



Universidade de Évora  
Departamento de Química

*Influência da química superficial dos carvões  
ativados na adsorção de compostos orgânicos na  
fase líquida*

ação do  
nsado e  
o para a  
a

Ana Isabel da Vinha Falcão

Dissertação para a obtenção do grau de mestre  
Fevereiro 2012



Esta página foi intencionalmente deixada em branco





Universidade de Évora  
Departamento de Química

## Influência da química superficial dos carvões ativados na adsorção de compostos orgânicos na fase líquida

ação do  
nsado e  
o para a  
a

Ana Isabel da Vinha Falcão

Fevereiro 2012



## Abstract

This work falls within the scope of the investigation of the adsorption potential of activated carbons for phenolics compounds in liquid phase. The main objective is to optimize the surface chemistry, in order to increase the AC adsorption capacities.

The adsorbents were prepared using precursors of different natures, such as cork, PET and carbon activated cloth. In order to improve the performance and surface chemistry of the activated carbons, these were submitted to a post treatment with urea and sodium hydroxide.

Analysis allowed verifying that the treatment with urea promotes an increase in the porous volume and surface area to  $0.58 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  and  $1550 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  with PET U and  $0.50 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  and  $1330 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  with Cor U, given the initial AC  $0.53 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  and  $1418 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  with PET and  $0.38 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  and  $986 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  with Cor.

The nine activated carbons, with or without modification, were tested for phenolic compounds removals and those treated with urea were the more effective.

Part of the work presented here was already published on Fuel Processing and Technology, 2011.

## Resumo

Esta dissertação insere-se no âmbito da investigação das potencialidades adsortivas de carvões activados de compostos fenólicos. O objetivo principal é otimizar a química superficial de carvões activados de forma a aumentar as suas capacidades adsortivas.

Os adsorventes foram preparados a partir de cortiça, PET e um tecido de carbono activado. De forma a melhorar a performance e química superficial dos carvões activados procedeu-se a pós tratamentos com ureia e hidróxido de sódio.

Análises permitiram verificar que o tratamento com ureia promove o aumento do volume poroso e da área superficial para  $0.58 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  e  $1550 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  com PET U e  $0.50 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  e  $1330 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  com Cor U, tendo em conta os AC iniciais apresentavam  $0.53 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  e  $1418 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  com PET e  $0.38 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  e  $986 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  com Cor.

Os nove carvões activados, antes ou após tratamento de modificação foram testados na remoção de compostos fenólicos, e os modificados com ureia foram os que apresentaram maiores capacidades adsortivas.

Parte do trabalho aqui apresentado já se encontra publicado na Fuel Processing and Technology, 2011.

## Palavras-chave

Carvões ativados

PET

Cortiça

Tecido

Modificação química

## Keywords

Activated carbons

PET

Cork

Cloth

Chemical modification

## Agradecimentos

Ao chegar à fase final da dissertação não posso deixar de expressar o meu sincero agradecimento às pessoas que, direta ou indiretamente, contribuíram para a concretização desta investigação. Assim, as minhas palavras de apreço e gratidão vão para os meus orientadores, Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Isabel Cansado e Prof<sup>o</sup> Dr. Paulo Mourão pelas palavras de apoio, amizade e ensinamentos que me foram transmitidos ao longo destes meses.

Aos Professores Peter Carrott e Manuela Carrott pela oportunidade de realizar o estágio inserido no Grupo de Química de Superfícies, assim como a possibilidade de utilizar o tecido como um dos percursos nesta investigação.

Um especial agradecimento para os meus melhores amigos, mãe, pai, avó Ana e Ricardo. Sem o vosso amor, carinho e compreensão não seria possível vencer mais esta etapa.

À minha nova família, Catarina, José Esteves, João Pestana e Balbina, pelo carinho e compreensão durante longos meses de ausência.

A todos os amigos próximos e familiares que me acompanharam, principalmente a Sofia Camacho, Afonso Mendes, João Fialho, Telma Inácio, Carolina Marques e João Coelho.

## Índice

Abstract .....	I
Resumo .....	II
Palavras-chave .....	III
Keywords.....	IV
Agradecimentos .....	V
Índice.....	VI
Índice de Figuras .....	X
Índice de Tabelas.....	XV
1. Introdução .....	2
1.1. Enquadramento histórico.....	2
1.2. Aplicações no nosso dia-a-dia .....	3
1.3. Carvão ativado.....	4
1.3.1.Preparação de carvões ativados .....	5
1.3.1.1 Percursos.....	5
1.3.1.2.Carbonização e ativação.....	7
1.3.1.3. Ativação física.....	7
1.3.1.4. Ativação química .....	8
1.3.2.Propriedades físico químicas dos carvões ativados .....	9
1.3.2.1.Estrutura física.....	9
1.3.2.2.Estrutura química .....	12
1.4. Adsorção.....	13
1.4.1.Mecanismos de adsorção.....	13
1.4.2.Adsorção de compostos fenólicos .....	15
1.5. Adsortivos.....	16
1.5.1.Fenol e p-nitrofenol.....	16

1.6. Modificação de carvões ativados .....	18
1.6.1.Modificação química .....	19
1.6.1.1.Modificação química com agentes de carácter ácido.....	19
1.6.1.2.Modificação química com agentes de carácter básico .....	20
1.6.2.Modificação física.....	21
1.7. Métodos de caracterização física e química .....	21
1.7.1.Ponto de carga zero .....	22
1.7.2.Caracterização textural .....	23
1.7.2.1.Histerese e condensação capilar.....	25
1.7.3.Métodos de análise das isotérmicas de adsorção .....	26
1.7.3.1.Modelo e equação de Branauer-Emmer-Teller (BET) .....	26
1.7.3.2.Modelo $\alpha_s$ .....	28
1.7.3.3.Equação de Dubinin-Radushkevich (DR) .....	29
1.7.4.Adsorção em fase líquida .....	30
1.7.5.Equação de Langmuir .....	32
1.7.6.Equação de Freundlich.....	32
2. Parte Experimental.....	36
2.1. Equipamentos, reagentes e gases.....	36
2.1.1.Percursos .....	36
2.1.2.Produção de carvões ativados .....	36
2.1.3.Espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier .....	36
2.1.4. Determinação do ponto de carga zero.....	36
2.1.5.Adsorção de azoto a 77K .....	36
2.1.6.Análise elementar .....	37
2.1.7.Adsorção de fenol e paranitrofenol em fase líquida.....	37
2.1.8.Doseamento de fenol e p-nitrofenol.....	37
2.1.9.Equipamentos de uso comum.....	37

2.2. Procedimento Experimental .....	38
2.2.1.Produção de carvões ativados .....	38
2.2.1.1.Carvões ativados preparados a partir de PET .....	38
2.2.1.2.Carvões ativados preparados a partir de cortiça .....	38
2.2.2.Tecido de carvão ativado .....	39
2.3. Modificação dos carvões ativados .....	40
2.3.1.Modificação de carvões ativados com hidróxido de sódio .....	40
2.3.2. Modificação de carvões ativados com Ureia .....	40
2.4. Caracterização física e química das amostras .....	41
2.5. Adsorção de Azoto .....	41
2.5.1.Espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourrier (FTIR).....	42
2.5.2.Analise Elementar .....	43
2.5.3.Adsorção fase Líquida .....	45
2.5.3.1.Estudos cinéticos de adsorção .....	45
2.5.3.2.Influência do pH do meio .....	45
2.5.3.3.Adsorção de fenol .....	45
2.5.3.4.Adsorção de p-nitrofenol .....	46
2.5.3.5.Doseamento do fenol e p-nitrofenol .....	46
2.5.3.6.Ponto de carga zero (pcz).....	47
3. Apresentação e Discussão de Resultados .....	50
3.1. Caracterização Química.....	51
3.1.1.Análise Elementar .....	51
3.1.2.Ponto de carga zero .....	53
3.1.3.Caracterização por FTIR.....	55
3.2. Adsorção em fase gasosa .....	60
3.2.1.Isotérmicas de adsorção nos carvões ativados obtidos a partir de cortiça ...	60
3.2.2.Isotérmicas de adsorção nos carvões ativados obtidos a partir de PET .....	65

3.2.3. Isotérmicas de adsorção nos carvões ativados de tecido e tecido modificado	67
3.2.4. Análise comparativa das isotérmicas de adsorção .....	69
3.2.4.1. Tratamento com NaOH .....	69
3.2.4.2. Tratamento com Ureia .....	70
3.3. Adsorção em fase líquida .....	73
3.3.1. Cinética de adsorção .....	73
3.3.2. Influência do pH .....	74
3.3.3. Isotérmicas de adsorção .....	75
3.3.3.1. Isotérmicas de adsorção de fenol .....	76
3.3.3.1.1. Isotérmicas de adsorção de fenol em CA preparados a partir de Cor	
76	
3.3.3.2. Isotérmicas de adsorção de fenol em CA preparados a partir de PET ....	78
3.3.3.3. Isotérmicas de adsorção de fenol em CA de TEC e modificados .....	80
3.3.4. Isotérmicas de adsorção de PNF .....	81
3.3.4.1. Isotérmicas de adsorção de PNF em CA preparados a partir de Cor .....	81
3.3.4.2. Isotérmicas de adsorção de PNF em CA preparados a partir de PET.....	84
3.3.4.3. Isotérmicas de adsorção de PNF em CA de TEC e TEC modificado .....	85
3.3.5. Análise conjunta das isotérmicas de adsorção .....	87
3.3.5.1. Tratamento com NaOH .....	87
3.3.5.2. Tratamento com Ureia .....	90
4. Conclusão .....	96
5. Bibliografia .....	1
6. Anexos .....	98

