



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal – ICENP
Curso de Graduação em Química



BRUNO OLIVEIRA COSTA

ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E MORFOLÓGICAS DE AMOSTRAS DE NEGRO DE FUMO.

Ituiutaba

2023

BRUNO OLIVEIRA COSTA

Estudo das propriedades estruturais e morfológicas de amostras de negro de fumo.

Monografia de Conclusão de Curso apresentada à Comissão Avaliadora como parte das exigências do Curso de Graduação em Química: Bacharelado do Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal da Universidade de Uberlândia.

Orientador: Prof. Dr. Gilberto Augusto de Oliveira Brito

Ituiutaba

2023

BRUNO OLIVEIRA COSTA

Estudo das propriedades estruturais e morfológicas de amostras de negro de fumo.

Monografia de Conclusão de Curso apresentada à Comissão Avaliadora como parte das exigências do Curso de Graduação em Química: Bacharelado do Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal da Universidade de Uberlândia.

DATA DA APROVAÇÃO

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof. Dr. Anízio Marcio Faria

Prof. Dra. Rosana Maria Nascimento de Assunção

Prof. Dr. Gilberto Augusto de Oliveira Brito (orientador)

AGRADECIMENTOS

Queria agradecer a toda minha família e amigos que sempre me apoiaram ao longo do curso. A universidade, e todos que a compõem que de algum jeito me auxiliaram com alguma coisa. Agradecer a todo corpo docente e técnico, pelo conhecimento e aprendizado compartilhado, tanto em aulas formais quanto em conversas sobre outros assuntos.

RESUMO

O negro de fumo é um material utilizado em diversos ramos industriais tais como a indústria de tintas, de pneus e de baterias chumbo-ácido. Os diferentes processos de fabricação do negro de fumo geram negros de fumo com características distintas, as quais devem ser conhecidas para a sua adequada aplicação. O objetivo deste trabalho foi realizar a caracterização de duas amostras de negro de fumo comercial, sendo uma delas originada de um processo de reciclagem (A) e a outra de origem desconhecida (B). Estas amostras vêm sendo utilizadas no estudo de placas negativas de baterias chumbo-ácido no Laboratório de Materiais, Eletroquímica e Polímeros (LAMEP), do campus Pontal da UFU. As técnicas utilizadas para caracterização foram: infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), Espectroscopia de Uv/Vis e adsorção e dessorção de gás nitrogênio. Na análise de FT-IR as bandas observadas em ambas as amostras foram os referentes a grupos fenóis, ligações C—H, e as características do esqueleto carbônico. Na espectroscopia de Uv/vis houve uma limitação para identificação das transições eletrônicas, devido à alta absorvidade do negro de fumo. A análise de BET revelou que as amostras de negro de fumo diferem-se muito entre si nos valores de área superficial e volume de poros. Estas informações indicam que a amostra de negro de fumo A possui uma alta estrutura e a amostra B uma baixa estrutura.

Palavras-chave: Negro de fumo, área superficial, distribuição de poros, estrutura, produção.

ABSTRACT

Carbon black is a material used in several industrial branches such as the paint, tire and lead-acid battery industries. The different carbon black manufacturing processes generate carbon blacks with different characteristics, which must be known for their proper application. The objective of this work was to characterize two samples of commercial carbon black, one of which originated from a recycling process (A) and the other of unknown origin (B). These samples have been used in the study of negative plates of lead-acid batteries at the Laboratory of Materials, Electrochemistry and Polymers (LAMEP), at the Pontal campus of UFU. The techniques used for characterization were: Fourier transform infrared (FT-IR), UV/Vis spectroscopy and nitrogen gas adsorption and desorption. In the FT-IR analysis, the bands observed in both samples were those referring to phenol groups, C—H bonds, and carbon skeleton characteristics. In the UV/vis spectroscopy, there was a limitation for the identification of electronic transitions, due to the high absorptivity of carbon black. BET analysis revealed that the carbon black samples differed greatly in surface area and pore volume values. This information indicates that carbon black sample A has a high structure and sample B has a low structure.

Keywords: Carbon black, surface area, pore distribution, structure, production.

SUMÁRIO

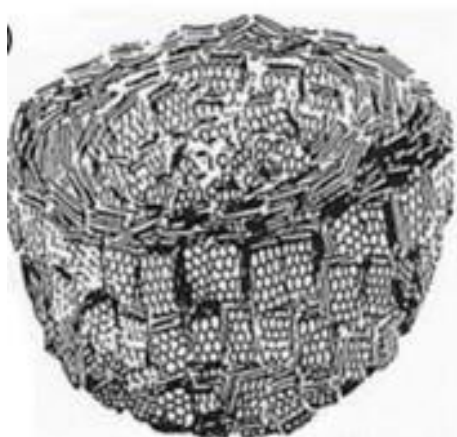
1 Introdução.....	8
1.1. Negro de Fumo.....	8
1.2. Morfologia, composição química, micro estrutura.	10
1.2.1. Morfologia.....	10
1.2.2. Composição química	13
1.2.3. Microestrutura do negro de fumo.....	15
1.3. Produção do negro de fumo.....	16
1.3.1. História da produção do negro de fumo	16
1.3.2. Produção atual do negro de fumo.....	17
1.4 Espectroscopia de Uv/Vis.....	21
1.5 Espectroscopia de infravermelho	23
1.6. Análise adsorção e dessorção de gás nitrogênio.....	26
2 Objetivo.....	32
3 Procedimento experimental.....	33
3.1 Materiais.....	33
3.2 Análise no espectrofotômetro Uv/vis.	33
3.3. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.	33
3.4 isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio.....	34
4 Resultado e discussão.....	35
4.1 Espectroscopia de infravermelho.	35
4.2 Espectroscopia de absorção molecular Uv/vis com refletância difusa.....	38
4.3 Análise de área superficial e porosidade	40
5 Conclusão.....	44
6 Referências bibliográficas	45

1 Introdução

1.1. Negro de Fumo.

O negro de fumo é um material carbonoso produzido a partir da decomposição térmica ou queima incompleta de hidrocarbonetos. Ele consiste de partículas esferoidais com um ordenamento pronunciado de camadas de carbono (camadas de grafeno ou grafite), as quais envelopam um núcleo muito desordenado (BOEHM, 1994). As camadas de carbono têm uma orientação preferencial paralela à superfície da partícula, como pode ser observado na Figura 1. Tais partículas são denominadas por nódulos. (WANG,et al., 2003; Associação internacional do negro de fumo,2016)

Figura 1. Modelo estrutural de uma partícula de negro de fumo.



Fonte: BARBOSA, JULIANO MARTINS,2021.

O negro de fumo possui aplicações variadas. É utilizado como aditivo em polímeros, especialmente polímeros destinados a confecção de objetos que ficam expostos ao clima, com intuito de torná-los resistentes a radiação ultravioleta. É aplicado em tintas de uso específico, por exemplo, toner de impressoras e tintas automotivas. É um componente na fabricação de diversos tipos de borrachas com inúmeras aplicações, em especial na produção de pneus, fornecendo resistência mecânica e térmica. Outro setor onde o negro de fumo é bastante utilizado como aditivo é o de baterias chumbo-ácido (KIMINORI, et al,2012).

As principais propriedades do negro de fumo que o tornam útil na indústria são a sua química de superfície, tamanho de partículas, suas propriedades térmicas, elétricas e ópticas (WANG et al., 2003; SPAHR, 2017; PFAF, 2021)

De acordo com o processo de produção do negro de fumo, pode haver na estrutura química deste material a presença de grupos funcionais de superfície, como hidroxilas, carboxilas, fenóis e quinonas, que conferem propriedades de superfície específicas ao material. Essas propriedades químicas são importantes na interação do negro de fumo com outras moléculas, tais como polímeros e solventes, que podem ser utilizados para modificar as propriedades dos materiais aos quais o negro de fumo é adicionado (MEDEIROS, 2021).

Em relação ao tamanho de partículas, este influencia na capacidade de reforçar as propriedades mecânicas do material ao qual o negro de fumo está sendo adicionado como carga. Deste ponto de vista, os negros de fumo são classificados como ativos, semiativos e inativos. Os negros de fumo ativos são pós muito finos com tamanhos de partícula na faixa de 15 a 30 nm, que se caracterizam por uma alta capacidade de reforço das propriedades mecânicas do material preenchido. Os negros de fumo semiativos têm capacidade de reforço mecânico mais baixa do que os ativos e consistem de partículas na faixa de tamanho de 40 a 60 nm. Os negros de fumo inativos têm capacidade de reforço mecânico limitado e suas partículas têm tamanho acima de 60 nm. (PFAFF, 2021).

O negro de fumo é relativamente estável e não entra em ignição a temperaturas abaixo de 600°C. Possui baixa condutividade térmica (0,1 a 0,5 W m⁻¹ K⁻¹). Em função destas propriedades térmicas, é utilizado como aditivo em materiais que necessitam de estabilidade térmica, como em plásticos de engenharia e borrachas de alta performance (MEDEIROS, 2021; HEISER, 2004; KHIZHNYAK et al., 1980).

O negro de fumo é eletricamente condutivo. A resistividade elétrica volumétrica dos diferentes tipos de negros fumo varia de 10⁻¹ a 10² Ω cm. A condutividade do negro de fumo é muito inferior à do grafite e depende da estrutura, composição e área superficial específica. A condutividade elétrica de uma tinta, uma superfície impressa ou um material plástico, contendo negro de fumo, depende da distância entre partículas de negro de fumo vizinhas no sistema. Somente se a distância de um grande

número de partículas é muito pequena e a concentração de partículas no meio de aplicação é suficientemente alta para estabelecer um caminho condutivo, o material isolante com a carga de negro de fumo torna-se condutor (SPAHR, 2017; PFAF, 2021).

A luz visível é absorvida pelo negro de fumo até uma taxa de 99,8%. O uso de negros de fumo como pigmentos é baseado nesta propriedade. Os negros de fumo podem ser pretos ou ter tons amarronzados ou azulados. A variação de cor depende da estrutura do negro de fumo, das condições de iluminação e do sistema de aplicação no qual as partículas de negro de fumo estão incorporadas (PFAF, 2021).

O negro de fumo não absorve apenas a radiação eletromagnética na região do visível, mas também na faixa do infravermelho e do ultravioleta. A absorção da radiação ultravioleta em materiais carbonáceos é causada pelas transições eletrônicas entre os orbitais π ligante e antiligante. As transições (σ - σ^*) são esperadas no ultravioleta distante entre 60 e 100 nm, enquanto as transições (π - π^*) estão localizadas na faixa entre 180 e 260 nm. A incorporação de hidrogênio na estrutura interna do negro de fumo leva a um aumento do carbono hibridizado sp^3 . A banda na região do ultravioleta causada por transições (π - π^*) podem desaparecer em razões de carbonos hibridizados sp^2/sp^3 menores do que 1. Neste caso, a banda de absorção (π - π^*) perde intensidade e é sobreposta pela banda mais intensa (σ - σ^*). O espectro característico da região do ultravioleta é extremamente sensível a pequenas mudanças das condições de preparação do negro de fumo, que correspondem a pequenas mudanças na estrutura eletrônica das partículas de negro de fumo (JAGER, 1999).

