4 — Descarboxilação térmica do carvão

Foi montado um sistema para detectar e dosar o  $\text{CO}_2$  liberado na decomposição térmica dos grupos carboxilas do carvão em atmosfera de argônio (Fig. 1a). A solução de barita foi preparada conforme descrito por VOGEL (11) e padronizada com ácido succínico, usando fenolftaleína como indicador. Após a descarboxilação do carvão, a 1.100°C, a solução de barita foi filtrada (Fig 1b) e uma alíquota de 25ml foi titulada conforme descrito anteriormente. O número de miliequivalente de  $\text{CO}_2$  liberado foi obtido por diferença de concentração.

##### 3.5 — Teste do Ácido Sulfanílico $\alpha$ -naftilamina. O teste para detectar $\text{HNO}_2$ foi feito conforme descrito por Vogel (11).

##### 4 — Medidas eletroquímicas

As medidas eletroquímicas foram feitas com um Potenciostato/Galvanostato FAC 200, acoplado a um registrador X-Y (Youston Instrument, mod. 100). A célula eletroquímica utilizada era composta de três eletrodos, sendo um disco plano de platina (área = 0,18  $\text{cm}^2$ ) ou eletrodo de mercúrio gotejante,  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  ( $10^{-2}\text{M}$ ),  $\text{NaClO}_4$  (0,5 M), DMF e um fio de platina respectivamente, os eletrodos de trabalho, referência e auxiliar. As medidas foram

##### 3.1 — Detecção de grupos Carboxilas.

Algumas modificações foram introduzidas no método de BONNER & DEGRAN (9), devido à natureza da amostra analisada. Cerca de 0,1g de carvão oxidado foi colocado em contato com hidróxido de sódio 10% durante 30 minutos e lavado com bastante água destilada para retirar o excesso de hidróxido de sódio. O carvão foi seco durante 1 hora a 100°C e adicionado a 5ml de uma solução 5M de nitrato de prata. A mistura foi aquecida em banho-maria durante 30 minutos. Após esfriar a solução, o carvão foi filtrado, lavado com água e seco a 105°C durante 6 horas. Em seguida foram obtidos espectros no Infravermelho.

##### 3.2 — Redução com Borohidreto de Sódio

Cerca de 0,5g do carvão oxidado foi triturado em almofariz de ágata e transferido para um balão de 50 ml. Adicionaram-se 25ml de tetrahydrofurano e 4g de borohidreto de sódio. A mistura foi refluxada durante 18 horas, à ebulição (houve a formação de espuma). O carvão foi lavado com pequenas porções de água e seco a 80°C, durante 1 hora, transferido para um cartucho de papel de filtro e lavado em extrator de Soxhlet durante uma noite. Após as lavagens o carvão foi seco a 120°C durante 10 horas.

##### 3.3 — Neutralização dos grupos ácidos da superfície do carvão com solução de Hidróxido de Sódio 10%

Cerca de 0,15g de carvão foi mantido em contato com uma solução de hidróxido de sódio 10%, com agitação ocasional, durante 10 horas. O carvão foi filtrado a vácuo em papel de filtro e lavado com pe-

conduzidas em atmosfera de  $N_2$  purificado conforme descrito por MEITES (12), em solução de DMF com  $NaClO_4$  0,5M, a 25°C. Os ensaios polarográficos foram conduzidos a 1,47 mV/s e com tempo de vida da gota entre 4 e 5 s.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 1 — Espectroscopia na região do Infravermelho

#### a) Carvão mineral

O espectro do carvão mineral sem tratamento (Fig. 2a) apresenta bandas de absorção largas na região de  $3440\text{cm}^{-1}$  e  $1600\text{cm}^{-1}$ . A banda na região de  $3440\text{cm}^{-1}$  foi atribuída principalmente à água sorvida no carvão, a qual deve estar contribuindo também para o alargamento da banda na região de  $1600\text{cm}^{-1}$ . A banda na região de  $1600\text{cm}^{-1}$  será discutida posteriormente.

O espectro do carvão impregnado com prata metálica (Fig. 2b), quando comparado com o espectro do carvão mineral sem tratamento mostra que não houve mudanças significativas. Estes resultados sugerem que os grupos que contribuem para a banda em  $1600\text{cm}^{-1}$  não estão interagindo com a prata metálica.

O espectro do carvão mineral oxidado durante 1 hora com  $HNO_3$  a  $120^\circ\text{C}$ , lavado com água corrente fria (Fig. 2c), apresentou bandas de absorção na região de  $3440$ ,  $1720$ ,  $1600\text{cm}^{-1}$  e não houve reprodutibilidade abaixo de  $1200\text{cm}^{-1}$ . Este carvão foi tratado com nitrato de prata que é usado na identificação de ácidos carboxílicos. O espectro do carvão mineral tratado com prata (Fig. 2d) mostra que houve uma diminuição da banda de absorção a  $1720\text{cm}^{-1}$ , quando comparado com o carvão mineral oxidado (Fig. 2c). Provavelmente o  $H^+$  da carboxila superficial foi substituído pelo  $Ag^+$ , apesar de não ter sido observado bandas de carboxilato de prata conforme mencionado na literatura (9). Talvez, fosse mais adequado utilizar neste teste, a prata na forma de

complexo, por exemplo diaminprata, pois o ion prata estaria protegido da redução pelo carvão.