## Índice de Figuras

FIGURA 1 - REPRESENTAÇÃO DO CICLO DE ÁGUAS RESIDUAIS. [6]	3
FIGURA 2 - PERCURSORES UTILIZADOS NA PREPARAÇÃO DE AC, A) CORTIÇA E B) PET.	5
FIGURA 3 - CAIO PLINIO (23DC-79DC) NATURALISTA ROMANO AUTOR DA OBRA "NATURALIS HISTORIA".	5
FIGURA 4 - PRODUÇÃO DA CORTIÇA EM PORTUGAL POR REGIÃO (%). <sup>[11]</sup>	6
FIGURA 5 - REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO DE PET ENGLOBANDO AS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO (I) E POLIMERIZAÇÃO (II) <sup>[12]</sup>	6
FIGURA 6 - ETAPAS DA PRODUÇÃO DE UM CARVÃO ATIVADO POR ATIVAÇÃO QUÍMICA, EXEMPLO APLICADO AO NOSSO TRABALHO.	8
FIGURA 7 - CORTE DA ESTRUTURA POROSA DE UM PORO DE UM CARVÃO ATIVADO. <sup>[23]</sup>	10
FIGURA 8 - ESTRUTURA QUÍMICA SUPERFICIAL DE UM CARVÃO ATIVADO. <sup>[20]</sup>	12
FIGURA 9 - COMPARAÇÃO ENTRE ENERGIA POTENCIAL DE INTERAÇÃO PARA A ADSORÇÃO QUÍMICA E FÍSICA; <sup>[27]</sup>	14
FIGURA 10 - ESTRUTURAS DE RESSONÂNCIA PARA FENOL (I) E PNF (II).	17
FIGURA 11 - ESQUEMA REPRESENTATIVO DOS VÁRIOS TIPOS DE MODIFICAÇÃO EM CARVÕES ATIVADOS.	18
FIGURA 12 - ALGUNS GRUPOS ÁCIDOS QUE SE ENCONTRAM NA SUPERFÍCIE DOS CARVÕES ATIVADOS;	19
FIGURA 13 - REPRESENTAÇÃO DE GRUPOS FUNCIONAIS CONTENDO AZOTO, APÓS MODIFICAÇÃO QUÍMICA BÁSICA NUM CARVÃO ATIVADO. A) PIRROLE, (B) AMINA PRIMÁRIA, (C) AMINA SECUNDÁRIA; (D) PIRIDINA, (E) IMINA; (F) IMINA TERCIÁRIA; (G) NITRO, (H) NITROSO; (J) AMIDA, (J) PIRIDONA; (K) OXIDO-N-PIRIDINA; (J)AZOTO QUATERNÁRIO; <sup>[43]</sup>	20
FIGURA 14 - TIPIFICAÇÃO DA ADSORÇÃO DE ACORDO COM A IUPAC.	24
FIGURA 15 - REPRESENTAÇÃO DE UMA ISOTÉRMICA DO TIPO IV, ONDE É REPRESENTADO A CURVA CORRESPONDENTE A ADSORÇÃO, DESADSORÇÃO E O CORRESPONDENTE DO CICLO DE HISTERESE.	25
FIGURA 16 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA $A_s$ PARA UM ADSORVENTE MICROPOROSO;	28
FIGURA 17 – REPRESENTAÇÃO AS PARA DIFERENTES TIPOS DE MATERIAIS; <sup>[29]</sup>	29
FIGURA 18 - CLASSIFICAÇÃO DAS ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO EM FASE AQUOSA; <sup>[29]</sup>	31
FIGURA 19 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DOS MODELOS DE LANGMUIR E FREUNDLICH COM BASE NAS EQUAÇÕES LINEARES E NÃO LINEARES; <sup>[53]</sup>	33
FIGURA 20 - FLUXOGRAMA EXPERIMENTAL DA PREPARAÇÃO DE CARVÕES ATIVADOS A PARTIR DE CORTIÇA.	39
FIGURA 21 - FLUXOGRAMA EXPERIMENTAL DA PREPARAÇÃO DA MODIFICAÇÃO DE CARVÕES ATIVADOS COM UREIA.	41

FIGURA 22 - FLUXOGRAMA EXPERIMENTAL DO PROCESSO DE DESGASEIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS ANALISADAS POR ADSORÇÃO DE AZOTO.....	42
FIGURA 23 - MATERIAL UTILIZADO DURANTE A ANÁLISE ELEMENTAR. SENDO QUE, DA ESQUERDA PARA A DIREITA TEMOS O ANALISADOR ELEMENTAR, O PORTA AMOSTRA E AS CÁPSULAS DE TUNGSTÉNIO. ....	43
FIGURA 24 - REPRESENTAÇÃO DA PERCENTAGEM DE AZOTO, CARBONO, HIDROGÉNIO E OXIGÉNIO, NOS DIFERENTES CARVÕES ATIVADOS.....	52
FIGURA 25 - REPRESENTAÇÃO DA PERCENTAGEM DE AZOTO, HIDROGÉNIO E OXIGÉNIO NOS DIFERENTES CARVÕES ATIVADOS. ....	53
FIGURA 26 - REPRESENTAÇÃO DOS VALORES DE PCZ PARA AMOSTRAS MODIFICADAS E NÃO MODIFICADAS.....	55
FIGURA 27 – ESPETRO DE INFRAVERMELHO PARA AS DUAS SÉRIES DE AMOSTRAS OBTIDAS DO PERCURSOR CORTIÇA E PET.....	56
FIGURA 28 - ESPECTO DE INFRAVERMELHO PARA OS CARVÕES ATIVADOS OBTIDOS A PARTIR DE CORTIÇA E PET, ANTES E APÓS MODIFICAÇÃO COM NAOH E UREIA.....	56
FIGURA 29 - ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DO CONJUNTO DE AMOSTRAS DE TEC.....	58
FIGURA 30 - ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO-DESADSORÇÃO DE AZOTO A 77K, DAS AMOSTRAS PREPARADAS A PARTIR DO PERCURSOR CORTIÇA.....	60
FIGURA 31 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA CURVA DE BET PARA A AMOSTRA DE COR. ....	61
FIGURA 32 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA EQUAÇÃO DE DR PARA A AMOSTRA DE COR. ....	62
FIGURA 33 - REPRESENTAÇÃO $A_s$ PARA OS CARVÕES ATIVADOS: COR, COR NAOH E COR U.....	63
FIGURA 34 - REPRESENTAÇÃO DO TAMANHO MÉDIO DO PORO DETERMINADO PELO MÉTODO DR E DO VOLUME MICROPOROSO OBTIDO PELO MÉTODO $A_s$ , PARA AS AMOSTRAS DE COR.....	64
FIGURA 35 - ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO-DESADSORÇÃO DE AZOTO A 77K, DAS AMOSTRAS PREPARADAS A PARTIR DO PERCURSOR PET.....	65
FIGURA 36 - REPRESENTAÇÃO $A_s$ PARA OS CARVÕES ATIVADOS: PET, PET NAOH E PET U.....	66
FIGURA 37 - REPRESENTAÇÃO DO TAMANHO MÉDIO DO PORO DETERMINADO PELO MÉTODO DR E DO VOLUME MICROPOROSO OBTIDO PELO MÉTODO $A_s$ , PARA AS AMOSTRAS DE PET.....	66
FIGURA 38 - ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO-DESADSORÇÃO DE AZOTO A 77K OBTIDAS NO TECIDO DE CARVÃO ATIVADO E APÓS TRATAMENTOS COM NAOH E UREIA. ....	67
FIGURA 39 - REPRESENTAÇÃO $A_s$ PARA OS CARVÕES ATIVADOS: TEC, TEC NAOH E TEC U.....	68
FIGURA 40 - REPRESENTAÇÃO DO TAMANHO MÉDIO DO PORO DETERMINADO PELO MÉTODO DR E DO VOLUME MICROPOROSO OBTIDO PELO MÉTODO $A_s$ PARA AS AMOSTRAS DE TEC.....	68
FIGURA 41 - ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO-DESADSORÇÃO DE AZOTO A 77K DAS AMOSTRAS DE TRATADAS COM NAOH. ....	69