1.2. Morfologia, composição química, micro estrutura.

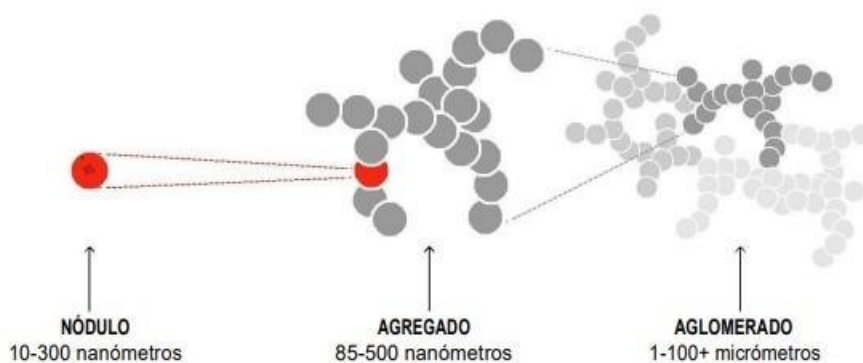
1.2.1. Morfologia

Morfologicamente, os negros de fumo diferem em tamanho de nódulo, área superficial, tamanho de agregado e forma do agregado (WANG, et al., 2003).

A menor unidade discreta do negro de fumo é o agregado, cujo tamanho pode variar de 85 a 500 nm. Este, por sua vez, é constituído de nódulos (ou partículas primárias), os quais não existem como unidades distintas (exceto, no negro de fumo

termal). O tamanho dos nódulos varia de 10 a 300 nm. Os agregados são formados pela ligação covalente entre os nódulos. Uma vez produzidos, os agregados unem-se por forças de Van der Waals e formam os aglomerados. Os aglomerados não se desfazem em partículas menores, a menos que uma força, de cisalhamento por exemplo, seja aplicada. Dentro da hierarquia de características morfológicas do negro de fumo, há ainda os aglomerados, constituídos pela junção de agregados. Na Figura 2, está representada esta hierarquia (WANG, et al., 2003; Associação internacional do negro de fumo,2016).

Figura 2. Característica do arranjo da estrutura do negro de fumo.



FONTE: Associação internacional do negro de fumo,2016.

O tamanho dos nódulos e sua distribuição é um dos parâmetros morfológicos mais importantes para as diferentes aplicações do negro de fumo. O tamanho dos nódulos é uma característica de importância crítica para a área de superfície específica é considerado um parâmetro chave na classificação de negros de fumo. Em quase todos os tipos de negro de fumo, as partículas primárias são semelhantes. No entanto, a uniformidade das partículas primárias de diferentes agregados pode variar, dependendo do tipo de negro de fumo. Muitos tipos de negro de fumo têm faixas de tamanhos de nódulos bastante estreitas, enquanto outros são misturas bastante amplas de tamanhos de partículas diferentes. Estas variações influenciam no comportamento da área superficial específica do negro de fumo (WANG et al., 2003; BARBOSA,2021).

A área superficial é uma das características mais importantes que influenciam no desempenho do negro de fumo. É uma propriedade extensiva que determina a área interfacial entre o negro de fumo e o meio no qual ele está disperso. Negros de fumo fabricados industrialmente têm áreas superficiais específicas em uma ampla faixa que varia de $8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (para negros de fumo termal) até $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (para negros de fumo usados como pigmento). Negros de fumo com áreas superficiais específicas com mais de $150 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ são normalmente porosos, com diâmetros de poros inferiores a 1 nm. Pós de negro de fumo com uma área superficial específica muito grande tem frequentemente uma área de superfície de poros internos que excede a área externa (geométrica). A grande área superficial específica é a razão para a alta capacidade de adsorção de água, solventes orgânicos e ligantes pelos negros de fumo. A adsorção química e física dessas substâncias na superfície da partícula de negro de fumo é possível. A natureza da adsorção é importante para a molhabilidade e a dispersibilidade das partículas de negro de fumo nos diferentes sistemas de aplicação. Tem um importante significado para a decisão sobre o uso de um tipo de negro de fumo como pigmento ou como carga em borracha, por exemplo. (WANG, et al., 2003; PFAF, 2021).

A morfologia do agregado é outra característica importante que influencia no desempenho do negro de fumo. O termo “estrutura” é amplamente utilizado nas indústrias de negro de fumo e borracha para descrever a morfologia do agregado, e descreve o conjunto de agregados como uma distribuição aleatória do número e arranjo dos nódulos que compõem os agregados. As propriedades associadas à estrutura estão associadas principalmente com o volume dos agregados individuais. Agregados de mesma massa, área superficial e número de nódulos têm alta estrutura quando estes têm um arranjo volumoso aberto (poroso) e filamentoso, e uma estrutura baixa quando os agregados têm um arranjo mais agrupado e compacto. Portanto, a estrutura permite descrever as características de volume vazio relativo a negros de fumo de mesma área superficial. A estrutura é determinada pelo tamanho e forma dos agregados e sua distribuição. São fatores geométricos o que afeta o empacotamento dos agregados e o volume de vazios no material. Portanto, em compósitos, a estrutura também é uma das principais características que determinam o desempenho do negro de fumo como agente de reforço e como pigmento. Em meios líquidos, a estrutura

afeta as propriedades reológicas tais como a viscosidade. Na borracha, propriedades tais como a viscosidade, a resistência à abrasão e a condutividade elétrica são afetadas pela estrutura (WANG, et al, 2003).

É possível exercer controle sobre a morfologia do negro de fumo e sua química de superfície ao ajustar os parâmetros da reação. No caso dos negros de fumo de fornalha, a temperatura de reação é o fator mais importante que afeta a área de superfície. Aumentar a temperatura leva a uma maior taxa de pirólise e à formação de mais núcleos, o que por sua vez resulta em um crescimento mais limitado das partículas e dos agregados devido à falta de material de partida disponível. Como resultado, é possível aumentar a área de superfície do negro de fumo ajustando a taxa de ar, combustível e matéria-prima (WANG, et al., 2003).

A adição de sais de metais alcalinos no reator pode alterar o processo de agregação, influenciando a estrutura do negro de fumo. Na temperatura do reator, os sais de metais alcalinos, como o potássio, se ionizam. Os íons positivos adsorvem nos nódulos de negro de fumo em formação e fornecem uma barreira eletrostática às colisões entre os nódulos, resultando em uma estrutura baixa (WANG, et al., 2003).

1.2.2. Composição química

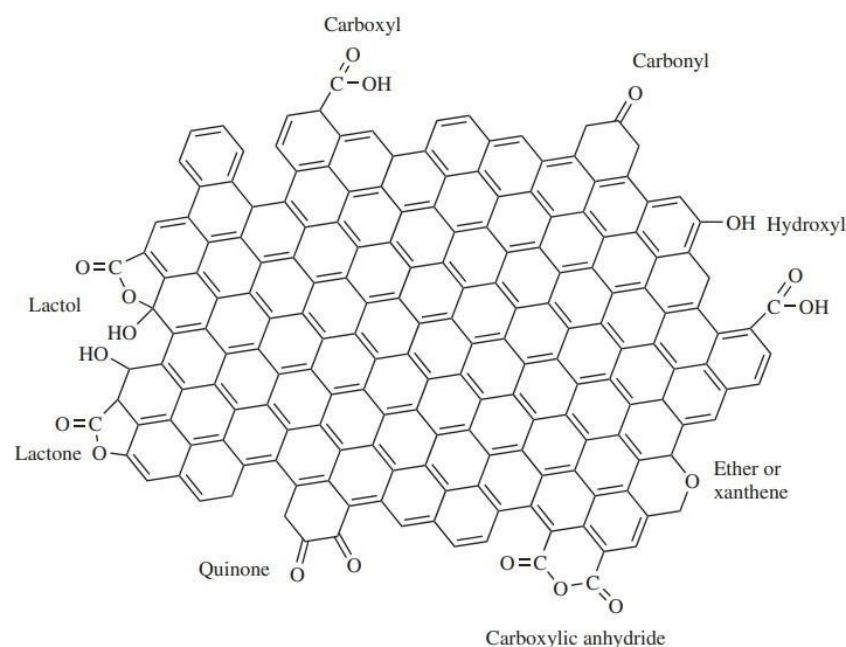
Os diferentes tipos de negros de fumo possuem entre 95% e 99,75% de carbono elementar. Dependendo do método utilizado para sua produção e da matéria prima, o restante do negro de fumo é composto principalmente por oxigênio (0,2-4%), hidrogênio (0,2-1,3%), enxofre (0,1-1,0%), e nitrogênio (0-0,7%). Há possibilidade de existência de óxidos minerais, sais e outros hidrocarbonetos adsorvidos, os quais constituiriam a cinza residual (< 1%). (WANG, et al., 2003; PFAF, 2021)

Os heteroátomos normalmente estão distribuídos na superfície e no interior dos agregados, compondo as funções orgânicas presentes no negro de fumo. Os grupos funcionais contendo oxigênio são considerados os mais relevantes dos grupos de superfície, pois afetam propriedades físico-químicas como reatividade química, molhabilidade, propriedades catalíticas e elétricas e capacidade de adsorção. Eles são óxidos de superfície ligados às bordas das camadas de carbono, podendo ser fenóis, hidroquinonas, quinonas, grupos neutros com um oxigênio, ácidos carboxílicos,

lactonas e grupos neutros contendo dois oxigênios. A Figura 3 mostra um plano de camada de superfície de grafite idealizado com vários grupos funcionais localizados na borda do plano (WANG et al, 2003; PFAF, 2021).

O método de produção do negro de fumo influencia na quantidade de oxigênio na superfície do material e no grupo funcional que estará presente. Por exemplo, para negros de fumo de forno, o teor de oxigênio é de 0,2-1,5%, o qual está ligado preferencialmente na forma de óxidos básicos na superfície. Para negros de fumo de canal, o teor de oxigênio é de 3-4%, os quais têm preferencialmente óxidos na superfície, porém, sendo pequena a quantidade de óxidos básicos. Existem negros de fumo especiais usados como pigmentos que contêm níveis mais altos de oxigênio do que os negros de fumo de forno comuns produzidos por uma etapa de oxidação adicional no processo usando ácido nítrico, ozônio, ar ou outros agentes oxidantes. Nesses casos, a quantidade de oxigênio pode variar entre 2% a 12%. (WANG, et al., 2003).

Figura 3. Plano de camada de superfície de grafite idealizado com vários grupos funcionais.



FONTE: WANG et al, 2003.

O hidrogênio está ligado à superfície das partículas de negro de fumo de duas maneiras. Uma parte do hidrogênio forma junto com o oxigênio os grupos funcionais

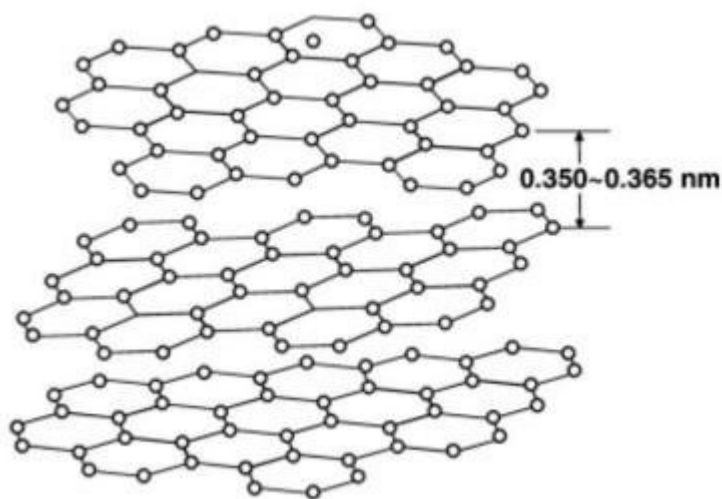
ligados à superfície. Outra parte é ligada diretamente ao carbono. Grupos identificados contendo hidrogênio e oxigênio ligados na superfície das partículas de negro de fumo são a carboxila e o fenol (PFAF, 2021).