O carvão mineral foi oxidado novamente nas mesmas condições e lavado com água quente. O espectro (Fig. 3a) apresenta bandas de absorção na região  $3440\text{cm}^{-1}$ ,  $1720\text{cm}^{-1}$  e  $1600\text{cm}^{-1}$  e uma sobreposição de bandas na faixa de  $1420\text{cm}^{-1}$  a  $1150\text{cm}^{-1}$ . Esta sobreposição foi atribuída por ZAWADZKI (13) à estruturas carboxila-carbonato termicamente estáveis. DONNET et alii (14) atribuíram a banda em  $1215\text{cm}^{-1}$  como vibração de deformação de grupos  $COOH$  e  $CO$ . A banda a  $1720\text{cm}^{-1}$  foi atribuída a frequências de estiramento de carbonilas de grupos carboxilas. Os resultados de descarboxilação térmica mostram que o n.º de miliequivalentes de  $CO_2$  liberado por grama de carvão mineral oxidado durante 1 hora em atmosfera inerte é cerca de 7 vezes maior do que o teor de  $CO_2$  no carvão mineral sem tratamento. O espectro do carvão mineral oxidado a  $1100^\circ\text{C}$  (Fig. 3b) apresenta bandas largas na região de  $3440\text{cm}^{-1}$  e uma banda de baixa intensidade em  $1630\text{cm}^{-1}$ . Estas foram atribuídas principalmente à água sorvida no carvão. A literatura (15) menciona que a descarboxilação é completa de  $900^\circ\text{C}$ . O aumento da banda de absorção a  $1600\text{cm}^{-1}$  no carvão oxidado (Fig. 3a) quando comparado com o espectro do carvão mineral sem tratamento (Fig. 2a) sugere que houve a formação de grupos na superfície, possivelmente uma contribuição de ion radicais, carbonilas conjugadas e fenóis como já mencionado anteriormente.

Na tentativa de investigar grupos superficiais com bandas de absorção em  $1600\text{cm}^{-1}$ , o carvão mineral oxidado foi tratado com boroidreto de sódio (reductor seletivo de carbonilas de cetonas e aldeídos (16,17)). O espectro do carvão tratado com boroidreto de sódio (Fig. 3c), quando comparado com o carvão oxidado (Fig. 3a) mostra que houve uma dimi-

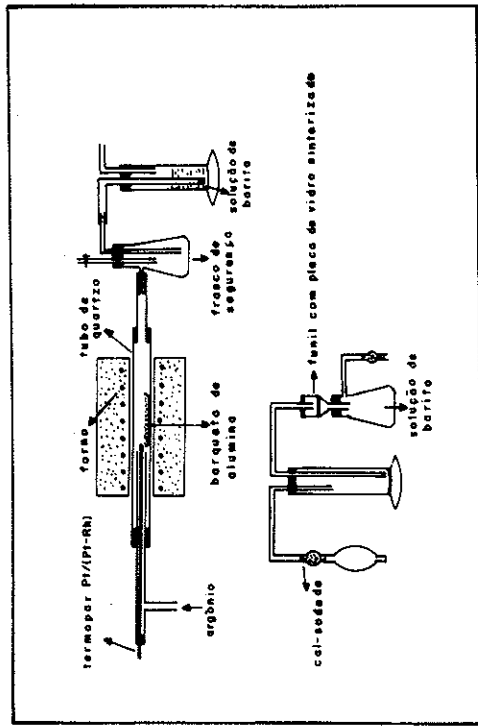


FIG. 1 — a) Esquema do sistema utilizado na descarboxilação térmica do carvão. b) Esquema do sistema utilizado para a filtração da solução de barita contendo  $BaCO_3$ .

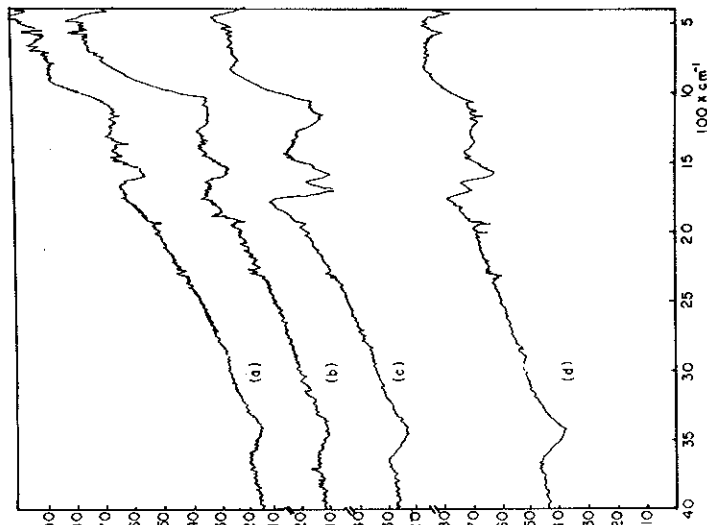


FIG. 2 — Espectro vibracional (i.r.) do carvão mineral, a) sem tratamento, lavado com água quente e seco a  $120^\circ\text{C}$ ; b) sem tratamento e impregnado com prata metálica; c) oxidado com  $HNO_3$  concentrado durante 1h a  $120^\circ\text{C}$ , lavado com água fria e seco a  $120^\circ\text{C}$ ; d) idem (c) e tratado com solução de nitrato de prata.