FIGURA 42 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA CURVA $A_s$ PARA AS AMOSTRAS SOB TRATAMENTO BÁSICO COM NAOH .....	70
FIGURA 43 - ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO—DESADSORÇÃO DE AZOTO A 77K DAS AMOSTRAS TRATADAS COM UREIA.....	71
FIGURA 44 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA CURVA $A_s$ PARA AS AMOSTRAS SOB TRATAMENTO BÁSICO COM UREIA. ....	71
FIGURA 45 - REPRESENTAÇÃO DA QUANTIDADE ADSORVIDA VS. TEMPO DE ADSORÇÃO, PARA OS SISTEMAS P- NITROFENOL AMOSTRAS DE COR E PET.....	73
FIGURA 46 - REPRESENTAÇÃO DA QUANTIDADE ADSORVIDA VS. PH DO MEIO PARA A AMOSTRA DE COR E PET COM FENOL.....	74
FIGURA 47 - ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO DE FENOL PARA AS AMOSTRAS PREPARADAS A PARTIR DE CORTIÇA. .	76
FIGURA 48 - ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO DE FENOL PARA AS AMOSTRAS PREPARADAS A PARTIR DE PET. ....	78
FIGURA 49 - ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO DE FENOL PARA AS AMOSTRAS PREPARADAS A PARTIR DE TECIDO....	80
FIGURA 50 - ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO DE PNF PARA AS AMOSTRAS PREPARADAS A PARTIR DE COR. ....	82
FIGURA 51 - ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO DE PNF PARA AS AMOSTRAS PREPARADAS A PARTIR DE PET. ....	84
FIGURA 52 - ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO DE PNF PARA AS AMOSTRAS PREPARADAS A PARTIR DE TECIDO. ....	85
FIGURA 53 - ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO DE FENOL PARA AS AMOSTRAS DE DIFERENTES PRECURSORES MODIFICADOS COM NAOH.....	87
FIGURA 54 - ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO DE PNF PARA AS AMOSTRAS DE DIFERENTES PRECURSORES MODIFICADOS COM NAOH.....	88
FIGURA 55 - ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO DE PNF PARA AS AMOSTRAS MODIFICADAS COM UREIA.....	90
FIGURA 56 - ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO DE FENOL PARA AS AMOSTRAS MODIFICADAS COM UREIA. ....	91
FIGURA 57 – ESPECTRO DE FTIR DA AMOSTRA DE COR. ....	98
FIGURA 58 - ESPECTRO DE FTIR DA AMOSTRA DE COR NAOH. ....	98
FIGURA 59 - ESPECTRO DE FTIR DA AMOSTRA DE COR U. ....	98
FIGURA 60 - ESPECTRO DE FTIR DA AMOSTRA DE PET. ....	99
FIGURA 61 - ESPECTRO DE FTIR DA AMOSTRA DE PET NAOH. ....	99
FIGURA 62 - ESPECTRO DE FTIR DA AMOSTRA DE PET U. ....	99
FIGURA 63 - ESPECTRO DE FTIR DA AMOSTRA DE TEC. ....	100
FIGURA 64 - ESPECTRO DE FTIR DA AMOSTRA DE TEC NAOH. ....	100
FIGURA 65 - ESPECTRO DE FTIR DA AMOSTRA DE TEC U. ....	100
FIGURA 66 - ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO DE $N_2$ A 77K DA AMOSTRA DE COR.....	101
FIGURA 67 - ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO DE $N_2$ A 77K DA AMOSTRA DE COR NAOH. ....	101
FIGURA 68 - ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO DE $N_2$ A 77K DA AMOSTRA DE COR U.....	101

FIGURA 69 - ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO DE N <sub>2</sub> A 77K DA AMOSTRA DE PET .....	102
FIGURA 70 - ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO DE N <sub>2</sub> A 77K DA AMOSTRA DE PET NAOH.....	102
FIGURA 71 - ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO DE N <sub>2</sub> A 77K DA AMOSTRA DE PET U.....	102
FIGURA 72 - ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO DE N <sub>2</sub> A 77K DA AMOSTRA DE TEC.....	103
FIGURA 73 - ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO DE N <sub>2</sub> A 77K DA AMOSTRA DE TEC NAOH. ....	103
FIGURA 74 - ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO DE N <sub>2</sub> A 77K DA AMOSTRA DE TEC U. ....	103
FIGURA 75 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA CURVA AS PARA A AMOSTRA DE COR. ....	104
FIGURA 76 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA CURVA AS PARA A AMOSTRA DE COR NAOH.....	104
FIGURA 77 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA CURVA AS PARA A AMOSTRA DE COR U.....	104
FIGURA 78 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA CURVA AS PARA A AMOSTRA DE PET. ....	105
FIGURA 79 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA CURVA AS PARA A AMOSTRA DE PET NAOH.....	105
FIGURA 80 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA CURVA AS PARA A AMOSTRA DE PET U. ....	105
FIGURA 81 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA CURVA AS PARA A AMOSTRA DE TEC. ....	106
FIGURA 82 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA CURVA AS PARA A AMOSTRA DE TEC NAOH.....	106
FIGURA 83 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA CURVA AS PARA A AMOSTRA DE TEC U. ....	106
FIGURA 84 - ISOTÉRMICA DE ADSORÇÃO DE FENOL PARA A AMOSTRA DE COR.....	107
FIGURA 85 - ISOTÉRMICA DE ADSORÇÃO DE FENOL PARA A AMOSTRA DE COR NAOH.....	107
FIGURA 86 - ISOTÉRMICA DE ADSORÇÃO DE FENOL PARA A AMOSTRA DE COR U.....	107
FIGURA 87 - ISOTÉRMICA DE ADSORÇÃO DE FENOL PARA A AMOSTRA DE PET. ....	108
FIGURA 88 - ISOTÉRMICA DE ADSORÇÃO DE FENOL PARA A AMOSTRA DE PET NAOH.....	108
FIGURA 89 - ISOTÉRMICA DE ADSORÇÃO DE FENOL PARA A AMOSTRA DE PET U. ....	108
FIGURA 90 - ISOTÉRMICA DE ADSORÇÃO DE FENOL PARA A AMOSTRA DE TEC. ....	109
FIGURA 91 - ISOTÉRMICA DE ADSORÇÃO DE FENOL PARA A AMOSTRA DE TEC NAOH.....	109
FIGURA 92 - ISOTÉRMICA DE ADSORÇÃO DE FENOL PARA A AMOSTRA DE TEC U.....	109
FIGURA 93 - ISOTÉRMICA DE ADSORÇÃO DE PNF PARA A AMOSTRA DE COR. ....	110
FIGURA 94 - ISOTÉRMICA DE ADSORÇÃO DE PNF PARA A AMOSTRA DE COR NAOH.....	110
FIGURA 95 - ISOTÉRMICA DE ADSORÇÃO DE PNF PARA A AMOSTRA DE COR U. ....	110
FIGURA 96 - ISOTÉRMICA DE ADSORÇÃO DE PNF PARA A AMOSTRA DE PET. ....	111
FIGURA 97 - ISOTÉRMICA DE ADSORÇÃO DE PNF PARA A AMOSTRA DE PET NAOH. ....	111
FIGURA 98 - ISOTÉRMICA DE ADSORÇÃO DE PNF PARA A AMOSTRA DE PET U.....	111
FIGURA 99 - ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO DE PNF PARA A AMOSTRA DE TEC. ....	112
FIGURA 100 - ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO DE PNF PARA A AMOSTRA DE TEC NAOH. ....	112
FIGURA 101 - ISOTÉRMICA DE ADSORÇÃO DE PNF PARA A AMOSTRA DE TEC U.....	112