O nitrogênio no negro de fumo é geralmente incorporado na rede de estrutura gráfica podendo ser um resíduo de heterociclos de nitrogênio da matéria prima. O enxofre aparece em uma variedade de formas: como uma molécula ligada, em um estado oxidado e em sua forma elementar. Os negros de fumo podem conter até 1% de enxofre resultante da presença na matéria-prima de tiofenos, mercaptanos e sulfetos. A maior parte do enxofre no negro de fumo não é potencialmente reativo, pois está inacessivelmente ligado no interior do negro de fumo. (WANG, 2003; PFAF, 2021)

1.2.3. Microestrutura do negro de fumo.

O nódulo do negro de fumo possui uma microestrutura gráfica degenerada, com ordem bidimensional. As camadas gráficas estão empilhadas aproximadamente paralelas uma das outras, porém com orientação aleatória em relação as camadas adjacentes. Os átomos de carbono na microestrutura gráfica do nódulo do negro de fumo formam grandes folhas de sistemas de anéis aromáticos condensados com um espaçamento interatômico de 0,142 nm. As distâncias Interplanares são de 0,3500,365 nm, como representado na Figura 4. Para um negro de fumo típico, o diâmetro médio do cristalito, L_a (largura), é de 1,7 nm e o L_c (espessura) médio é de 1,5 nm, o que corresponde a uma quantidade média de quatro planos de camada por cristalito contendo 375 átomos de carbono (WANG, et al., 2003).

Figura 4. Representação de um modelo estrutural atômico do negro de fumo.



FONTE: WANG, et al, 2003.

Inicialmente foi sugerido que os cristalitos discretos estavam em orientação aleatória dentro do nódulo. Hoje, com os avanços na microscopia eletrônica, sabe-se que o negro de fumo é constituído por mais de um arranjo de plano de camada concêntrica que pode ser descrito por um modelo paracristalino (WANG, et al., 2003).

1.3. Produção do negro de fumo

1.3.1. História da produção do negro de fumo

O primeiro uso que se tem registo do negro de fumo é em pinturas de paredes na era paleolítica. Há registros de uso na China e no Egito antigo, utilizando-o como pigmento para tintas e tecidos. Sua obtenção vinha da queima de óleos vegetais em pequenos recipientes tampados com cerâmica, método este que foi aprimorado com o tempo até chegar ao método chamado de “lampblack”. Neste método, os óleos vegetais e animais eram queimados com baixa concentração de oxigênio, sendo a fumaça gerada conduzida por tubos resfriados com água. Assim, o negro de fumo impregnava a parede interna destes tubos, sendo possível sua remoção por raspagem. A partir de 1870, os óleos vegetais e animais foram substituídos por gás natural. Com a descoberta dos benefícios do negro de fumo como agente de reforço na indústria de pneus, em 1904 ocorreu uma grande demanda deste material, demanda que não era suprida pelo método mais comum até então. Em 1920, outros dois processos foram introduzidos para ampliar a capacidade de produção: o processo

térmico de negro de fumo (ou processo de chama) e o processo de fornalha (forno) (WANG et al., 2003; BARBOSA,2021).

No ano de 1943, a Phillips Petroleum introduziu o processo de fornalha a óleo em sua fábrica em Borger, Texas. Esse método logo se tornou o principal para a produção de negro de fumo utilizado em borracha, superando todos os outros métodos anteriormente utilizados. Nesse processo, um combustível é queimado com ar em uma chama primária que contém excesso de ar. Em seguida, um óleo pesado e altamente aromático é pulverizado nos gases quentes resultantes da chama primária. Parte do óleo é queimada pelo excesso de oxigênio, gerando o calor necessário para manter a temperatura e pirolisar o restante do óleo (WANG, et al., 2003). Atualmente, uma versão moderna do processo de forno a óleo é utilizada e pode resultar em rendimentos de carbono de até 65%, dependendo da área de superfície do produto.

Os filtros de mangas de alta eficiência possibilitam uma recuperação do produto próxima a 100%. Como resultado, a maioria dos reatores de negro de fumo empregados atualmente é baseada no processo de fornalha a óleo (WANG et al., 2003).

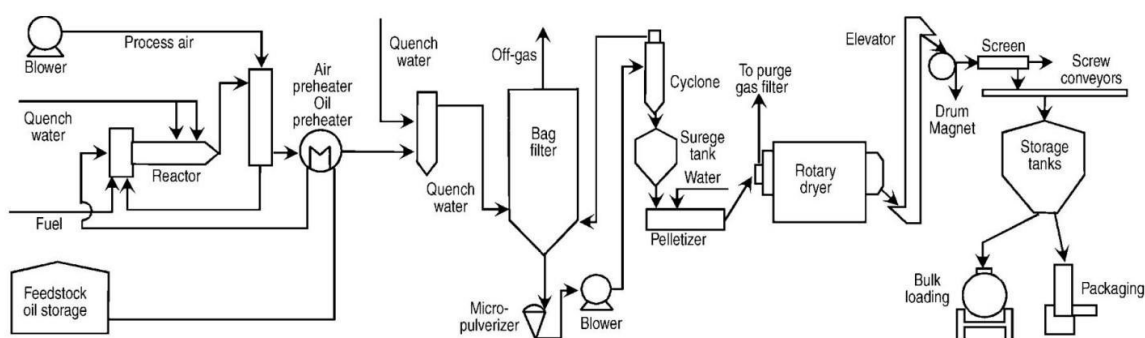
A ampla adoção de pneus radiais durante as décadas de 1970 e 1980 causou uma grande contração na demanda por pneus pretos, já que a vida útil esperada de um pneu de automóvel saltou de 20.000 milhas com pneus diagonais para mais de 40.000 milhas com pneus radiais. Isso trouxe uma consolidação considerável na indústria de negro de fumo, particularmente na América do Norte e na Europa. (WANG ,et al., 2003).

1.3.2. Produção atual do negro de fumo

O negro de fumo atualmente é produzido através de processos que envolvem a decomposição térmica de hidrocarbonetos, que resulta na formação de partículas de negro de fumo. Os processos de produção de negro de fumo podem ser classificados em seis tipos: fornalha; termal; “lampblack”; acetileno; canal; e reciclagem (WANG, et al., 2003).

O principal processo de forno utilizado é o processo de fornalha a óleo, o qual é responsável por mais de 95% da produção global de negro de fumo. Esse processo foi desenvolvido em 1943 e rapidamente substituiu as tecnologias anteriores que usavam gás. Isso se deve à sua grande eficiência e capacidade de produzir diferentes tipos de fuligem. Este método também pode capturar partículas de forma eficaz, melhorando muito o ambiente em torno da fábrica de negro de fumo. Conforme explicado anteriormente, o processo baseia-se na combustão parcial de óleos aromáticos residuais, fáceis de encontrar e transportar, permitindo a construção de fábricas em diferentes partes do mundo. Nos últimos anos, o processo de forno a óleo foi aprimorado várias vezes, resultando em maiores rendimentos, maior capacidade de produção, economia de energia e melhor qualidade do produto.

Figura 5. Fluxograma de produção de negro de fumo no processo de fornalha a óleo.



FONTE: WANG, et al., 2003.

Na Figura 1, está o fluxograma da produção de negro de fumo pelo processo de fornalha a óleo. É importante observar que o diagrama acima é um diagrama geral e os elementos podem variar entre os fabricantes. Os principais equipamentos utilizados incluem sopradores, pré-aquecedores de óleo e ar de processo, reatores, torres de condicionamento, filtros de mangas, granuladores e secadores rotativos. O processo básico é atomizar o óleo pré-aquecido em um fluxo de gás de combustão produzido pela queima do combustível em ar pré-aquecido. A atomização ocorre em uma região de mistura turbulenta e parte do material atomizado queima com excesso de oxidante no gás de combustão. A faixa de temperatura da zona de formação de fuligem varia de 1400 a mais de 1800°C. Os detalhes do projeto do reator são confidenciais para cada fabricante. O gás carregado de fuligem é resfriado com água e passa por um trocador de calor onde o ar que entra é pré-aquecido. Os filtros de

mangas separam a fuligem do escapamento, que consiste principalmente de nitrogênio e vapor d'água, além de outros gases, como hidrogênio, metano, monóxido de carbono e dióxido de carbono. O gás residual é frequentemente usado como fonte de calor para secadores da planta ou queimado para gerar vapor e eletricidade para uso interno ou venda (WANG, et al., 2003).

O processo de produção de negro de fumo termal é utilizado desde 1922. Essa técnica envolve a utilização de dois fornos cilíndricos revestidos com material refratário, ou geradores, com dimensões de 4 metros de diâmetro e 10 metros de altura. Durante a operação, um dos geradores é aquecido por uma mistura quase estequiométrica de ar e gás residual gerado pela produção, enquanto o outro gerador, mantido a uma temperatura média de 1300°C, é alimentado com gás natural. Esse ciclo de aquecimento e produção de negro de fumo é alternado entre os geradores a cada 5 minutos, resultando em um fluxo relativamente contínuo de produtos e gases residuais para o equipamento subsequente (WANG, et al., 2003).

O método mais antigo para obtenção de negro de fumo é o “lampblack” ou negro de fumo de lamparina, já citado acima, método este que é utilizado ainda hoje. Basicamente, o processo é realizado queimando diversas formas de matéria prima (hidrocarbonetos) em grandes recipientes abertos e rasos de 0,5 a 2 m de diâmetro e 16 cm de altura com suprimento de ar restrito. A fumaça gerada é então direcionada para filtros onde o negro de fumo é separado. As características dos negros de fumo produzidos são controladas pelo tamanho do recipiente onde ocorre a queima e a quantidade de ar fornecido na combustão. O diâmetro médio das partículas produzidas nesse método é de 65 nm com uma área superficial de 22 m² g⁻¹ e número DBP 130 mL 100g⁻¹. Este método tem uma produção relativamente pequena, ocorrendo apenas na Europa. Sua principal aplicação é em tintas e na indústria da borracha (WANG et al., 2003).

Outra forma de produzir negro de fumo é utilizando o acetileno como matéria prima, com teor de carbono próximo dos 92% este método é mais utilizado para produção de negros de fumos especiais com uma pureza entorno de 99,7%. O processo consiste na decomposição térmica do acetileno a pressão atmosférica e em temperatura de 800-1000°C, o material formado é então resfriado. O acetileno é um hidrocarboneto bastante energético, com isto a reação é bastante exotérmica e

necessita um monitoramento constante para que a reação aconteça de forma controlada. O tempo de residência comparativamente longo, o hidrocarboneto homogêneo utilizado como matéria-prima, e o calor considerável gerado pela reação produz negros de fumo muito puros que apresentam maior grau de cristalização do que os negros de fumos obtidos pelos outros métodos, com área superficial de $65 \text{ m}^2/\text{g}$ e um diâmetro médio das partículas de 40 nm . Estas propriedades o tornam bom de ser aplicado como aditivo em baterias de células secas, plásticos eletricamente condutores, na produção de borrachas, devido a sua baixa resistência elétrica e alta capacidade, além da boa condutividade térmica característica dos negros de fumo (WANG et al., 2003; JEBUR, 2018).