nuição da banda em 1720  $\text{cm}^{-1}$  e um aumento da banda a 1600  $\text{cm}^{-1}$ . Isto sugere que a carboxila superficial está envolvida na reação com o boroidreto, o que não era esperado. A reação do carvão com boroidreto de sódio foi repetida nas mesmas condições. A diminuição da banda de absorção a 1720  $\text{cm}^{-1}$  foi observada novamente conforme mostra o espectro da Fig. 3d. Durante a reação com boroidreto houve a formação de gás nas primeiras horas de reação e suspeitou-se de reação entre o  $\text{NaBH}_4$  e o  $\text{H}^+$  da carboxila superficial. Foram feitos testes da chama para  $\text{H}_2$ . No tubo contendo carvão +  $\text{NaBH}_4$  + THF a chama foi mantida acesa por alguns segundos enquanto no branco ( $\text{NaBH}_4$  + THF) não houve chama. Se caso houvesse a formação do gás hidrogênio a partir do  $\text{H}^+$  da carboxila com o  $\text{NaBH}_4$ , provavelmente formar-se-ia um carboxilato de sódio na superfície e a banda a 1720  $\text{cm}^{-1}$  sofreria deslocamento. Então, para verificar esta possibilidade uma outra amostra de carvão mineral foi mantida em contato com hidróxido de sódio 10% durante 12 horas. O hidróxido de sódio neutraliza as carboxilas, hidroxilas e as lactonas (15). Os espectros do carvão mineral tratado com boroidreto de sódio (Fig. 3c, d) e hidróxido de sódio (Fig. 3e) são relativamente semelhantes até 1400  $\text{cm}^{-1}$ . As diferenças mais marcantes estão na banda a 1100  $\text{cm}^{-1}$  que se apresenta somente no espectro do carvão tratado com boroidreto de sódio (Fig. 3e), e a intensidade da banda na região de 1275-1235  $\text{cm}^{-1}$  é um pouco maior do que a do carvão tratado com hidróxido de sódio, mesmo quando o feixe é bastante atenuado para uma mesma relação massa de carvão: massa de KBr. A banda do carboxilato de sódio sobrepõe a banda a 1600  $\text{cm}^{-1}$ . Os espectros apresentam pequenas diferenças, evidenciando que provavelmente a carboxila foi reduzida a um grupo hidroxilado. A literatura (18) menciona que fenol contribui para o aumento da intensidade da banda a 1600  $\text{cm}^{-1}$ . Provavelmente, o  $\text{H}_2$  liberado

quando se mistura carvão +  $\text{NaBH}_4$  + THF seja devido a reação da água sorvida no carvão com o boroidreto de sódio. Mesmo assim, decidiu-se passar uma solução de HCl 1:1 continuamente através de uma coluna contendo carvão mineral tratado com boroidreto de sódio e/ou carvão mineral tratado com hidróxido de sódio. Após eluir a solução ácida, o carvão foi lavado para eliminar o excesso de ácido. Os espectros no infravermelho, da amostra tratada com hidróxido de sódio e eluída (Fig. 4a) mostram um aumento da banda 1720  $\text{cm}^{-1}$  acompanhado de uma diminuição na banda a 1600  $\text{cm}^{-1}$ . Entretanto, o espectro da amostra tratado com boroidreto de sódio e eluída (Fig. 4b) apresentou uma diminuição da banda em 1600  $\text{cm}^{-1}$ , porém, a banda em 1720  $\text{cm}^{-1}$  não aumentou. A diminuição de intensidade das bandas observadas em ambos os espectros após a eluição com HCl 1:1, provavelmente é devida a decomposição dos grupos superficiais pela alta concentração do ácido. Uma evidência disso é que o espectro do carvão oxidado tratado com boroidreto de sódio não apresentou uma diminuição tão pronunciada quando foi eluído com HCl 3M (Fig. 4c).

O teste para ácido nítrico com  $\alpha$ -naftilamina e ácido sulfanílico da amostra desse carvão mineral oxidado, aquecido acima de 400°C, foi positivo. O mesmo teste foi negativo para o carvão mineral sem tratamento.

As bandas de absorção do carvão mineral oxidado durante 2 horas são semelhantes às apresentadas pelo carvão oxidado durante 1 hora com  $\text{HNO}_3$  e os espectros são semelhantes aos da literatura (15). O teste para ácido nítrico também foi positivo para esta amostra.