FIGURA 102 - DIAGRAMA DE ESPECIAÇÃO DE FENOL, REMOÇÃO DE FENOL EM FUNÇÃO DO PH DA SOLUÇÃO INICIAL .....	113
--	-----

## Índice de Tabelas

TABELA 1 - TABELA RESUMO CORRELACIONANDO O TIPO DE PORO COM A SUA PRINCIPAL FUNÇÃO.....	11
TABELA 2 - TABELA RESUMIDA DAS DIFERENÇAS DOS TIPOS DE ADSORÇÃO;.....	14
TABELA 3 - REPRESENTAÇÃO DO MÉTODO DE ANÁLISE DO ANALISADOR ELEMENTAR. ....	44
TABELA 4 – PERCENTAGEM DE ELEMENTOS ENCONTRADOS NA SUPERFÍCIE DOS CARVÕES ATIVADOS ATRAVÉS DE ANÁLISE ELEMENTAR.....	51
TABELA 5 - IDENTIFICAÇÃO DOS PCZ PARA OS VÁRIOS COMPOSTOS SINTETIZADOS.....	54
TABELA 6 - RESUMO DA APLICAÇÃO DOS MÉTODOS $A_s$ , BET E DR. ....	72
TABELA 7 – PARÂMETROS OBTIDOS PELA APLICAÇÃO DAS EQUAÇÕES DE LANGMUIR E FREUNDLICH PARA AS AMOSTRAS DE COR ( $Q_m$ É A CAPACIDADE DE MONOCAMADA; K CONSTANTE DE LANGMUIR; $K_f$ A CONSTANTE DE FREUNDLICH E $n_f$ O EXPOENTE DE FREUNDLICH).....	78
TABELA 8 - PARÂMETROS OBTIDOS PELA APLICAÇÃO DAS EQUAÇÕES DE LANGMUIR E FREUNDLICH PARA AS AMOSTRAS DE PET ( $Q_m$ É A CAPACIDADE DE MONOCAMADA; K CONSTANTE DE LANGMUIR; $K_f$ A CONSTANTE DE FREUNDLICH E $n_f$ O EXPOENTE DE FREUNDLICH).....	79
TABELA 9 - PARÂMETROS OBTIDOS PELA APLICAÇÃO DAS EQUAÇÕES DE LANGMUIR E FREUNDLICH PARA AS AMOSTRAS DE TEC ( $Q_m$ É A CAPACIDADE DE MONOCAMADA; K CONSTANTE DE LANGMUIR; $K_f$ A CONSTANTE DE FREUNDLICH E $n_f$ O EXPOENTE DE FREUNDLICH).....	81
TABELA 10 - PARÂMETROS OBTIDOS PELA APLICAÇÃO DAS EQUAÇÕES DE LANGMUIR E FREUNDLICH PARA AS AMOSTRAS DE COR ( $Q_m$ É A CAPACIDADE DE MONOCAMADA; K CONSTANTE DE LANGMUIR; $K_f$ A CONSTANTE DE FREUNDLICH E $n_f$ O EXPOENTE DE FREUNDLICH).....	83
TABELA 11 - PARÂMETROS OBTIDOS PELA APLICAÇÃO DAS EQUAÇÕES DE LANGMUIR E FREUNDLICH PARA AS AMOSTRAS DE PET ( $Q_m$ É A CAPACIDADE DE MONOCAMADA; K CONSTANTE DE LANGMUIR; $K_f$ A CONSTANTE DE FREUNDLICH E $n_f$ O EXPOENTE DE FREUNDLICH).....	85
TABELA 12 - PARÂMETROS OBTIDOS PELA APLICAÇÃO DAS EQUAÇÕES DE LANGMUIR E FREUNDLICH PARA AS AMOSTRAS DE TEC ( $Q_m$ É A CAPACIDADE DE MONOCAMADA; K CONSTANTE DE LANGMUIR; $K_f$ A CONSTANTE DE FREUNDLICH E $n_f$ O EXPOENTE DE FREUNDLICH).....	86
TABELA 13 – RESUMO DOS PARÂMETROS OBTIDOS PELA APLICAÇÃO DOS MÉTODOS $A_s$ , BET E DR. ....	88
TABELA 14 - PARÂMETROS OBTIDOS PELA APLICAÇÃO DAS EQUAÇÕES DE LANGMUIR E FREUNDLICH PARA TODAS AS AMOSTRAS MODIFICADAS COM NAOH ( $Q_m$ É A CAPACIDADE DE MONOCAMADA; K CONSTANTE DE LANGMUIR; $K_f$ A CONSTANTE DE FREUNDLICH E $n_f$ O EXPOENTE DE FREUNDLICH) E $R^2$ .....	89
TABELA 15 - RESUMO DOS PARÂMETROS OBTIDOS PELA APLICAÇÃO DOS MÉTODOS $A_s$ , BET E DR. ....	91

TABELA 16 - PARÂMETROS OBTIDOS PELA APLICAÇÃO DAS EQUAÇÕES DE LANGMUIR E FREUNDLICH PARA TODAS AS AMOSTRAS MODIFICADAS COM UREIA (Q<sub>M</sub> É A CAPACIDADE DE MONOCAMADA; K CONSTANTE DE LANGMUIR; K<sub>F</sub> A CONSTANTE DE FREUNDLICH E N<sub>F</sub> O EXPOENTE DE FREUNDLICH) E R<sup>2</sup>..... 92

# *Introdução*

---



## 1. Introdução

### 1.1. Enquadramento histórico

O uso de carvão perde-se na história, de tal modo que é praticamente impossível determinar com exatidão a época em que este começou a ser utilizado pelo homem. Contudo, sabe-se que era comum a utilização de uma forma primitiva de carvões ativados, que atuavam como adsorventes. São exemplos o carvão vegetal, ossos ou simplesmente madeiras parcialmente queimadas para fins medicinais.<sup>[1]</sup>

Em Tebas (Grécia) foi encontrado um papiro que data do ano 1550 a.C. descrevendo o uso do carvão vegetal como adsorvente para determinadas práticas médicas. Posteriormente, no ano 400 a.C., Hipócrates recomendava que a água fosse filtrada com carvão vegetal para eliminar maus cheiros, sabores e prevenir doenças.<sup>[1] [2]</sup>

Relativamente a este método primitivo de tratamento de água a partir de carvão ativado, sabe-se que em 450 a.C., nos barcos fenícios a água era armazenada em barris cuja madeira era parcialmente carbonizada, para que esta se mantivesse o mais pura possível para consumo ao longo das grandes viagens. Este método era de tal forma eficaz que se tornou uma prática continuada até ao século XVIII, como meio de prolongar a qualidade da água nas viagens transoceânicas.

Já no fim do século XVIII, dada a propagação de gangrena, começou a ser utilizado carvão vegetal como forma de eliminar os odores emanados por esta doença.<sup>[1] [2] [3]</sup>

Em 1872 aparecem as primeiras máscaras com filtros de carvão ativado, utilizadas na indústria química para evitar a inalação de vapores de mercúrio.<sup>[2] [3]</sup>

A primeira aplicação industrial do carvão ativado teve lugar em 1794, em Inglaterra, onde foi utilizado como agente descolorante na indústria do açúcar. Esta aplicação permaneceu secreta durante 18 anos até que, em 1812, se criou a primeira patente. Contudo, a adsorção só foi estudada em 1881 por Kayser, com o intuito de descobrir como é que os sólidos carbonizados adsorviam os gases. Ainda nesta época, R. Von Ostrejko, considerado o inventor do carvão ativado (AC) desenvolveu diferentes métodos para a sua produção.<sup>[4]</sup>

Em 1901, Ostrejko patenteou dois métodos diferentes para produzir carvões ativados. O primeiro consistia na carbonização de materiais lenhocelulósicos com cloretos de metais, do qual resultou a base do que é hoje em dia a ativação química. O segundo consistiu em tratamento por gaseificação com vapor de água ou dióxido de carbono, de materiais

previamente carbonizados, do qual resultou o que conhecemos hoje em dia como ativação física.<sup>[4]</sup>

## 1.2. Aplicações no nosso dia-a-dia

Durante os últimos 30 anos, têm sido efetuados e publicados vários estudos sobre o uso abusivo de poluentes, devido ao facto de diversos compostos orgânicos e inorgânicos serem descarregados frequentemente nas águas, nos solos ou simplesmente lançados para a atmosfera, alterando o equilíbrio ecológico. Muitos dos compostos orgânicos rejeitados pelas várias indústrias ou explorações agrícolas, como ilustrado na figura 1, são tóxicos, cancerígenos, exibem uma fraca biodegradabilidade e são também responsáveis pelo aumento das disfunções reprodutivas de várias espécies. Neste sentido surge a necessidade de desenvolver e implementar sofisticados sistemas de tratamento de efluentes líquidos, cada vez mais eficazes, com recurso a materiais biodegradáveis e de baixo custo.<sup>[3] [5]</sup>