Do início da Primeira Guerra Mundial até a Segunda Guerra Mundial, o método conhecido como canal negro foi responsável pela produção da maior parte do negro de fumo utilizado globalmente em aplicações de borracha e pigmentação. O declínio do canal negro ocorreu devido a questões ambientais, custos, poluição causada pela fumaça e ao rápido avanço dos processos de forno a óleo, que se mostraram equivalentes ou até superiores aos produtos de canal negro, especialmente para a produção de pneus de borracha sintética. O nome "canal negro" deriva dos canais de aço utilizados para coletar o negro de fumo depositado pelas pequenas chamas de gás natural que passavam por eles. Atualmente, além do gás natural, são utilizadas frações de alcatrão como matéria-prima. Nas instalações modernas, os canais foram substituídos por rolos refrigerados a água. O negro de fumo é raspado desses rolos, e os gases de exaustão resultantes são direcionados para uma caixa de aço, onde passam por filtros de mangas para coletar o negro de fumo adicional. Os gases purificados são liberados na atmosfera. Os óleos utilizados nesse processo precisam ser vaporizados e transportados para uma grande quantidade de queimadores menores por meio de um gás combustível. O rendimento do negro de fumo para a produção de borracha é de aproximadamente 60%, enquanto para pigmentos de alta qualidade varia entre 10% e 30% (WANG, et al, 2003; JEBUR, 2018).

O negro de fumo obtido por este método possui um diâmetro médio de partículas de 10 a 30 nm e uma área superficial cerca de $100 \text{ m}^2/\text{g}$. Os negros de fumo com tamanho de partículas menores (10 nm) são destinados para pigmentação e os

maiores, cerca de 30nm, é usado na fabricação de borracha (WANG, et al., 2003; JEBUR, 2018).

Como o negro de fumo é material bastante utilizado e sua produção envolve a queima de hidrocarbonetos os impactos ambientais são inevitáveis, porém pode ser mitigado. Uma das formas de mitigação é reciclagem de produtos que contém negro de fumo em sua estrutura, como borrachas, principalmente de pneus. No processo em questão, os pneus geralmente são pirolisados na ausência de oxigênio em sistemas com um forno rotativo de queima indireta. Os óleos e a borracha obtidos são convertidos em hidrocarbonetos, coletados e vendidos como combustíveis ou matérias-primas petroquímicas. O negro de fumo obtido a partir da reciclagem não possui uma qualidade alta, sendo empregado em usos com baixa exigência, como playgrounds e tapetes (WANG et al., 2003; JEBUR, 2018).

Os gases resultantes dos processos de fabricação descritos acima, compostos em sua maioria por hidrogênio (90%), transportam o negro de fumo para uma torre de resfriamento, onde jatos de água são utilizados para reduzir sua temperatura antes de entrar em um filtro de mangas. Esses gases são resfriados e desumidificados em um sistema de lavagem com água, para serem posteriormente utilizados como combustível no ciclo de aquecimento. O negro de fumo coletado nos filtros passa por um separador magnético, sendo em seguida peneirado e moído utilizando moinhos de mar telo (WANG et al., 2003).

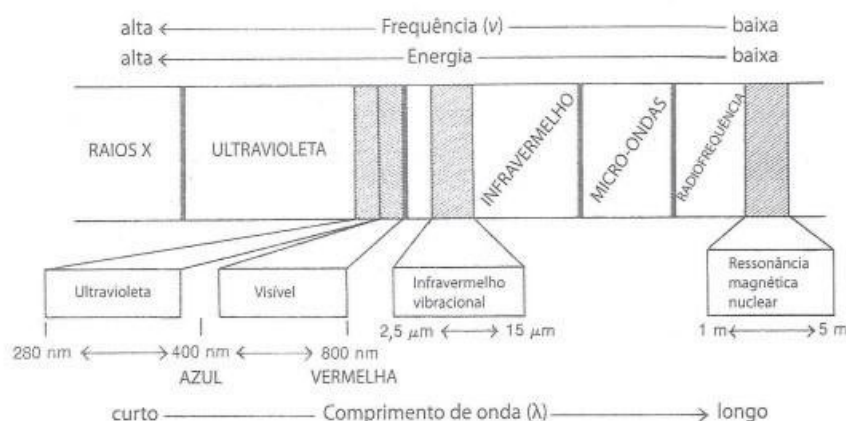
1.4 Espectroscopia de Uv/Vis

A espectroscopia de UV/Vis é uma técnica analítica amplamente utilizada para estudar a interação da luz ultravioleta (UV) e visível (Vis) com a matéria. Essa técnica permite obter informações valiosas sobre a estrutura molecular, concentração de substâncias, reações químicas e outras propriedades. (SKOOG et al., 2015)

O espectro eletromagnético abrange uma ampla faixa de energia, desde as ondas de rádio de baixa energia até os raios gama de alta energia. A faixa UV/Vis está localizada entre os espectros ultravioleta e visível e engloba comprimentos de onda de aproximadamente 190 a 800 nm como mostra a Figura (6). A energia da radiação eletromagnética nessa região é suficiente para excitar elétrons de valência em

moléculas, o que torna essa técnica particularmente útil na análise de compostos orgânicos e inorgânicos, sendo mais comum o uso em molecular inorgânicas, uma vez que boa parte dos compostos orgânicos e seus grupos funcionais são transparentes nestes comprimentos de onda (PAVIA, et al,2015).

Figura 6. Representação do espectro eletromagnético.



FONTE: PAVIA, et al,2015.

Na espectroscopia UV/Vis, uma fonte de radiação neste comprimento de onda é direcionada para a amostra e a radiação pode ser transmitida, refletida ou absorvida. O instrumento mais comumente utilizado para essa análise é o espectrofotômetro UV/Vis, que consiste em uma fonte de radiação (lâmpadas de deutério e tungstênio), um sistema óptico(monocromador) e um detector (SKOOG et al., 2015).

De modo geral um espectrofotômetro direciona um feixe de radiação eletromagnética a uma cubeta, onde a intensidade da radiação incidente é conhecida (I_0), e a intensidade da radiação emergente (I_t) é medida pelo detector. A razão entre essas duas informações é chamada de transmitância, e é representada pela equação (1).

$$T = I_t/I_0 \quad (1)$$

A absorbância está relacionada com a transmitância de forma logarítmica como mostra equação (2). Em condições específicas onde a amostra está bem diluída podemos utilizar a lei de Beer-Lambert, expressa empiricamente pela equação (3) (PAVIA, et al, 2015).

$$A = -\log T \quad (2)$$

$$A = \epsilon bc \quad (3)$$

“ ϵ ” é absortividade molar característica de cada substância dada em $L \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, b é comprimento da cela de amostra (cubeta) em centímetros e “ c ” é concentração molar da amostra mol L^{-1} (PAVIA, et al, 2020).

O fenômeno óptico conhecido como refletância difusa é comumente usado em na espectroscopia de UV-visível, infravermelho próximo (NIR) e infravermelho médio (às vezes chamado DRIFT ou DRIFTS) para obter informações espectroscópicas moleculares (BLITZ,1998).

Geralmente é usado para obter espectros de amostras solidas em forma de pós de amostra. Um espectro de refletância é obtido pela coleção e análise da radiação eletromagnética refletida na superfície em função do comprimento de onda. Podem ocorrer dois tipos diferentes de reflexão: regular ou reflexão especular geralmente associada à reflexão de superfícies lisas e polidas das superfícies como espelhos e reflexão difusa associada à reflexão das chamadas superfícies foscas ou opacas com textura de pó. Técnicas como espectroscopia de refletância externa e refletância interna total usam o fenômeno de reflexão especular para obter informações espectroscópicas (BLITZ,1998).

Na espectroscopia de refletância difusa a radiação eletromagnética refletida de superfícies foscas é coletada e analisada. Caso a amostra a ser analisada não seja brilhante, e por alguma razão não é passível de espectroscopia de transmissão convencional, a espectroscopia de reflectância difusa é uma alternativa lógica (BLITZ,1998).

1.5 Espectroscopia de infravermelho

A espectroscopia na região do Infravermelho, amplamente conhecida como espectroscopia IV, abrange uma ampla gama de aplicações, desde a análise de moléculas pequenas até sistemas complexos, como células e tecidos (BERTHOMIEU; HIENERWADEL, 2009). Essa técnica vibracional passou por vários avanços

significativos devido à disponibilidade generalizada de espectrômetros de infravermelho em laboratórios de pesquisa e à sua versatilidade em lidar com diferentes tipos de amostras, como sólidos amorfos ou cristalinos, soluções aquosas, solventes orgânicos, filmes, pastilhas de KBr e membranas (MANTSCH e CHAPMAN, 1995; FORATO et. al., 1998; COLNAGO, 1991).

A espectroscopia IV é baseada na interação da radiação com a matéria, em que ocorre o acoplamento entre o campo elétrico oscilante da vibração molecular e o campo da radiação incidente. Essa técnica aproveita a faixa de radiação infravermelha no espectro eletromagnético, que está localizada entre o espectro visível e as microondas, sendo a faixa de maior interesse situada entre 2,5 μm e 25 μm (4000 a 400 cm^{-1} respectivamente) (MANTSCH e CHAPMAN, 1995; FORATO et. al., 1998a; COLNAGO, 1991).

Para que uma molécula exiba absorção no infravermelho, suas vibrações moleculares devem resultar em uma alteração no momento dipolar. As vibrações moleculares podem ser classificadas como estiramentos, que envolvem a alteração da distância internuclear entre os átomos envolvidos, ou deformações angulares, que podem incluir a variação do ângulo de ligação entre um grupo de átomos ou o movimento desse grupo em relação ao restante da molécula. O número de modos vibracionais em uma molécula é determinado pelos seus graus de liberdade vibracionais. Por exemplo, uma molécula não linear com n átomos possui $3n-6$ graus de liberdade vibracional, enquanto moléculas lineares apresentam $3n-5$ graus de liberdade vibracional (SILVERSTEIN, et al., 2006).

Numa investigação envolvendo espectroscopia IV, uma molécula absorve apenas frequências (energias) selecionadas da radiação do infravermelho. A absorção de radiação no infravermelho corresponde a alterações de energia da ordem de 8 a 40 kJ/mol. No processo de absorção, são absorvidas as frequências de radiação no infravermelho que equivalem às frequências vibracionais naturais da molécula em questão, a energia absorvida serve para aumentar a amplitude dos movimentos vibracionais das ligações na molécula (PAVIA, et al., 2015).

Existem 2 tipos de instrumentos para obtenção de espectros de infravermelho, são: espectrofotômetros dispersivos e de transformada de Fourier. Ambos fornecem

espectros na mesma região dos 4000 a 400 cm^{-1} . A principal diferença entre os 2 tipos está na velocidade em que os dados são gerados, onde os espectrofotômetros de infravermelho com transformada de Fourier são muito mais rápidos que os dispersivos. No infravermelho dispersivo o equipamento é constituído por uma fonte de radiação, um sistema de espelhos, um monocromador, rede de difração e o detector. Os sistemas de espelhos geram 2 feixes idênticos de radiação, a amostra é submetida a um deles e o outro é usado como referência. Os feixes são direcionados então para o monocromador que separa os comprimentos de onda. A rede de difração varia o comprimento de onda da radiação. O detector sente a razão entre as intensidades dos dois feixes, assim o detector determina quais comprimentos de onda foram absorvidos e quais não afetaram a amostra, com estas informações o espectro é gerado (PAVIA, et al., 2015).