#### b) Carvão vegetal

O espectro do carvão vegetal sem tratamento (Fig. 5a) mostra uma banda de absorção na região de 3440  $\text{cm}^{-1}$ , a qual

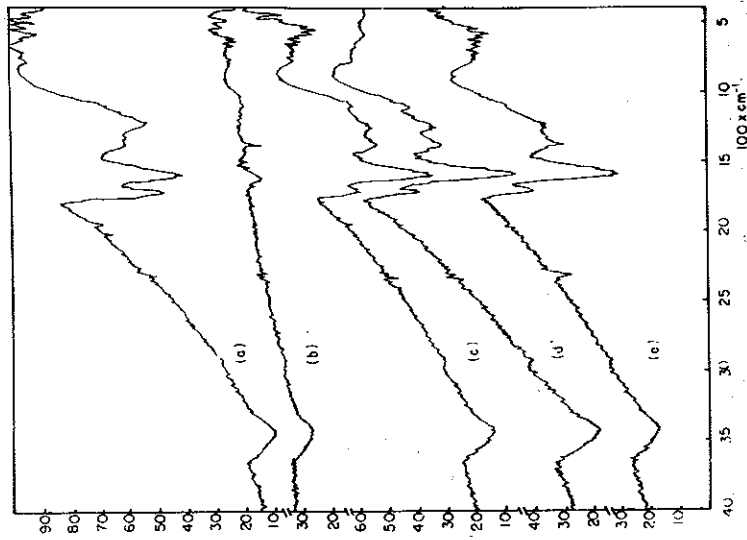


FIG. 3 — Espectro vibracional (i.r.) do carvão mineral oxidado com  $\text{HNO}_3$  concentrado durante 1h, a 120°C; a) lavado com água quente e seco a 120°C; b) aquecido a 1100°C em atmosfera de argônio; c) carvão (a) tratado com  $\text{NaBH}_4$ ; d) tratado com  $\text{NaOH}$  10%.

foi atribuída principalmente a água sorvida no carvão. O n.º de miliequivalentes de  $\text{CO}_2$  por grama de carvão, obtidos por descarboxilação térmica foi igual a 0,3, cuja concentração não é suficiente para obter uma banda de absorção a 1720  $\text{cm}^{-1}$ .

O espectro do carvão vegetal oxidado por 1 hora (Fig. 5b) mostra o aparecimento de bandas de absorção a 1720  $\text{cm}^{-1}$ , 1580  $\text{cm}^{-1}$  e uma banda larga entre 1280-1100  $\text{cm}^{-1}$ . A banda a 1580  $\text{cm}^{-1}$  foi atribuída a estruturas da superfície contendo ligações, C-O e podem ser atribuídas a ion-radicalis e carbonilas conjugadas (18,19). DONNET et alii (14) atribuíram as bandas na região de 1215  $\text{cm}^{-1}$  à vibração de deformação dos grupos  $\text{COOH}$  e  $\text{CO}$  que devem estar diretamente relacio-

nadas às bandas de absorção a 1720 a  $\text{cm}^{-1}$  e 1580  $\text{cm}^{-1}$ . O n.º de miliequivalentes de  $\text{CO}_2$  por grama de carvão vegetal oxidado durante 1 hora obtidos por descarboxilação térmica foi igual a 2,25, que é cerca de 7,5 vezes maior do que no carvão vegetal sem tratamento. O espectro do carvão vegetal após o aquecimento a 1100°C (Fig. 5c) mostra bandas de absorção a 3440  $\text{cm}^{-1}$  e 1630  $\text{cm}^{-1}$  fracas que foram atribuídas principalmente a água sorvida no carvão.

O espectro do carvão vegetal oxidado por 2 horas (Fig. 5d) é semelhante ao espectro do carvão oxidado durante 1 hora, no entanto, as bandas de absorção são de intensidade maior. O n.º de miliequivalentes de  $\text{CO}_2$  por grama de carvão au-

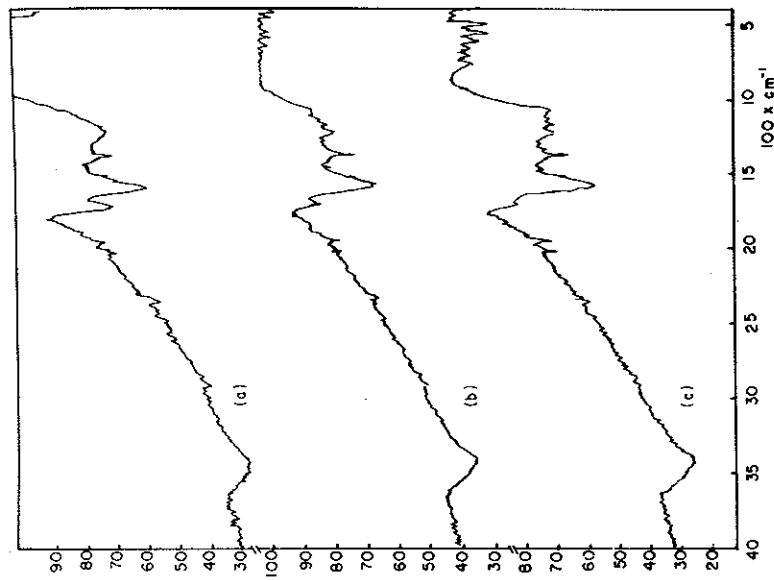
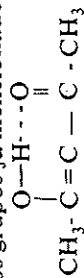


FIG. 4 — Espectro vibracional (i.r.) do carvão mineral oxidado com HNO<sub>3</sub> concentrado durante 1h, a 120°C: a) tratado com NaOH 10% e eluído com HCl 1:1; b) tratado com NaBH<sub>4</sub> e eluído com HCl 1:1; c) tratado com NaBH<sub>4</sub> e eluído com HCl 3M.

mentou cerca de 12,5 vezes em relação ao carvão não tratado. O aumento da quantidade de grupos carboxilas com o tempo de oxidação é mencionada na literatura (3).