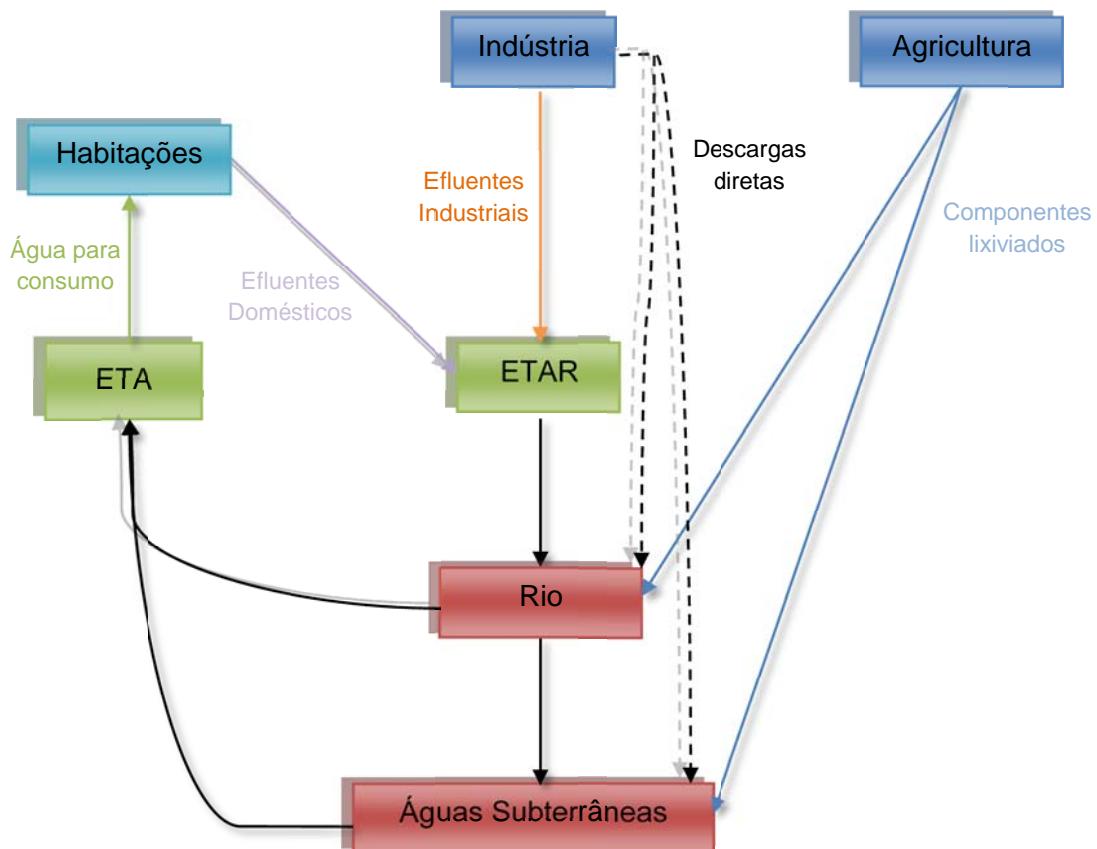


Figura 1 - Representação do ciclo de águas residuais.<sup>[6]</sup>

Entre os principais poluentes tóxicos, libertados pelas indústrias, existentes nos efluentes industriais (figura 1) estão os compostos fenólicos. Estes compostos podem advir de várias indústrias tais como: refinarias de petróleo, alcatrão, plásticos, farmacêuticas, tinturarias e pesticidas.

Apesar de todos os tratamentos que se realizam nas ETARs se encontrarem em constante modificação e melhoramento, torna-se necessário combater o excesso de poluentes lançados nos efluentes residuais. A utilização de carvões ativados (AC) no tratamento destes efluentes tem aumentado ao longo dos anos e a comunidade científica mantém-se ativa de forma a incrementar a aplicabilidade e as capacidades adsorptivas dos mesmos. Para que estes objetivos sejam alcançados é necessário produzir AC com uma estrutura porosa e uma química superficial otimizada. [4] [6] [7]

### 1.3. Carvão ativado

Os carvões ativados possuem uma elevada percentagem de carbono, exibem um elevado grau de porosidade e uma elevada superfície interna. Estes materiais são adsorventes muito versáteis, visto que o tamanho de poro e respetiva distribuição podem ser controlados para satisfazer necessidades específicas.

Os carvões ativados, disponíveis no mercado, são produzidos essencialmente a partir de percursos existentes na natureza e podem ser encontrados em várias formas e tamanhos. [8]

Por questões ambientais e económicas cada vez mais são utilizados, na produção de carvões ativados, resíduos vegetais, tais como casca de coco, arroz ou pistácios, caroços de frutos, ramos de diferentes árvores e ou desperdícios industriais, sendo a escolha de cada um dependente da finalidade de cada aplicação ou pesquisa científica. Neste trabalho os percursos utilizados provêm de origens diferentes, nomeadamente de aproveitamentos naturais, a cortiça, e de desperdícios industriais, o politereftalato de etileno (PET), como ilustrado na figura 2, ou aproveitamento de materiais utilizados em trabalhos científicos anteriores, tecido de carbono. [8] [9] [10]



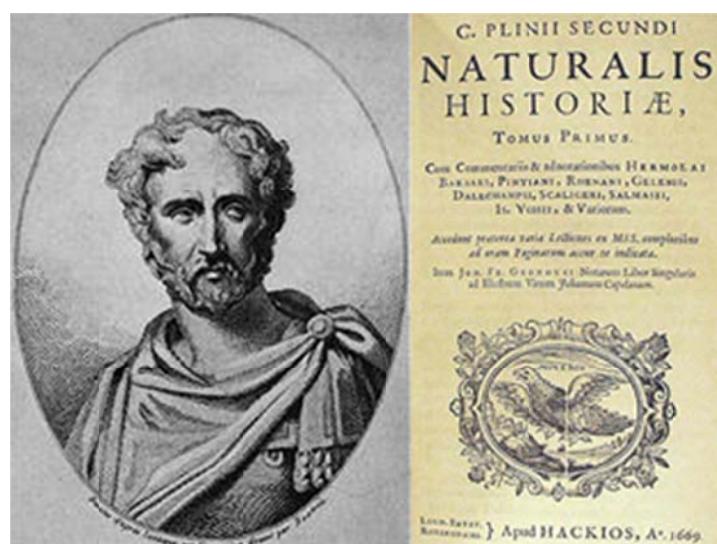
**Figura 2 - Percursos utilizados na preparação de AC, a) cortiça e b) PET.**

### 1.3.1. Preparação de carvões ativos

Na secção que se segue iremos falar dos vários percursos utilizados no decurso do trabalho apresentado nesta dissertação e da sua utilidade no dia-a-dia.

#### 1.3.1.1. Percursos

A cortiça é um material utilizado pelo homem há centenas de anos. As primeiras referências bibliográficas existentes datam da Roma antiga, como ilustrado na figura 3, onde Plínio menciona, na sua obra ***Naturalis Historia*** (“História Natural”), a capacidade regenerativa da casca do sobreiro quando esta lhe é retirada. <sup>[4]</sup>



**Figura 3 - Caio Plínio (23DC-79DC) naturalista romano autor da obra "naturalis Historia".**

As vantagens e qualidades deste material são ainda hoje reconhecidas por todos nós, promovendo a sua utilização em vestuário, calçado, revestimento de naves e na produção vitivinícola nomeadamente com o uso das rolhas de cortiça. Portugal é um dos principais produtores de cortiça a nível mundial, sendo o Alentejo o maior produtor a nível nacional, como é possível observar na figura 4.

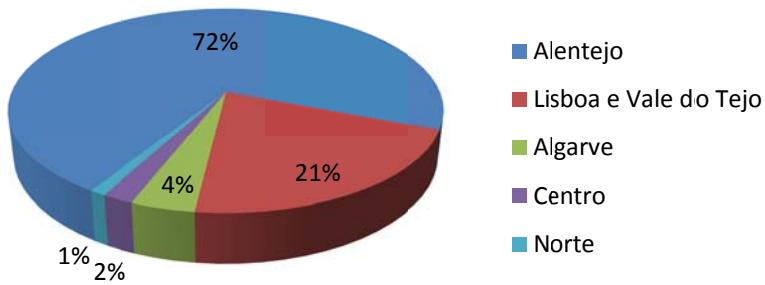


Figura 4 - Produção da cortiça em Portugal por região (%).<sup>[11]</sup>

O PET (Politereftalato de Etileno) é um polímero sintético produzido a partir do ácido tereftálico e do etileno glicol segundo as seguintes reações:

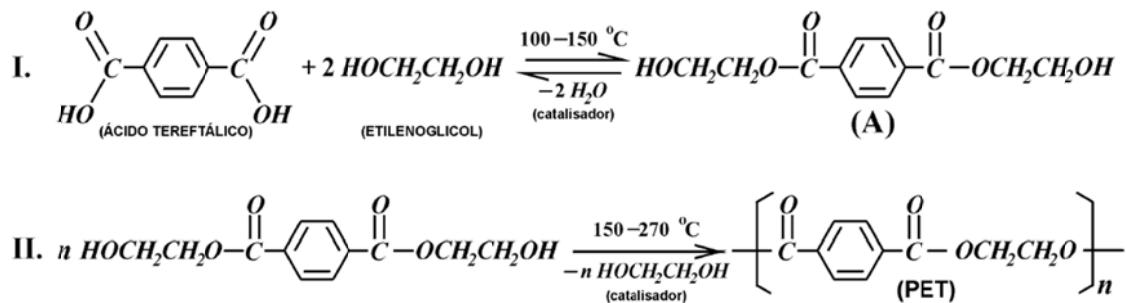


Figura 5 - Reação de polimerização de PET englobando as reações de esterificação (I) e polimerização (II).<sup>[12]</sup>

O PET é classificado como um termoplástico, denominação dos materiais que não sofrem alterações químicas quando submetidos a temperaturas inferiores à sua temperatura de fusão. Esta característica permite que o material seja reutilizado e moldável.<sup>[11][13]</sup>

O PET é o membro mais importante da família dos poliésteres, grupo de polímeros descobertos na década de 1930 por W.H. Carothers, da Du Pont e que, há mais de 40 anos, tem vindo a ser utilizado nos mais variados sectores de atividade, desde fibras têxteis a recipientes para bebidas gaseificadas, passando por filmes para fotografia, embalagens e

componentes de automóveis. Em geral, o politereftalato de etileno é conhecido como poliéster, e no segmento de embalagens, como PET. No final da década de 70, o uso do politereftalato de etileno apresentou um notável crescimento devido principalmente à sua utilização na produção de garrafas para refrigerantes. As primeiras garrafas de PET foram fabricadas nos EUA em 1977.<sup>[13] [14] [15]</sup>

### 1.3.1.2. Carbonização e ativação

Embora as condições de preparação do carvão ativado possam ter alguma influência na estrutura e propriedades do produto final, estas são determinadas principalmente pela natureza do material precursor e pela temperatura de ativação.