Os espectrofotômetros com transformada de Fourier operam com princípio diferente. Este tipo possui um sistema mais simplificado constituído de fonte de radiação, espelho fixo e móvel, detector e o computador, onde será realizado o tratamento dos dados. Neste método um feixe é mantido fixo e o outro se movimenta. O feixe móvel varia a distância percorrida entre os dois feixes, assim, obtém-se uma sequência de interferências construtivas e destrutivas. Esta variação na intensidade da radiação recebida pelo detector é chamada de interferograma. O interferograma é essencialmente um gráfico de intensidade por tempo. Uma operação matemática conhecida como transformada de Fourier converte esta informação, que está no domínio do tempo, em uma mais familiar no domínio da frequência. O fato deste tipo de espectrômetro não possuir um monocromador é determinante para rapidez da técnica (SILVERSTEIN, et al., 2006; PAVIA, et al., 2015).

Ambos os instrumentos de infravermelho geram dados de transmitância, os quais são colocados em um gráfico em função do comprimento de onda. A transmitância é registrada como com transmitância percentual (%T). O espectro de infravermelho de transmitância é interpretado de cima para baixo, sendo os picos de maior intensidade os que absorvem a maior parte da radiação, logo, pouca radiação é transmitida (PAVIA, et al., 2015).

Ambos os instrumentos de infravermelho geram dados de transmitância são colocados em um gráfico em função do comprimento de onda. A transmitância é

registrada como com transmitância percentual (%T). O detector registra a razão entre a intensidade do feixe de referência e o feixe que passou pela amostra. O espectro de infravermelho de transmitância é interpretado de cima para baixo, sendo os picos de maior intensidade os que absorvem a maior parte da radiação, logo, pouca radiação é transmitida. Os espectros de infravermelho podem ser representados com absorbância, convertendo os dados de transmitância através da equação (2). Os espectros de absorbância são interpretados de baixo para cima (PAVIA, et al., 2015).

Como cada tipo de ligação tem sua própria frequência natural de vibração, e como dois tipos idênticos de ligações em dois diferentes compostos estão em dois ambientes levemente diferentes, os padrões de absorção no infravermelho, ou espectro infravermelho, em duas moléculas de estruturas diferentes nunca são exatamente idênticos. Apesar das frequências absorvidas nos dois casos poderem ser iguais, jamais os espectros infravermelhos (os padrões de absorção) de duas moléculas diferentes serão idênticos. Assim, o espectro infravermelho pode servir para moléculas da mesma forma que impressões digitais servem para seres humanos (PAVIA, et al., 2015).

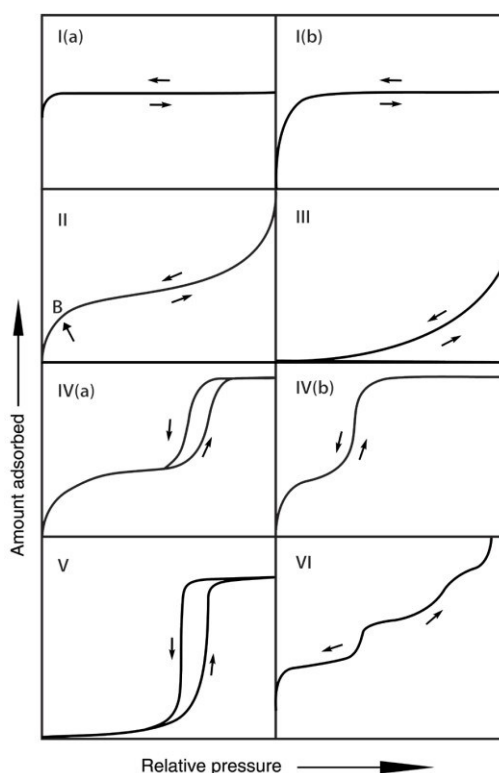
1.6. Análise adsorção e dessorção de gás nitrogênio

A adsorção de nitrogênio na temperatura de ebulição (77 K) é a técnica mais utilizada para a determinação da área superficial de adsorventes, catalisadores e outros materiais sólidos. É também aplicado, no caso de materiais porosos, para determinar a distribuição de tamanho de poro e o valor médio do tamanho de poro. (LEOFANTI, et al., 1998; LOWELL; SHIELDS, 1984).

O ponto de partida é a determinação experimental das isotermas de adsorção e dessorção, ou seja, as curvas de massa ou volume de nitrogênio adsorvido em função da pressão relativa do gás (P/P_0) a uma dada temperatura (no caso do N_2 , a temperatura é 77 K). A forma destas isotermas depende da textura do material sólido. De acordo com a classificação da IUPAC, podem ser distinguidos seis tipos de isotermas, as quais estão representadas na Figura 7 (LEOFANTI, et al., 1998; THOMMES, et al., 2015).

As isotermas reversíveis do tipo I são dadas por sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas. Elas são côncavas em relação ao eixo P/P_0 (pressão relativa) e a quantidade adsorvida se aproxima de um valor limite. Essa adsorção limitante é governada pelo volume de microporos acessível. Uma adsorção íngreme em muito baixo P/P_0 é devido a interações adsorventes-adsorbato reforçadas em microporos estreitos, resultando em preenchimento de microporos em P/P_0 muito baixo. Para adsorção de nitrogênio a 77 K, Isotermas do tipo I (a) são dadas por materiais microporosos tendo principalmente microporos estreitos (de largura $< 1\text{ nm}$). As isotermas do tipo I(b) são encontradas em materiais com distribuições de tamanho de poros em uma faixa mais ampla incluindo microporos mais largos e possivelmente mesoporos estreitos (de largura $< 2,5\text{ nm}$) (THOMMES et al., 2015).

Figura 7. Classificação das isotermas de fisissorção.



FONTE: (THOMMES et al., 2015).

Em uma isotérmica do tipo III, não há ponto B e, portanto, nenhuma formação de monocamada identificável; as interações adsorvente-adsorbato agora são relativamente fracas e as moléculas adsorvidas estão agrupadas em torno dos locais mais favoráveis na superfície de um sólido não poroso ou macroporoso. Em contraste

com um Tipo II isotérmica, a quantidade adsorvida permanece finita na pressão de saturação (isto é, em $P/P_0 = 1$) (THOMMES et al., 2015).

As isotermas do tipo IV são dadas por adsorventes mesoporosos. O comportamento de adsorção em mesoporos é determinado pelas interações adsorvente-adsorbato e também pelas interações entre as moléculas no estado condensado. Nesse caso, a adsorção monocamada-multicamada inicial nas paredes do mesoporo, que segue o mesmo caminho que a parte correspondente de uma isoterma do tipo II, é seguida por condensação de poro (ou capilar). Uma característica típica das isotermas do tipo IV é um patamar de saturação final, de comprimento variável (por vezes reduzido a um mero ponto de inflexão) (THOMMES et al., 2015).

No caso de uma isoterma do tipo IVa, a condensação capilar é acompanhada por histerese. Isto ocorre quando a largura dos poros excede uma certa largura crítica, que depende do sistema de adsorção e da temperatura. Em adsorventes com mesoporos de menor largura, observam-se isotermas tipo IVb completamente reversíveis. Em princípio, as isotermas do tipo IVb também são dadas por mesoporos cônicos e cilíndricos que são fechados na extremidade cônica (THOMMES et al, 2015).

Na faixa P/P_0 baixa, a forma da isoterma do tipo V é muito semelhante à do tipo III e isso pode ser atribuído a interações adsorvente-adsorbato relativamente fracas. Em P/P_0 mais alto, o agrupamento molecular é seguido por preenchimento de poros. Isotermas tipo V são observadas para adsorção de água em microporos hidrofóbicos e adsorventes mesoporosos (THOMMES et al, 2015).

A isoterma reversível do tipo VI é representativa da adsorção camada por camada em uma superfície não porosa altamente uniforme. A altura do degrau agora representa a capacidade de cada camada adsorvida, enquanto a nitidez do degrau depende do sistema e da temperatura. Entre os melhores exemplos das isotermas do Tipo VI são aquelas obtidas com argônio ou criptônio a baixa temperatura sobre negros de fumo grafitizados (THOMMES et al, 2015).

A teoria mais comumente utilizada para a determinação da área, a partir das isotermas de adsorção e dessorção, é a proposta por Brunauer, Emmet e Teller (BET). Esta teoria permite a determinação da massa (W_m) de monocamada do adsorbato a

partir da isoterma de adsorção e, então, o cálculo da área superficial de sólidos (A_s) pela equação (LEOFANTI et al., 1998; LOWELL; SHIELDS, 1984):

$$A_s = (W_m/28,0 \text{ g mol}^{-1}) N_a \sigma \quad (4)$$

Na equação (4), N_a é o número de Avogadro e σ é área coberta por uma molécula de nitrogênio (o valor geralmente aceito é $0,162 \text{ nm}^2$). W_m pode ser estimado pelos parâmetros da equação BET, supondo que: (a) o calor de adsorção da primeira camada é constante; (b) a interação lateral das moléculas adsorvidas é desprezível; (c) as moléculas adsorvidas podem agir como nova superfície de adsorção e o processo pode repetir por si mesmo; (d) o calor de adsorção de todas as monocamadas, exceto a primeira, é igual ao calor de condensação (LEOFANTI et al, 1998; LOWELL; SHIELDS, 1984).

De acordo com a teoria BET, a massa adsorvida (W) depende da pressão relativa (P/P_0), W_m , um parâmetro “c” relacionado aos calores de adsorção e liquefação, um parâmetro “n” formalmente relacionado com o número médio de camadas que podem ser formadas na superfície do sólido. A equação BET (com os três parâmetros W_m , c e n) tem a forma (LOWELL; SHIELDS, 1984):

$$\frac{1}{W[(P_0/P) - 1]} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C - 1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (5)$$

A determinação de áreas superficiais a partir da teoria BET é um processo de aplicação direta da equação (5). Um gráfico de $1/[W(P_0/P) - 1]$ versus P/P_0 , conforme mostrado na Figura 8, produzirá uma linha reta geralmente no intervalo $0,05 \leq P/P_0 \leq 0,35$. A partir dos coeficientes linear e angular desta reta, o valor de W_m é obtido e, então, pode calcular-se a área superficial do material sólido com a equação 4 (LOWELL; SHIELDS, 1984).