Na tentativa de verificar a influência dos produtos de degradação da oxidação do carvão nas bandas de absorção do espectro, foi obtido o espectro do resíduo da suspensão deste carvão (Fig. 5c). Foram observadas bandas de absorção em 3450 cm<sup>-1</sup>, 1720 cm<sup>-1</sup>, 1620 cm<sup>-1</sup>, 1420 cm<sup>-1</sup>, 1380 cm<sup>-1</sup>, 1340 cm<sup>-1</sup>, 1250 cm<sup>-1</sup>. A banda larga na região de 1600 cm<sup>-1</sup> poderia ser atribuída a uma estrutura seme-

lhante a do esquema abaixo (20), além de outros grupos já mencionados.



A banda larga existente entre 1500 cm<sup>-1</sup> a 1300 cm<sup>-1</sup> pode ter contribuição de estruturas da superfície tais como: nitrogrupos que absorvem a 1530 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>as</sub> NO<sub>2</sub>) e 1330 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>s</sub> NO<sub>2</sub>); estruturas nitradas -O-NO<sub>2</sub> que absorvem a 1640 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>vs</sub> NO<sub>2</sub>) e uma banda larga a 1250 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>as</sub> NO<sub>2</sub>) (13). A semelhança entre os espectros do resíduo da suspensão de carvão oxidado e do próprio carvão também foi mencionada na literatura (21).

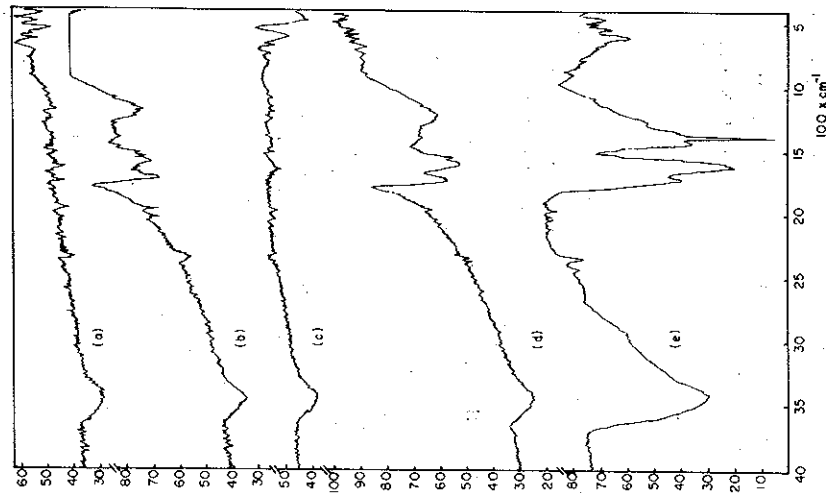


FIG. 5 — Espectro vibracional (i.r.) do carvão vegetal: a) sem tratamento, lavado com água quente e seco a 120°C; b) oxidado com HNO<sub>3</sub> concentrado durante 1h a 120°C, lavado com água quente e seco a 120°C; c) oxidado com HNO<sub>3</sub> concentrado durante 1h a 120°C lavado com água quente e aquecido a 1100°C em atmosfera de argônio; d) oxidado com HNO<sub>3</sub> concentrado durante 2h a 120°C, lavado com água quente e seco a 120°C; e) resíduo da suspensão do carvão vegetal oxidado com HNO<sub>3</sub> concentrado durante 2h e seco a 120°C.

## 2- Medidas eletroquímicas

As medidas polarográficas do carvão mineral sem tratamento, em DMF contendo 0,5M NaClO<sub>4</sub> mostraram uma onda polarográfica com máximo polarográfico em -1,60V vs Ag/Ag<sup>+</sup>, DMF. Sabe-se que muitas quinonas mostram onda de redução entre 0,0 e 1,0 V vs mercúrio. O potencial do mercúrio em relação ao eletrodo de Ag/Ag<sup>+</sup>, DMF é -45 mV e o potencial do Ag/Ag<sup>+</sup> vs E.C.S. é cerca de +

500 mV. Embora HALLUM & DRUSHEL (19) observassem onda de redução a potenciais menos negativos que -1,0V, GIVEN & HILL (22) não observaram onda polarográfica em carvão semelhante. No presente trabalho, esta onda não foi observada no carvão tratado com HNO<sub>3</sub> durante 1 hora e no carvão sem tratamento. Por outro lado, é bem provável que grupos quinônicos ou outros grupos estejam presentes nos tipos de carvão estudados. Evidentemente, a corrente de uma

onda de redução neste sistema é relativamente pequena em função da lenta difusão das partículas de carvão em suspensão, assim mesmo, não se pode atribuir a inexistência da onda de redução no carvão mineral tratado somente à lenta difusão. No entanto, deve ser lembrada a possibilidade do tratamento oxidativo energético converter os grupos quinônicos ou polinucleares em grupos ácidos (3). HALLUM & DRUSHEL (19) observaram em muitos tipos de carvão, que não apresentavam onda de redução na polarografia até -1,0 V vs de mercúrio, uma onda de redução entre -1,5 e -1,6V. Esta onda de redução foi observada neste trabalho para o carvão mineral sem tratamento. No entanto, a esta onda não se pode fazer atribuição a não ser com um estudo mais detalhado. Medidas polarográficas no carvão vegetal sem tratamento e tratado apresentaram problemas experimentais com o capilar que não possibilitaram a obtenção dos polarogramas, mesmo após várias tentativas.