Os AC podem ser obtidos através de duas etapas básicas diferentes, ou sejam a carbonização pela pirólise do precursor e a ativação propriamente dita. A carbonização consiste no tratamento térmico, designada por pirólise, do precursor em atmosfera inerte a temperatura superior a 573K. É uma etapa de preparação do material, onde se removem componentes voláteis e gases leves (monóxido de carbono, hidrogénio, dióxido de carbono e metano). O carbonizado obtido possui uma estrutura porosa reduzida e pouco eficaz nos processos de separação e purificação devido à inacessibilidade dos adsortivos aos microporos, sendo por isso necessário recorrer a um processo de ativação de modo a promover a abertura e alargamento dos poros.

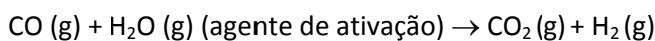
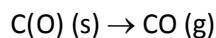
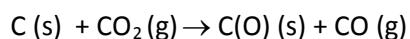
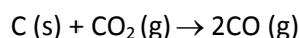
A ativação dos carvões ativados pode ser realizada de diversas formas, agrupáveis em dois tipos principais, designados por ativação física ou ativação química.

### 1.3.1.3. Ativação física

A ativação física é um processo que decorre em dois passos distintos, a carbonização e a ativação, respetivamente. Primeiro ocorre a carbonização descrita anteriormente dando origem a um material amorfo possuindo uma estrutura porosa pouco definida e uma química de superfície muito pobre.

Esta etapa é realizada numa gama de temperaturas entre os 300 e os 1000 °C, dependendo do precursor utilizado, sendo que a temperatura mais comum de carbonização se encontra nos 800 °C.<sup>[16] [8] [17] [18] [19]</sup>

Durante a ativação, o material amorfó é percorrido por um fluxo de um gás oxidante, que vai ter como função desobstruir os poros criados e bloqueados durante a carbonização e desenvolver a estrutura porosa do carvão. Os agentes de ativação mais comuns são: o oxigénio (escala industrial), ar, vapor de água (o mais usado) e CO<sub>2</sub>. Durante a ativação física podem ocorrer diversas reações químicas, com especial enfoque nas seguintes<sup>[17] [18] [19]</sup>



A ativação física é utilizada principalmente na preparação de carvões ativados, contendo microporosidade mais estreita sendo destinados principalmente à adsorção de gases.<sup>[9] [17] [18]</sup>  
<sup>[19]</sup>

#### 1.3.1.4. Ativação química

O processo de ativação química, ilustrado na figura 8, envolve uma reação química entre o precursor e um agente químico de ativação (I). Neste caso, a carbonização/ativação ocorre numa única etapa, a temperaturas que podem variar entre 450 e 900 °C (II). Não obstante, neste tipo de ativação, é necessária uma etapa posterior de lavagem (III) do carvão ativado para eliminar os vestígios do agente ativante.<sup>[20]</sup>

Existem numerosos compostos que podem ser usados como agentes de ativação contudo, os mais usados são o cloreto de zinco (ZnCl<sub>2</sub>), o ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) e o hidróxido de potássio (KOH). A ativação química com ZnCl<sub>2</sub> foi o método mais usado até 1970, especialmente na ativação de resíduos de madeira. Atualmente, o seu uso foi restrinido devido aos problemas ambientais inerentes a sua utilização.<sup>[8] [19]</sup>

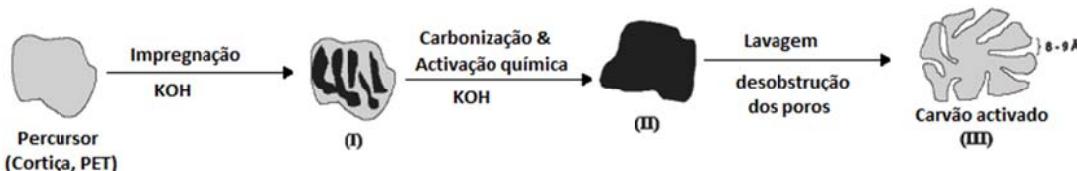


Figura 6 - Etapas da produção de um carvão ativado por ativação química, exemplo aplicado ao nosso trabalho.

A ativação química apresenta vantagens e algumas desvantagens quando comparada à ativação física. Estas vantagens podem ser descritas sumariamente como:

- (i) Baixas temperaturas de carbonização/ativação;
- (ii) Maior rendimento do que o obtido com a ativação física;
- (iii) Obtenção de carvões ativados com maior área superficial;
- (iv) Obtenção de adsorventes com uma química de superfície interessante.

Uma das principais desvantagens da ativação química é a necessidade de um passo extra, durante o processo de produção, ou seja a lavagem do produto final. Outra desvantagem é o recurso a produtos altamente corrosivos.

### **1.3.2. Propriedades físico químicas dos carvões ativados**

Os AC são materiais porosos, obtidos a partir de precursores de origem natural ou sintética, ricos em carbono, podendo conter na sua constituição outros elementos como azoto, enxofre, oxigénio e hidrogénio, entre outros. Os AC possuem elevadas áreas superficiais específicas (entre 500 a 3200 m<sup>2</sup>/g) desenvolvidas por processos de ativação física ou química. As propriedades dos materiais porosos estão intimamente relacionadas com suas características morfológicas e com a composição química.<sup>[21]</sup>

Desta forma, o desenvolvimento de materiais porosos com novas composições e morfologias pode levar a novas aplicações ou a melhorias nas aplicações atuais.

#### **1.3.2.1. Estrutura física**

O carvão ativado poder-se-á definir como um material com elevada percentagem de carbono e elevada porosidade. A sua preparação envolve a reação de um material percursor carbonoso com gases, e alternativamente, por adição de produtos químicos (por exemplo, hidróxido de potássio) durante a carbonização/ativação, tendo em vista o aumento da porosidade.<sup>[20] [22]</sup>

A porosidade deve-se aos espaços existentes entre as diversas camadas irregulares de carbono de que o carvão é constituído. A disposição aleatória das camadas bem como o cruzamento entre elas impede o reordenamento da estrutura que caracteriza a grafite.<sup>[8] [20]</sup> É

precisamente esta característica do carvão ativado a maior contribuinte para a sua propriedade mais valorizada, ou seja a sua estrutura porosa interna altamente desenvolvida e simultaneamente acessível aos processos de adsorção, como ilustrado na figura 7.

A superfície específica e as dimensões dos poros dependem do precursor e das condições dos processos de carbonização e ativação. Segundo a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) os poros classificam-se, relativamente à sua dimensão, em:

Microporos – poros com diâmetro inferior a 2 nm; (*microporos primários ou ultramicroporos* com diâmetro inferior a 0,7 nm; *secundários ou supermicroporos* com diâmetro entre 0,7 a 2 nm)

Mesoporos – poros com diâmetro compreendido entre 2 e 50 nm;

Macroporos – poros com diâmetro superior a 50 nm.

É de salientar que na grande maioria dos sistemas a adsorção ocorre maioritariamente nos microporos, uma vez que estes poros ocupam mais de 90% da área superficial do carvão ativado. Note-se, no entanto, que este facto está obviamente dependente da molécula a adsorver.



Figura 7 - Corte da estrutura porosa de um poro de um carvão ativado.<sup>[23]</sup>

O caso particular dos carvões ativados que possuem microporos com dimensões muito próximas das dimensões moleculares dos potenciais adsortivos e na ordem das décimas de nanómetro são designados por peneiros moleculares. Por sua vez, os mesoporos e os macroporos facilitam o acesso das moléculas do adsortivo ao interior dos microporos: [20]