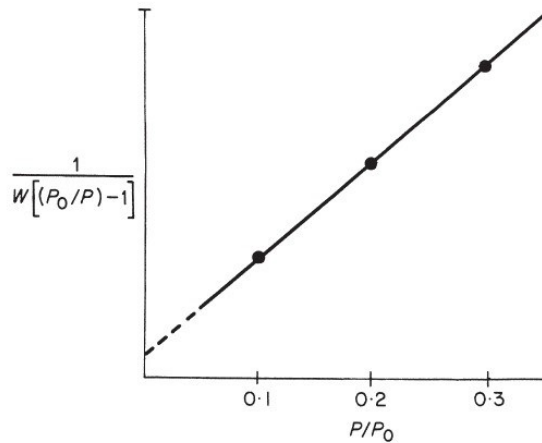
Entre os diversos métodos para estimar a distribuição do tamanho dos poros, um método comumente utilizado é o baseado na teoria BJH. Esta teoria implementa duas hipóteses fundamentais: primeiro, a forma do poro é cilíndrica e, segundo a quantidade adsorvida resulta tanto da adsorção física nas paredes dos poros quanto da condensação capilar em mesoporos. Portanto, a teoria BJH considera o raio do

poro como a soma da espessura da multicamada (t) e do raio do menisco obtido a partir da equação de Kelvin (LOWELL; SHIELDS, 1984; BARDESTANI et al., 2019):

$$\ln \frac{P}{P_0} = - \frac{2\gamma \bar{V}}{rRT} \cos \theta \quad (6)$$

onde P é a pressão de vapor de equilíbrio do líquido contido em um poro estreito de raio r e P_0 é a pressão de equilíbrio do mesmo líquido exibindo uma superfície plana. Os termos γ e $\bar{V}$ são a tensão superficial e volume molar do líquido, respectivamente. θ é o ângulo de contato com o qual o líquido encontra a parede do poro.

Figura 8. Gráfico típico de BET.



FONTE: (LOWELL; SHIELDS, 1984)

A teoria BJH calcula a mudança na espessura do filme adsorvido a partir da diminuição de pressão relativa no ramo de dessorção. Cada decremento é considerado como resultado da evacuação dos maiores poros do condensado capilar, bem como uma redução na espessura da camada fisicamente adsorvida. Esta teoria produz uma equação particular que correlaciona o volume de poros e raio, que é resolvido por iteração numérica.

Por fim, a partir da equação de Kelvin é possível obter uma expressão para calcular o tamanho médio de poro de um material poroso, dado por:

$$\frac{V_p}{S_{\text{BET}}} = \frac{\bar{r}_p}{2} \quad (7)$$

Na equação (7), V_p é o volume de poros, S_{BET} é área superficial e $\bar{r}_p$ é o raio médio do poro.

2 Objetivo

Caracterizar físico-quimicamente duas amostras de negro de fumo comerciais utilizadas no estudo de placas negativas de baterias de chumbo ácido, visando identificar diferenças estruturais por meio de análises por espectroscopia no infravermelho, por espectroscopia no UV-vis e por isothermas de adsorção de nitrogênio.

3 Procedimento experimental

3.1 Materiais.

Foram duas amostras de negro de fumo utilizadas. Uma das amostras é um negro de fumo comercial utilizado como pigmento, sendo produzido por processo de reciclagem (pirólise de pneus e outros materiais recicláveis descartados, contendo negro de fumo). A empresa responsável pela produção é a Delta Bravo (Porto Alegre – RS). Sobre a outra amostra, não foi possível determinar a origem. Ambos os tipos de negro de fumo são utilizados na pesquisa desenvolvida no LAMEP sobre placas negativas de baterias chumbo-ácido.

A amostra de negro de fumo da Delta Bravo será denominada por amostra A. A amostra de negro de fumo de origem desconhecida será a amostra B.

3.2 Análise no espectrofotômetro Uv/vis.

A obtenção do espectro de Uv/Vis foi realizada utilizando um espectrofotômetro Cary 5000 Uv/vis NIR, da empresa Agilent. Por se tratar de amostras sólidas, foi necessário o uso do acessório de refletância difusa. Uma pequena quantidade da amostra é colocada no acessório, e prensado, formando um disco fino. O acessório é então colocado no espectrofotômetro para análise. A faixa utilizada na varredura foi de 190 a 1000 nm.

3.3. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.

O equipamento utilizado para amostra um espectroscópio Cary 630 de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier, da marca Agilent., empregando um acessório de refletância total atenuada (ATR, attenuated total reflectance). A análise foi realizada fazendo-se 128 varreduras, tanto do background como da amostra. A varredura espectral foi de 4000 a 650 cm^{-1} , com uma resolução de 2 cm^{-1} . Cerca de 5 mg de amostra foi colocada sobre o cristal para realização da

análise. A cada análise, o cristal foi limpo com álcool isopropílico e algodão, para evitar interferências nos resultados.

3.4 isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio.

As propriedades morfológicas das amostras foram avaliadas por isotermas de adsorção e nitrogênio a $-195,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, usando um instrumento de fisissorção automático ASAP2020 Plus (Micromeritics, Norcross, GA, EUA) na faixa de pressões relativas (P/P_0) de 0 a 0,995. Antes das medidas, todas as amostras foram submetidas a pré-tratamento a 70°C por 24 horas para eliminação de substâncias voláteis, até obtenção de vácuo de $10\text{ }\mu\text{m Torr}$ no frasco porta-amostra. A área superficial específica (S_{BET}) foi determinada pelo método BET (Brunauer-Emmett- Halenda) usando dados de adsorção na faixa P/P_0 de 0,05 a 0,30. O diâmetro médio dos poros (d_p) foi calculado pelo método BJH (Barrett-Joyner- Halenda) ($d_p = 4V_p / S_{\text{BET}}$, onde V_p é o volume total de poros). O volume total de poros foi calculado pela conversão da quantidade de gás N_2 adsorvido a P/P_0 de 0,995 para o volume de adsorbato líquido.

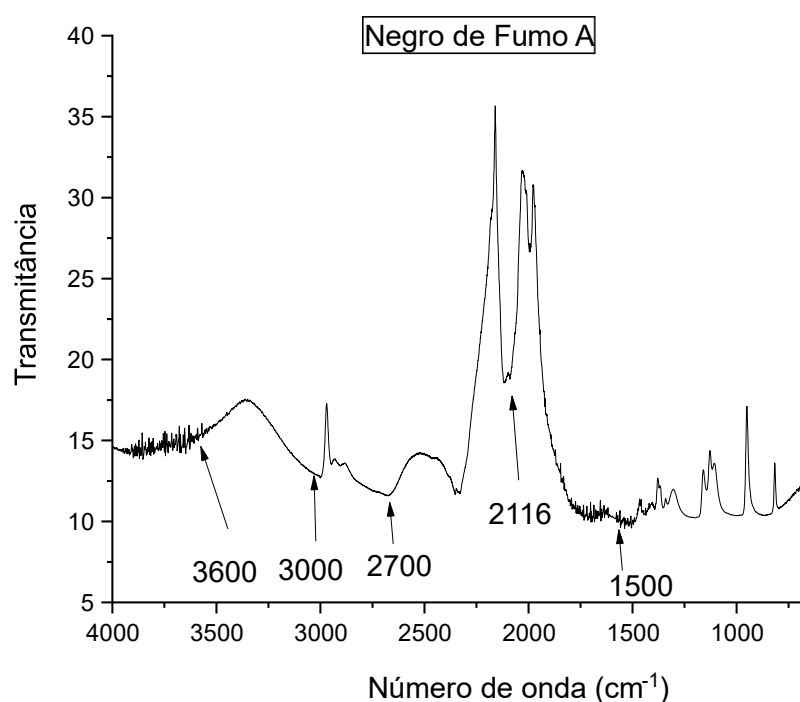
4 Resultado e discussão

4.1 Espectroscopia de infravermelho.

Nas Figuras 9 e 10, estão representados os espectros de infravermelho das amostras de negro de fumo A e B, respectivamente.

Na Figura 9, observa-se que, em aproximadamente em 1500 cm^{-1} , há uma pequena banda de absorção, comum em amostras de negro de fumo. Ela corresponde à deformação axial das ligações π dos anéis aromáticos característicos do composto. Em 3000 cm^{-1} há uma banda que está associada à deformação axial da ligação C—H dos anéis aromáticos. Pôr fim a banda larga nas proximidades de 3600 cm^{-1} pode ser atribuída a de formação axial do grupo hidroxila de fenóis (SILVERSTEIN, et al ,2006).

Figura 9. Espectro de infravermelho para amostra de negro de fumo A.



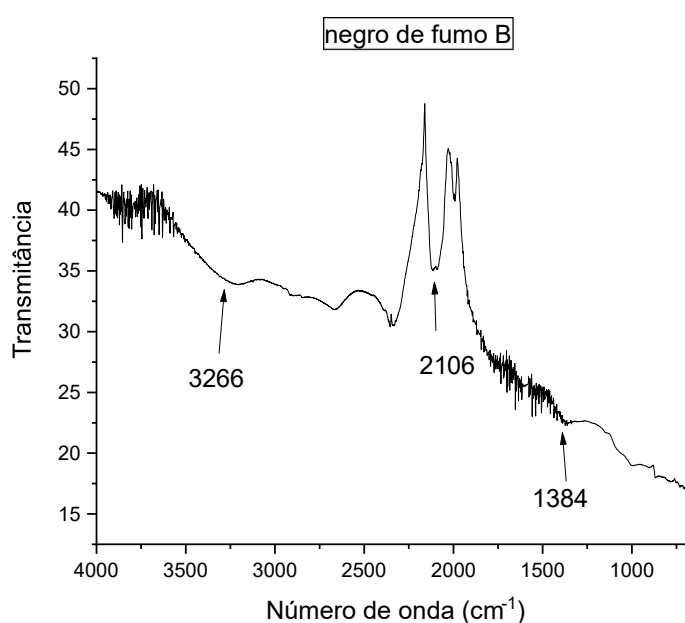
FONTE: Autor.

Em amostras de negro de fumo comuns (produzidas pelo método de fornalha a óleo, com cerca de 95% da produção) são esperadas bandas de absorção principalmente relacionadas a grupos funcionais contendo oxigênio. Estes grupos são: ácidos carboxílicos (1725 cm^{-1}), quinonas (1675 cm^{-1}), fenóis ($1200\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$), lactonas ($1775, 1250\text{ cm}^{-1}$), aldeídos (1700 cm^{-1}), éteres arílicos (1260 cm^{-1}) e anidridos

cíclicos ($1775, 1740\text{ cm}^{-1}$). O esqueleto carbônico do negro de fumo é esperado em número de ondas em torno $1500\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ (W. M. PREST, JR; R. A. MOSHER, 1982). Destes grupos funcionais, os únicos observados no espectro da amostra A, são as bandas relativas aos fenóis e do esqueleto carbônico.

O fato da ausência de bandas referentes a grupos funcionais contendo oxigênio na amostra A, deve-se a informação de que o negro de fumo A foi produzido utilizando-se o processo de reciclagem. Na reciclagem a matéria prima usada é submetida a pirolise, isto é, decomposição térmica com ausência de oxigênio (SUGATRI.R. I, et al, 2017).

Figura 10. Espectro de infravermelho para amostra de negro de fumo B.



FONTE: Autor.

No espectro da Figura 10, relativo à amostra B, as bandas de absorção observadas são parecidas com aquelas do espectro da Figura 9. Pode identificar-se uma banda por volta dos 3266 cm^{-1} , característica da deformação axial da ligação O—H. Em 1384 cm^{-1} , há uma banda que pode ser atribuída a deformações axiais de ligações S=O, de moléculas de SO_2 resultantes do processo de fabricação do negro de fumo (SILVERSTEIN, et al, 2006; SUGATRI.R. I, et al, 2017). Outra interpretação para esta banda de absorção é a deformação formação axial de ligações C—H do anel aromático (SUGATRI.R. I, et al, 2017).