O carvão mineral, granulometria ABNT 230 em DMF 0,5M NaClO<sub>4</sub> (0,5 g de carvão/25 ml de solução) não apresentou nenhum pico de oxidação sobre platina, entre -730 a +750 mV vs Ag/Ag<sup>+</sup>, DMF. Na redução nenhum pico foi observado sobre platina entre 0,0 A -1,9 V vs Ag/Ag<sup>+</sup>, DMF. Este mesmo carvão apresenta um teor de CO<sub>2</sub> igual a 0,4 miliequivalentes/g de carvão obtido pela descarboxilação térmica a 1100°C em atmosfera de argônio. Após o tratamento do carvão mineral com ácido nítrico durante 1 hora conforme descrito na parte experimental, observou-se um pico de oxidação mal definido, a cerca de +650 mV vs Ag/Ag<sup>+</sup>, DMF. Este pico não apresenta correspondente catódico, porém é observado um pico catódico entre -300 e -250 mV vs Ag/Ag<sup>+</sup>, DMF. Estes picos aumentaram ligeiramente com o tempo de contato do carvão/solução de DMF, com a quantidade de carvão na solução e principalmente

com o tempo de oxidação do carvão com ácido nítrico. Estes mesmos picos aumentam muito quando é adicionado à solução com carvão, um pouco de ácido fórmico. O borbulhamento de CO<sub>2</sub> na solução também provoca um aumento do pico de oxidação a +650 mV vs Ag/Ag<sup>+</sup>, DMF, porém menos intenso que o provocado pela adição de ácido fórmico, pois sua concentração é menor que a do ácido fórmico. Considerando-se que este carvão possui um teor de CO<sub>2</sub> igual a 2,69 miliequivalentes/g de carvão, a presença destes picos deve ser associada à oxidação de grupos ácidos. Os voltamogramas cíclicos do carvão tratado com ácido nítrico e submetido ao tratamento térmico a 1100°C não apresentaram os picos anódicos (-650 mV) e catódico (-250mV). Na varredura anódica simples observa-se também um pico intenso de adsorção em -200 mV vs Ag/Ag<sup>+</sup>, DMF que desaparece na varredura repetitiva.

Na redução, observa-se um pico catódico ao redor de -800 mV vs Ag/Ag<sup>+</sup>, DMF, entre 100 e -1200 mV. Já, após a adição de ácido fórmico à solução, observa-se um pico intenso de redução ao redor de -100 mV e um correspondente anódico em -950 vs Ag/Ag<sup>+</sup>, DMF. A adição de mais carvão e agitação da solução faz desaparecer o pico anódico em -950 mV na redução e define melhor o pico catódico em -1000 mV.

A Fig. 6 mostra alguns voltamogramas cíclicos para o carvão mineral submetido a diferentes tratamentos.

O carvão vegetal sem tratamento mostra um voltamograma cíclico idêntico ao do solvente na região de potencial entre +0,65 a -1,20 V vs Ag/Ag<sup>+</sup>, DMF, não apresentando, portanto, nenhum pico de oxidação ou redução. O carvão vegetal tratado com ácido nítrico durante 1 hora apresenta comportamento semelhante ao mineral tratado nas mesmas condições, porém apresenta uma corrente de pico um pouco menor. Convém salientar que o

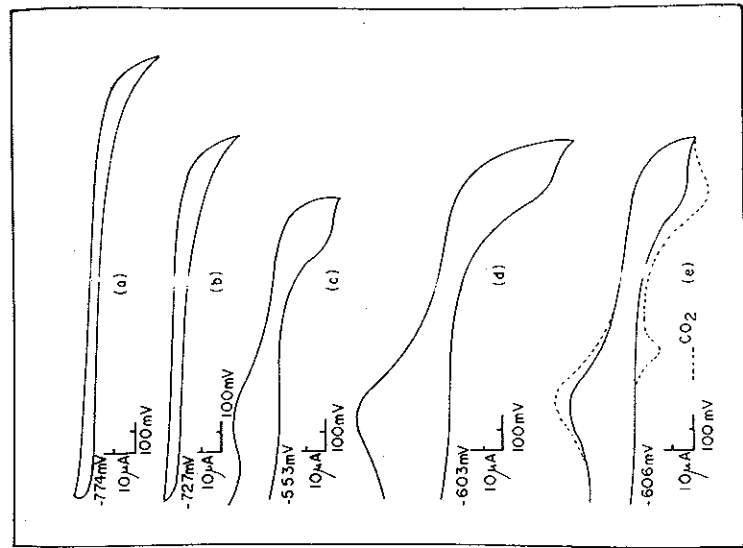


FIG. 6 — Voltamogramas cíclicos para solução de carvão em DMF 0,5M NaClO<sub>4</sub> sobre platina (0,18 cm<sup>2</sup>) a 25°C e 50 mV.s<sup>-1</sup>: a) DMF 0,5M NaClO<sub>4</sub>; b) carvão mineral sem tratamento; c) carvão mineral oxidado com HNO<sub>3</sub> concentrado a 120°C durante 1h; d) carvão mineral tratado com HNO<sub>3</sub> concentrado a 120°C, durante 2h; e) carvão mineral oxidado com HNO<sub>3</sub> concentrado durante 1h.

carvão vegetal sem tratamento e com tratamento apresenta um teor de CO<sub>2</sub> igual a 0,3 e 2,25 miliequivalentes/g de carvão.