**Tabela 1 - Tabela resumo correlacionando o tipo de poro com a sua principal função.**

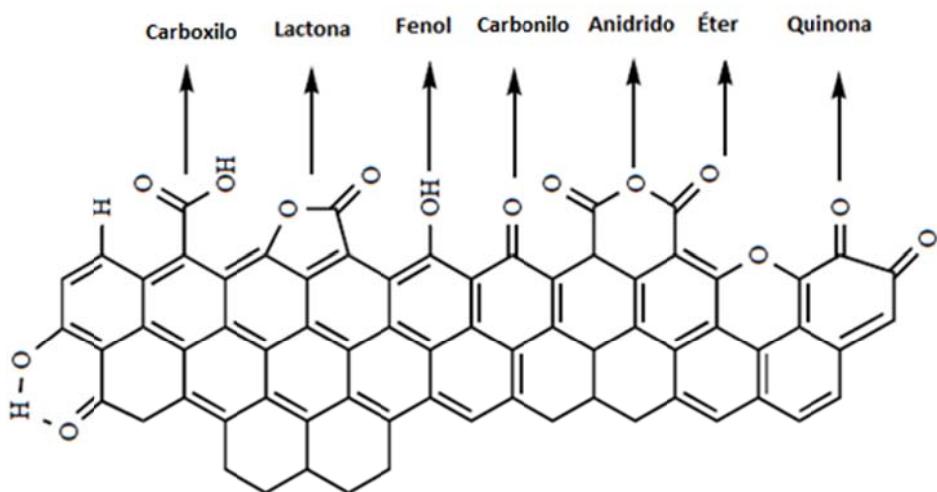
<b>Tipo de poro</b>	<b>Diâmetro médio de poro (dp)</b>	<b>Função Principal</b>
<b>Microporos</b>	$dp < 2 \text{ nm}$	Compreendem a maioria da área superficial. Proporciona alta capacidade de adsorção para moléculas de pequenas dimensões, tais como gases e solventes comuns.
<b>Mesoporos</b>	$2 \text{ nm} < dp < 50 \text{ nm}$	Importante para a adsorção de moléculas de grandes dimensões.
<b>Macroporos</b>	$dp > 50 \text{ nm}$	São normalmente considerados sem importância em termos de adsorção. Têm como função facilitar o acesso do adsortivo aos meso e microporos.

### 1.3.2.2. Estrutura química

No decorrer deste trabalho é feita referência a diferentes técnicas de caracterização química dos adsorventes, nomeadamente, determinação do ponto de carga zero (pcz), espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR) e análise elementar (AE) que permitem identificar e caracterizar os diferentes grupos funcionais. Estes grupos formam-se durante o processo de carbonização/ativação por interação dos radicais livres da superfície do carvão com átomos de oxigénio e azoto que podem, estar presentes no precursor, nos vários agentes ativantes ou na atmosfera de ativação. A química superficial do carvão ativado determina a sua hidrofobicidade, as propriedades catalíticas, o seu carácter essencialmente ácido ou básico, as capacidades adsortivas, entre outras.<sup>[24]</sup>

Os principais heteroátomos que podem estar incorporados na matriz carbónica são o oxigénio, fósforo, hidrogénio, azoto, cloro ou enxofre, constituintes de grupos funcionais orgânicos tais como: ácidos carboxílicos, lactonas, fenóis, grupos carbonilos, hidroxilo, aldeídos, éteres, aminas, compostos nitrogenados e fosfatos como ilustrado na figura 8.<sup>[20] [25]</sup>

Um carvão ativado com carácter básico será mais eficaz na adsorção de compostos ácidos e um carvão ativado ácido será mais adequado para adsorver compostos de carácter básico.<sup>[20] [26]</sup>



**Figura 8 - Estrutura química superficial de um carvão ativado.** <sup>[20]</sup>

## 1.4. Adsorção

A adsorção é um processo que ocorre quando uma superfície sólida, designada de adsorvente, entra em contacto com uma fase gasosa ou líquida constituída por um ou mais constituintes, designados de adsortivos, havendo transferências destes para a superfície do adsorvente. Neste sistema, as moléculas de adsorvente são atraídas para a zona interfacial, levando à formação de uma camada superficial de moléculas de adsorvente, devido ao desequilíbrio de forças na superfície do adsorvente.<sup>[28][29]</sup>

Ou seja, a adsorção é um processo heterogéneo de separação em que moléculas de uma fase gasosa ou líquida são transferidas para a superfície do adsorvente.

Numerosos estudos sobre a adsorção em fase gasosa ou líquida em superfícies sólidas têm revelado que existem dois tipos de forças responsáveis por este processo, permitindo a sua diferenciação entre adsorção química e adsorção física.

### 1.4.1. Mecanismos de adsorção

Uma adsorção maioritariamente química resulta de uma interação química entre a superfície do sólido adsorvente e a substância adsorvida (adsorvato). Ou seja, num processo de adsorção química há formação de ligações químicas entre o adsorvato e o adsorvente em questão, formando-se uma única camada de moléculas adsorvidas – monocamada.

Todos os processos de adsorção conhecidos são exotérmicos visto que as moléculas do gás/líquido transferem a sua energia cinética de movimento para o adsorvente na forma de calor. Na adsorção química, o calor de adsorção é da mesma ordem de grandeza que o calor envolvido nas reações químicas, geralmente, entre 200 e 840 kJ/mol.<sup>[27][28]</sup>

As forças presentes numa adsorção maioritariamente física são de natureza eletrostática e estão presentes em todos os estados da matéria: gasoso, líquido e sólido. A adsorção física é muitas vezes referida como adsorção de van der Waals<sup>[29][30]</sup>, visto que, as moléculas dos compostos fixam-se na superfície do adsorvente devido à presença de forças de atracção físicas relativamente fracas, e por isso a reação é reversível. Este tipo de adsorção surge quando as forças de atracção entre as moléculas do adsorvato e do adsorvente são superiores às forças de atracção entre as moléculas de adsorvato, como ilustrado na figura 9 e tabela 2.

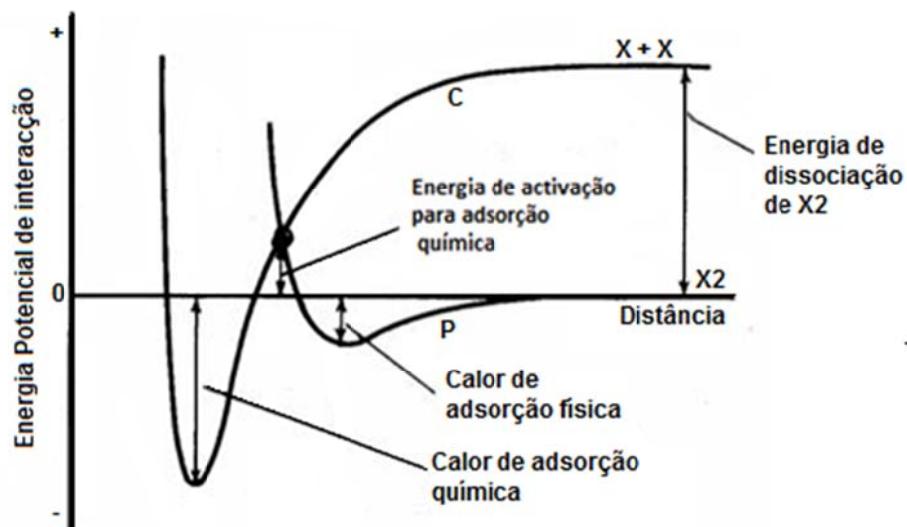


Figura 9 - Comparação entre energia potencial de interacção para a adsorção química e física; [27]

Por outro lado, o aumento da temperatura produz uma diminuição notável na quantidade adsorvida, sendo o calor envolvido nas reações de cerca de 20 kJ/mol. De forma resumida, na adsorção física não se formam ou quebram ligações, mantendo-se inalterada a natureza química do adsorvato podendo ocorrer a formação de multicamadas.

As moléculas que são adsorvidas quimicamente são muitas vezes difíceis ou impossíveis de remover da superfície do adsorvente, contrariamente ao que acontece na adsorção física em que o adsorvato pode ser facilmente removido, submetendo o adsorvente a um aumento de temperatura ou à diminuição da pressão.

Tabela 2 - Tabela resumida das diferenças dos tipos de adsorção;

Adsorção química	Adsorção física
Calor libertado $\approx$ 500 kJ/mol	Calor libertado $\approx$ 10 kJ/mol
Formação de uma ligação química	Interações fracas
Desadsorção difícil	Desadsorção fácil
Recuperação difícil do adsorvato	Fácil recuperação do adsorvato

### 1.4.2. Adsorção de compostos fenólicos

A adsorção de moléculas orgânicas a partir de soluções aquosas diluídas, em materiais de carbono, é uma reação complexa devido às interações electroestáticas e não-electroestáticas, que se estabelecem entre o adsortivo e o adsorvente.<sup>[31] [32]</sup> Os compostos aromáticos são adsorvidos fisicamente em materiais de carbono através de interações de dispersão entre os eletrões-π dos anéis aromáticos e das camadas grafíticas.

Por outro lado, podem formar-se ligações entre os grupos funcionais e o solvente ou com o adsortivo, como por exemplo ligações por pontes de hidrogénio com a água, numa solução aquosa (adsorção química).<sup>[31]</sup>

Existem três mecanismos que permitem explicar a adsorção neste tipo de compostos:

- Mecanismo de forças dispersivas do tipo π-π, entre o plano basal do carbono e o anel aromático;
- Mecanismo de formação de ligações por pontes de hidrogénio;
- Mecanismo de formação de complexos do tipo doadores - receptores de eletrões.