Na região próxima dos 1500 cm^{-1} , onde esperava-se encontrar a banda característica do esqueleto carbônico do negro de fumo, há bastante ruído, dificultando a interpretação. Pela ausência de grupos com presença de oxigênio, pode-se determinar que o negro de fumo B foi produzido utilizando-se um processo de pirólise, ou seja, o processo de negro de fumo termal ou acetileno negro ou o processo de reciclagem (BARBOSA,2021; SUGATRI.R. I, et al.,2017; W. M. PREST, JR; R. A. MOSHER,1982).

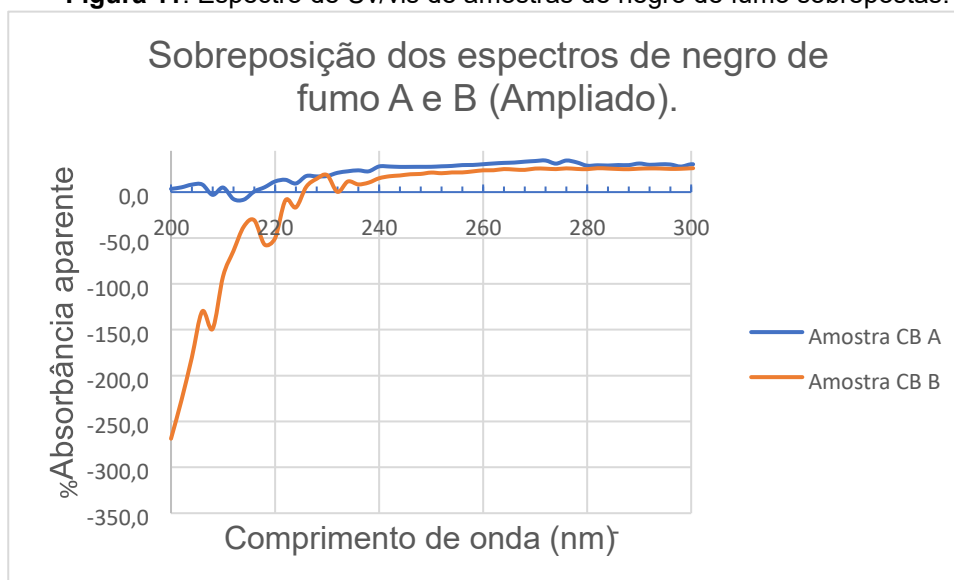
4.2 Espectroscopia de absorção molecular Uv/vis com refletância difusa.

A refletância é interpretada de maneira análoga à transmitância. Em função disto, pode se chegar por analogia a uma relação entre uma absorbância aparente e a refletância relativa (R_{∞}' , a razão entre a refletância da amostra e a refletância de um padrão). Esta relação é dada pela equação (8) (BLITZ,1998).

$$\dot{A} = (\log 1/R_{\infty}') \quad (8)$$

A absorção de radiação ultravioleta por materiais carbonosos é relacionada principalmente pelas transições eletrônicas entre os orbitais π e π^* antiligante. Estas transições aparecem na faixa entre 180 e 260 nm. A posição das bandas no espectro de Uv/vis derivado das transições π e π^* de materiais de carbono são extremamente sensíveis a muitos fatores, incluindo a estrutura eletrônica interna do sólido. A largura de banda do pico depende do estado de aglomeração das partículas (TAN, et al, 2010; SH., et al, 2009).

Figura 11. Espectro de Uv/vis de amostras de negro de fumo sobrepostas.



FONTE: Autor.

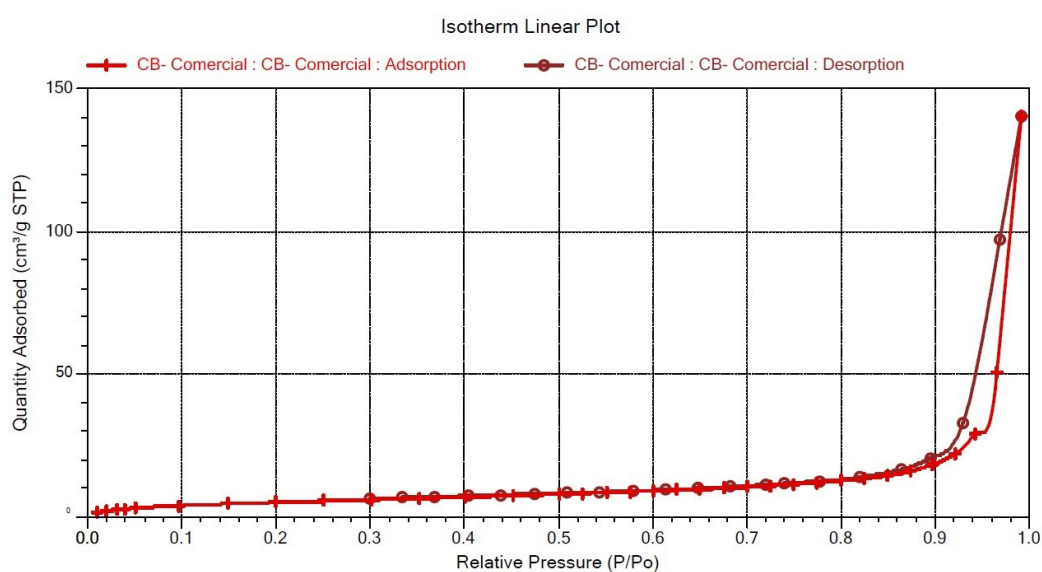
Na Figura 11, são apresentados os espectros de Uv-Visível das amostras de negro de fumo A (cor azul) e B (cor laranja). Observa-se que a absorbância aparente diminui conforme diminui o comprimento de onda nos dois casos, chegando a ter valores negativos. Este comportamento se deve às altas absorvidades das amostras

de negro de fumo ocorrendo reflexão de Fresnel, aumentando a refletância da amostra em relação à refletância do padrão. Além disto, outro fator importante é o tamanho das partículas. Partículas de tamanho menor podem contribuir também para o aumento da reflexão da radiação, portanto, aumentando a refletância da amostra. Esta seria razão da absorbância aparente da amostra B ser mais negativa do que aquela da amostra A, na região entre 200 e 240 nm. (BLITZ, 1998). Os picos negativos são observados nas regiões onde se esperavam as transições eletrônicas para o negro de fumo (na faixa de 180 a 260 nm) (PAVIA, et al., 2015; SH., et al., 2009; RABELO, 2021).

4.3 Análise de área superficial e porosidade

Na Figura 12, está representada a isoterma de adsorção/dessorção de gás nitrogênio da amostra A. É uma isoterma do tipo IVa, cujo comportamento está associado a sólidos mesoporosos. A histerese está associada à condensação capilar. (THOMMES et al., 2015)

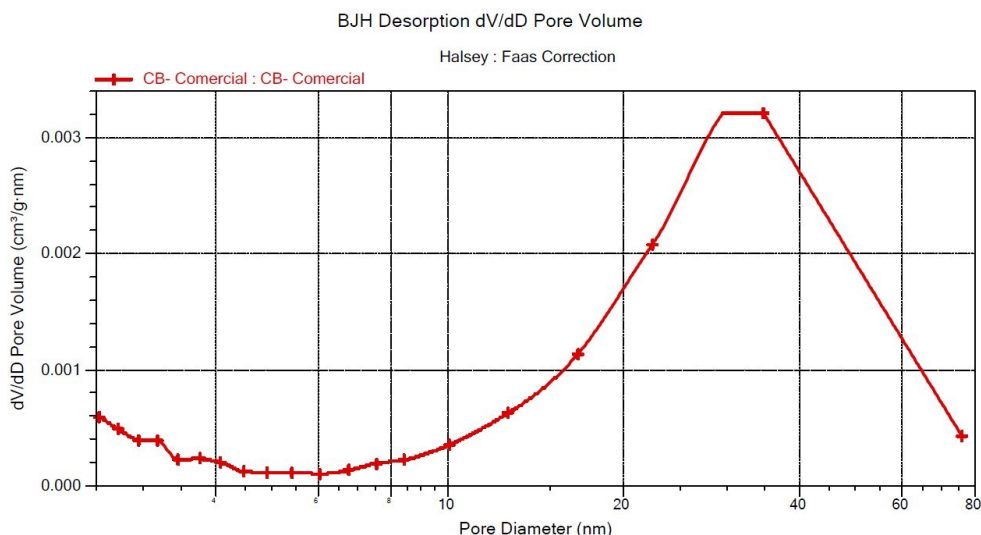
Figura 12. Isotherma de adsorção/dessorção da amostra de negro de fumo A.



FONTE: Autor.

A distribuição de tamanho de poros (baseada na aplicação da teoria BJH aplicada a curva de dessorção) para a amostra A, representada na Figura 13, parece confirmar que as partículas desta amostra de negro de fumo são mesoporosas.

Figura 13. Curva de distribuição de tamanhos de poros baseada na teoria BJH, apar amostra A.



Na Figura 13, observa-se um ponto de máximo na região de diâmetro de poro entre 30 e 35 nm, sendo que a maior parte dos poros teriam diâmetro entre 15 e 60 nm. Os mesoporos, segundo a classificação da IUPAC, são poros com diâmetro entre 2 e 50 nm (THOMMES et al., 2015). O diâmetro médio de poro, obtido a partir da equação de Kelvin aplicada à curva de dessorção (LOWELL et al, 1984), é 38,4 nm (Tabela 1), outra informação que reforça a ideia de que as partículas da amostra são mesoporosas. Outro resultado que corrobora com esta ideia é a área superficial BET, cujo valor é $19,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Tabela 1), a qual é relativamente baixa em relação a valores comumente encontrados para partículas de negro de fumo, uma vez que a área superficial de negros de fumo varia de 25 a $1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (WANG, et al 2003; PFAF, 2021, BARBOSA,2021).

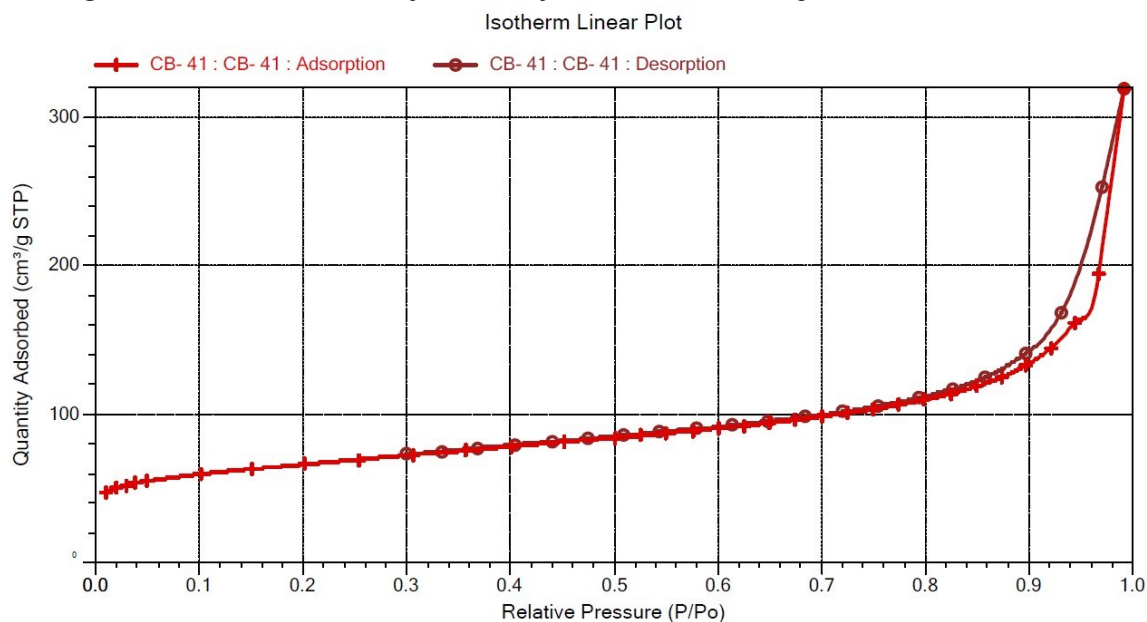
Tendo em conta a discussão acima, as características morfológicas descritas apontam para que as partículas do negro de fumo da amostra A teriam uma estrutura alta (WANG, 2003; PFAF, 2021).