Na redução sobre platina, o carvão vegetal oxidado com ácido nítrico apresenta comportamento muito semelhante ao carvão mineral tratado nas mesmas condições, ou seja, pico de redução, porém ao redor de -500 mV vs Ag/Ag<sup>+</sup>, DMF, isto é, cerca de +300 mV menos negativo que o observado em carvão mineral.

Os dados de oxidação do carvão sugerem que o pico em +650 mV vs Ag/Ag<sup>+</sup>, DMF está associado à oxidação irreversível de grupos ácidos, ao mesmo tempo que a -250 mV o pico deve estar associado a algum produto de decomposição

da espécie oxidada.

Na redução, o pico em aproximadamente -500 e -800 mV sobre platina, para os diferentes tipos de carvão, *sugerem a redução* de grupos quinônicos conforme observado por HALLUM & DRUSHEL (19) sobre mercúrio. Este pico não foi observado no carvão vegetal sem tratamento.

A Fig. 7 mostra voltamogramas cíclicos para o carvão vegetal e mineral impregnado com prata e para o fio de prata na solução de DMF 0,5M NaClO<sub>4</sub>.

A Tabela 1 apresenta os potenciais de oxidação, potenciais de pico de redução e potenciais de pico de oxidação da prata metálica impregnada no carvão e do fio de prata.

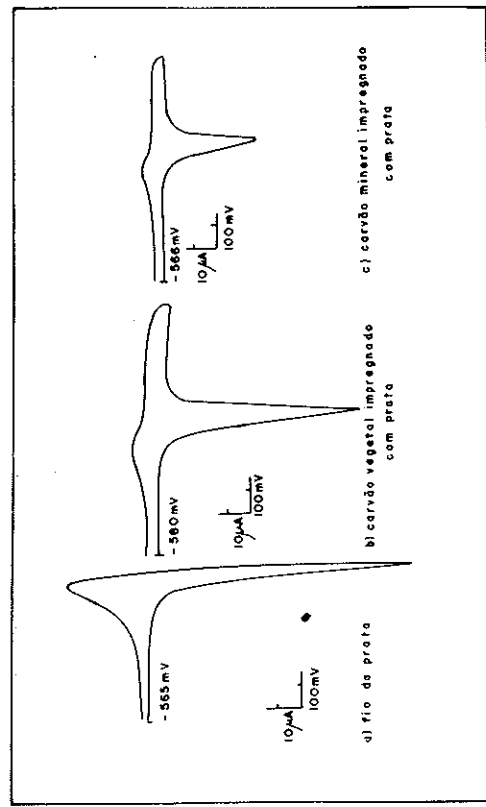


FIG. 7 — Voltamogramas cíclicos em meio de DMF, 0,5M NaClO<sub>4</sub>, a 25°C e 50 mV.s<sup>-1</sup>.

TABELA I — Potenciais de oxidação, redução e função corrente, obtidos em DMF, 0,5M NaClO<sub>4</sub> sobre Pt a 25°C.

v (mV/s)	Fio de Prata			i <sub>a</sub> , V <sup>-1/2</sup> mA.(V.s <sup>-1</sup> ) <sup>-1/2</sup>
	E <sub>i(ox)</sub> (mV)	E <sub>c</sub> (mV)	E <sub>a</sub> (mV)	
25	-181	-97	-	0,092
50	-188	-97	-	0,125
75	-200	-97	-	0,146
100	-213	-97	-	0,189

Carvão vegetal impregnado com prata	
25	208
50	199
75	195
100	190

Os voltamogramas cíclicos mostram um pico de oxidação e um de redução entre - 600 a + 100 mV vs AG/Ag<sup>+</sup>, DMF para o carvão vegetal e mineral impregnado com prata, correspondentes à oxidação e redução da prata metálica aderida à superfície, conforme demonstrado por raio-X. A separação de picos é grande, maior que 120 mV e aumenta com o aumento da velocidade de varredura no carvão vegetal. Os potenciais de pico anódico e catódico deslocam-se no sentido positivo neste carvão. A carga na oxidação é maior que na redução, sugerindo que: 1) nem toda a prata oxidada é reduzida sobre o eletrodo de Pt; 2) há rápida redução da prata oxidada pelo carvão e esta é reoxidada na mesma varredura; 3) associado ao pico de oxidação da prata há um fenômeno de adsorção. Isto é também observado no carvão mineral impregnado, porém neste, os picos de oxidação e de redu-

ção não se deslocam significativamente com v e a separação de picos fica aproximadamente constante, ao redor de 100 mV.

A oxidação da prata a partir do eletrodo de prata em meio de DMF 0,5M NaClO<sub>4</sub> mostra uma corrente intensa de oxidação, muito maior que a da prata no carvão, simplesmente porque há mais reagente (Ag<sup>0</sup>), e um pico de redução bem próximo, correspondente a um processo reversível (Fig. 7). As cargas de oxidação e redução são equivalentes. Os potenciais do pico de redução não se deslocam com v, conforme esperado para o processo reversível. Os dados da tabela I mostram que a redução do íon prata proveniente da oxidação da prata impregnada ocorre a potencial mais negativo, parecendo ser mais difícil reduzi-lo, ou sugerindo a pre-

sença de uma espécie diferente na dupla camada elétrica comparada ao íon prata proveniente da oxidação do eletrodo de prata. Os potenciais de oxidação são relativamente próximos e uma comparação torna-se difícil considerando-se que o carvão modifica a carga da dupla camada e a linha de base do voltamograma cíclico, em relação ao solvente com o eletrólito de suporte. Porém, parece ser mais fácil oxidar a prata impregnada no carvão.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos à FAPESP (Proc. n.º 83/0661-0) e ao CNPq (Procs. n.ºs 30.0965/83, 30.0967/83 e 40.0414/84 CEN-Q4) pelas bolsas e equipamentos concedidos.

BENEDETTI, A. V. et alii — Charcoal impregnation with metal. III. Surface groups. *Ecl. Quím.*, São Paulo, 10:39-52, 1985.

ABSTRACT: The presence of the surfaces groups on charcoal and on coal, without and with pre-treatment with HNO<sub>3</sub>, was investigated by vibrational spectroscopy, chemical reactions and electrochemistry. Charcoal and coal impregnated with silver was also studied. The frequencies attributed to C-O groups increased with the time of oxidation and/or with a more energetic oxidation. Some frequencies observed have been assigned to nitrogroups and their derivatives. The carboxyl contents and the coal treated with HNO<sub>3</sub> during 1 h have increased about 7 times, and treated during 2 h have increased about 12 times, when compared to the non-treated coal.

KEY-WORDS: Charcoal and coal; silver and surface groups.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CILENSE, M.; BENEDETTI, A.V.; JAFELICCI JUNIOR, M.; VARELA, J.A. & COSTA, R.A. da — *Ecl. Quím.*, 9:1, 1984.
- CILENSE, M.; BENEDETTI, A.V.; JAFELICCI JUNIOR, M.; VARELA, J.A. & COSTA, R.A. da — *Ecl. Quím.*; 9:23, 1984.
- SUZUKI, S. & MIRAZAKI, K. — *Nippon Kagaku Zasshi*, 1967, 88(6), 609.
- DONNET, J.B. & LAHATE, J. — *Bul. Soc. Chim. France*, 1966, 4, 1282.
- SAN, M.; JUAN, C., CASTRO, F. & SOTO, A.M. — *Bol. Soc. Chil. Quím.*, 1982, 27 (2), 340.
- VERONESE, V. & DAVIDSON, J.R. — *Braz. Pedidol* PI 79 05, 698. — *Chem. Abstr.*, 1980, 93, 153849d.
- BENEDETTI, A.V.; FUGIVARA, C.S.; CILENSE, M. & RABOCKAI, T. — *Anal. Lett.*, 1983, 16, 1357.
- MOURA, D.R. de — *Voltametria Cíclica do Európio em soluções de água e formamida*. Belo Horizonte, Instituto de Ciências Exatas, UFMG, 1974. (Dissertação de Mestrado)
- BONNER, W.A. & DEGRAW, J.I. — *J. Chem. Ed.*, 1962, 39, 639.
- BASSET, J.; DEMEY, R.C.; JEFFERY, G.H.; MENDHAN, J. & VOGEL, A.I. — *Análise Inorgânica Quantitativa*. 4 ed. Rio de Janeiro, Guanabara Dois, 1981. p. 230-1.
- VOGEL, A.I. — *Química Analítica Qualitativa*. 5 ed. São Paulo, Mestre Jou, 1981. p. 343-4.



12. MEITES, L. — *Polarographic Techniques*. New York, Interscience, 1965.
13. ZAWADZKI, J. — *Carbon*, 1980, 18, 281.
14. DONNET, J.B.; HUEBER, F.; PEROL, N. & JAEGER, J. — *J. Chem. Phys.*, 1963, 60, 426.
15. DONNET, J.B. — *Carbon*, 1968, 6, 161.
16. BENEDETTI, A.V.; CILENSE, M. & VOLLET, D.R., — *Ecl. Quím.*, 1982, 7, 31.
17. FIESER, L.F. & FIESER, M. — *Advanced Organic Chemistry*. New York, Reinold Publ. 1961, p. 278-80.
18. REILLY, J.M.O. & MOSHER, R.A. — *Carbon*, 1983, 21, 47.
19. HALLUM, J.V. & DRUSHEL, H.V. — *J. Phys. Chem.*, 1958, 62, 110.
20. CONLEY, R.T. — *Infrared spectroscopy*. Boston, Allyn and Bacon, 1970. P. 155.
21. DONNET, J.B. & VOET, A. — *Carbon Black*. New York, Marcel Dekker, 1976. p. 242-3.
22. GIVEN, P.H. & HILL, L.W. — *Carbon*, 1969, 7, 649.

Recebido em 01.08.85.