Tabela 1. Área superficial BET, Volume total de poro e diâmetro médio de poro das amostras de negro de fumo A e B.

Amostra de negro de fumo	Área superficial BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Volume total de poro ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Diâmetro médio de poro (nm)
A	19,6	0,209	38,4
B	215	0,483	8,33

Para a amostra de negro de fumo B, a isoterma de adsorção/dessorção está representada na Figura 14. A isoterma observada é do tipo IV_a, na qual o comportamento está associado a mesoporos. A curva apresenta uma histerese ligada a condensação capilar (THOMMES et al., 2015).

Figura 14. Isotherma de adsorção/dessorção da amostra de negro de fumo B.

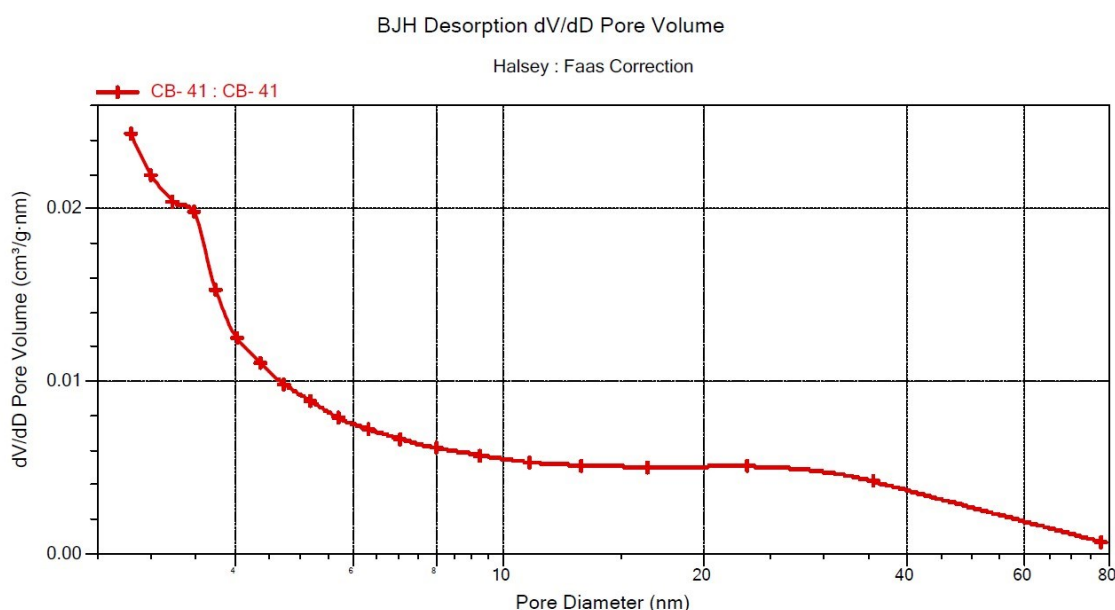


FONTE: Autor.

De maneira análoga a amostra A, a distribuição de tamanho de poros da amostra B também é baseada na aplicação da teoria BJH aplicada à curva de

dessorção. Porém distintamente da amostra A, a curva da Figura 15 não apresenta um ponto de máximo. A maior parte dos poros tem tamanho entre 2 e 25 nm. O valor médio de diâmetro de poro é 8,33 nm (Tabela 1). Todas estas informações levam à conclusão de que as partículas da amostra B são mesoporosas, porém com mesoporos menores do que aqueles da amostra A (THOMMES, 2015).

Figura 15. Curva de distribuição de tamanhos de poros baseada na teoria BJH, para amostra B.



FONTE: Autor.

A área superficial BET, cujo valor é $215 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Tabela 1), possuindo um valor intermediário para negros de fumo. Isto significa que as partículas de negro de fumo da amostra B têm tamanho médio menor do que as partículas da amostra A (WANG, 2003; PFAF, 2021).

O conjunto das informações sobre a morfologia da amostra de negro de fumo B levam à conclusão de que suas partículas são de baixa estrutura. (WANG, 2003; PFAF, 2021).

O volume total de poros entre as amostras de negro de fumo A e B são bem distintos. O volume total de poros da amostra B sendo maior que o da amostra A corrobora a conclusão de que o negro de fumo B possui uma alta estrutura. A maior

porosidade implica uma área de contato maior, logo, maior área superficial (BARBOSA,2021)

5 Conclusão

As técnicas utilizadas não foram suficientes para realizar a caracterização do material. Com elas obtivemos uma breve apresentação de algumas características do negro de fumo.

Na análise de infravermelho, observaram-se fundamentalmente bandas características de fenóis. Desta forma, infere-se que as duas amostras de negro de fumo analisadas são resultantes de processos de pirólise.

Na análise de Uv-visível por refletância difusa, concluiu-se que esta técnica não é adequada para a análise de amostras de negro de fumo devido a sua alta absorvidade.

Nas medidas de adsorção de nitrogênio a 77 K, concluiu-se que as amostras de negro de fumo A e B são mesoporosas, porém, as partículas da amostra B possuem mesoporos de tamanho menor. Esta diferença entre a distribuição de tamanhos de poros é o que diferencia as amostras em negro de fumo de alta e baixa estrutura, característica que influencia na diferença entre as áreas superficiais.

6 Referências bibliográficas

BARBOSA, J.M. **Influência da incorporação de negro de fumo e carbonato de cálcio micro e nanoparticulado nas propriedades reológicas, colorimétricas e mecânicas de filmes de polietileno de baixa densidade**. 2021. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2021. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/16924>.

PATIENCE.G. S; KALIAGUINE.S. **Experimental methods in chemical engineering: specific surface area and pore size distribution measurements—BET, BJH, and DFT**. Department of Chemical Engineering, Laval University, Québec, Canada, 2019.

BERTHOMIEU, C.; HIENERWADEL, R. **Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy**. Photosynth. Res., [S. l.], v. 101, n. 2-3, p. 157-170, 2009.

BLITZ.P. J. **Diffuse Reflectance Spectroscopy**. In. Modern Techniques in Applied Molecular Spectroscopy. New York: John Wiley & Sons 1998.p.185-219.

FORATO, L. A.; BERNARDES FILHO, R.; COLNAGO, L. A. **Estudo de métodos de aumento de resolução de FTIR para análise de estruturas secundárias de proteínas**. Química Nova, São Paulo, v. 21, p. 136-141, 1998.

C. JAGER; Th. HENNING; R. SCHLOGL; O. SPILLECKE. **Spectral properties of carbon black**. Journal of Non-Crystalline Solids, Berlin, Germany, p. (161-179), June.1999.

JEBUR, SHADHA KHALID. **Carbon Black Production, analysing and characterization**. Thesis (Master of Science in Chemical Engineering)- Missouri University of Science and Technology. p.74.2018.

Kiminori. O; Miki Y; Yasuhiro. S; Hideyuki. A; Okiteru. F; Takayuki. A; Togo.Y. **Effect of benzene–acetylene compositions on carbon black configurations produced by benzene pyrolysis**. Chemical Engineering Journal, Japan, p (128-135), November, 2012.

Khizhnyak P. E; Chechetkin A. V; Glybin.A. P. **Thermal Conductivity of carbon black**. Plenum Publishing Corporation, 1980.

LOWELL.S; SHIELDS. J.E. **Powder Surface Area and Porosity**. Softcover reprint of the hardcover, 2nd edition, New York, 1984.

MANTSCH, H. H.; CHAPMAN, D. **Infrared Spectroscopy of Biomolecules**. New York: John Wiley & Sons, 1995.

MEDEIROS, N.C.F.L.; MEDEIROS, L.I.; SOUZA, A.A.T; Silva. G. F.B.L; BOSS. A. F. N; LABAT. G. A. A; BALDAN. M. R. **Caracterização eletromagnética do compósito de carvão de silício e negro de fumo em matriz polimérica**. Matéria (Rio de Janeiro), Revista Matéria, São Paula, SP, v. 26, p.(10), 2021.

MAZIERO, Rômulo; RUBIO, Juan Carlos Campos. **Uso de negro de fumo e fibras de eucalipto alcalinizadas em matriz de polipropileno reciclado**. In: XI Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental. 2020.

OKOYE, Chiemeka Onyeka et al. Manufacturing of carbon black from spent tyre pyrolysis oil—A literature review. **Journal of Cleaner Production**, v. 279, p. 123336, 2021.

Ono,Kiminori, et al. **Effect of benzene–acetylene compositions on carbon black configurations produced by benzene pyrolysis**. Chemical Engineering Journal,2012. p. (128-135).

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à espectroscopia**. Tradução da 5ª edição norte-americana. CENGAGE Learning, São Paulo, 2015.

PFAFF, G. **Anorganische Chemie, Technische Universität Darmstadt, Alarich-Weiß-Str. 12, Darmstadt, 64287 Germany**,

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação**

Espectrométrica de Compostos Orgânicos. 7. ed. [S. I.]: LTC, 2006.

SKOOG, A. G.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. 9a ed. São Paulo: Cengage Learning, 2015.

SH., M. S.; FARD, F. G.; KHATIBI, E.; SARPOOLAKY, H. **Dispersion and stability of carbon black nanoparticles, studied by ultraviolet-visible spectroscopy**. Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers. n. 40, p. 524-527, 2009.

TAN, Z.; CHIHARA, H.; KOIKE, C.; ABE, H.; KANEKO, K.; SATO, K; OHARA, S. **Interstellar analogs from defective Carbon nanostructures account for interstellar extinction**. The Astronomical Journal, 2010.

THOMMES.M, et al. **Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution** (IUPAC Technical Report),2015.

WANG, M.J.; GRAY, C.A.; REZNEK, S.A.; MAHMUD, K.; KUTSOVSKY, Y. **KirkOthmer Encyclopedia of Chemical Technology**, v. 4, New York: John Wiley & Sons, p. 761–803, 2003.

W. M. PREST, JR; R. A. MOSHER. **Fourier Transform IR Spectroscopic Characterization of the Functional Groups on Carbon Black**. In: Hair,M et al; In Colloids and Surfaces in Reprographic Technology, New York: ACS Symposium Series; American Chemical Society,1982. p. (227)-(247).

<https://www.quimica.com.br/negro-de-fumo-tipos-especiais-avancam-comsofisticacao-das-aplicacoes/>. <Acesso em 19/06/2023>