O primeiro mecanismo foi proposto por Coughlin e Ezra (1968), considerando que os grupos superficiais, contendo oxigénio, localizados lateralmente nas camadas grafíticas, possuem um carácter ácido, que promove uma diminuição da densidade eletrónica do sistema de eletrões π.<sup>[32] [33]</sup> Uma interação mais fraca, entre os eletrões π do anel aromático do fenol e dos eletrões π das camadas grafíticas, leva a uma diminuição na quantidade de fenol adsorvida. Foi sugerido, que as moléculas de água da solução formam pontes de hidrogénio com os grupos superficiais contendo oxigénio. As moléculas de água adsorvidas atuam como centros de adsorção secundários dando origem à formação de uma multicamada que bloqueia a acessibilidade dos compostos fenólicos ao interior da estrutura porosa do carvão.<sup>[32] [33]</sup>

Assim, um maior controle e um conhecimento eficaz da química superficial, do pH da solução e da força iônica, permitem melhorar a capacidade adsorptiva do nosso material. Também o adsorvente pode apresentar uma carga negativa ou positiva em função do pH do meio onde se encontra. Os grupos oxigenados podem conferir caráter ácido ou básico à superfície do carvão e, então, promover diferentes tipos de interações com o adsorvato em soluções aquosas. A carga superficial depende tanto da superfície do carvão, que estará associada a cada precursor, como do pH do meio. Uma carga superficial negativa poderá resultar da dissociação dos grupos superficiais de caráter ácido, como os grupos carboxílicos e fenólicos. Por sua vez, uma carga superficial maioritariamente positiva, sem presença de

grupos nitrogenados, poderá ser mais controversa, já que pode provir tanto grupos com carácter básico contendo oxigénio, como as pironas ou cromenos, ou da existência de regiões ricas em eletrões  $\pi$  nas camadas grafíticas, atuando como bases de Lewis, aceitando protões da fase aquosa. [31] [32] [33]

Como reportado por Morison et al. [31], Marsh et al. [32], Moreno-Castillo [33] sugeriram que os compostos aromáticos eram adsorvidos sobre os carvões através de um mecanismo de formação de complexos doadores – recetores de eletrões. O oxigénio dos grupos carboxílicos da superfície do carvão atua como doador de eletrões e o anel aromático do adsorvato como recetor. Segundo este mecanismo, a oxidação do carvão por si só poderá conduzir a uma diminuição da quantidade de fenol adsorvida. [31] [32] [33]

## 1.5. Adsorтивos

Os adsortivos, com interesse em fase líquida, são as substâncias que pertencem a grupos tão díspares como poluentes, moléculas com interesse farmacêutico, ou moléculas sonda, estas últimas utilizadas na caracterização do próprio adsorvente. Neste trabalho utilizamos o fenol e o p-nitrofenol (PNF), que são dois poluentes que se encontram frequentemente nos efluentes residuais, e que simultaneamente são consideradas moléculas que permitem a caracterização dos próprios adsorventes.

### 1.5.1. Fenol e p-nitrofenol

Muitos dos processos industriais originam uma grande variedade de compostos que poluem o ar e a água, provocando um impacto indesejável nos ecossistemas e nos seres humanos devido às suas propriedades tóxicas, cancerígenas e mutagénicas. [34] [35]

São compostos poluentes presentes em águas residuais de várias indústrias de refinação, petroquímica, produtos farmacêuticos, papel, tintas, plásticos. São persistentes em meios aquáticos poluídos e apresentam uma elevada toxicidade, mesmo em concentrações reduzidas. Além disso, a sua presença em águas residuais pode levar à formação de produtos de oxidação igualmente tóxicos (hidroquinona, catecol, quinona, entre outros). [34]

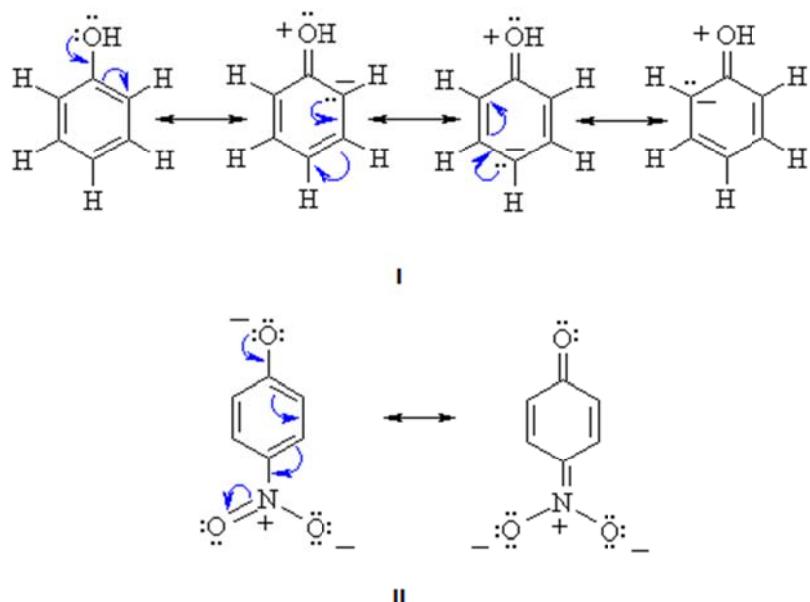
Por estas razões, existem entidades de regulamentação que nos indicam as concentrações máximas permitidas, para este tipo de compostos, no meio ambiente. São estas a Environmental Protection Agency (EPA) a nível internacional, representada em Portugal como Agência Portuguesa do Ambiente (APA). De acordo com as recomendações da União

Europeia, os limites da concentração de fenol em água potável e mineral e em efluentes residuais deverão ser inferiores a  $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$  e  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ , respetivamente. [35] [36] [37]

Por sua vez, em relação ao PNF não existem estudos exaustivos sobre os efeitos provocados nos seres humanos. Contudo, estudos realizados em animais revelaram que o PNF é mais tóxico que o 2-nitrofenol, provocando irritação na pele e nos olhos, limitação a nível sanguíneo de transporte de oxigénio pelo sangue assim como algumas evidências de células cancerígenas. [38] [39]

É de salientar que a presença do grupo nitro na estrutura de PNF provoca um aumento da acidez relativamente ao fenol. Uma vez que, o grupo nitro induz à deslocalização para si dos electrões fazendo com que o hidrogénio do grupo OH fique com maior capacidade de se libertar contribuindo para um aumento da acidez do composto, como ilustrado na figura 10.

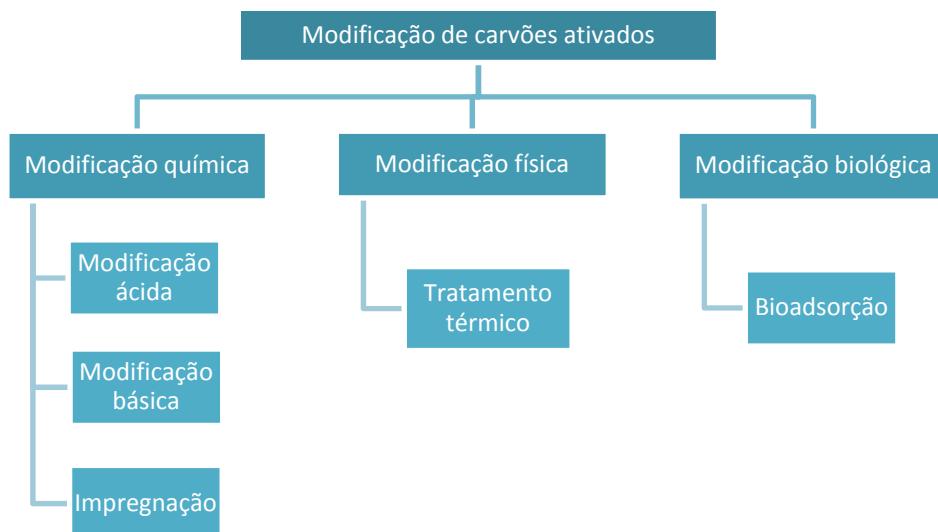
[40]



**Figura 10 - Estruturas de ressonância para fenol (I) e PNF (II)**

## 1.6.Modificação de carvões ativados

A modificação dos carvões ativados tem como objetivo melhorar as características dos mesmos e contribuir para o aumento das capacidades adsorptivas quer em fase gasosa quer em fase líquida. Estas podem ser subdivididas em três classes distintas: química, física e biológica, como ilustrado na figura 11, contudo apenas serão abordados os dois primeiros tópicos. <sup>[41] [42]</sup> Os AC podem ser modificados quimicamente através de processos de oxidação/redução superficial ou fisicamente, conduzindo a uma redução/aumento do tamanho dos poros.



**Figura 11 - Esquema representativo dos vários tipos de modificação em carvões ativados.**

## 1.6.1. Modificação química

A estrutura do carvão ativado, referida no ponto 1.3.2.2, apresenta na sua constituição vários grupos funcionais que poderão fornecer-lhe carácter ácido ou básico.

Os AC podem ser modificados quimicamente através de processos de oxidação superficial ou através de processos de remoção de grupos oxigenados.

### 1.6.1.1. Modificação química com agentes de carácter ácido

A modificação química dum adsorvente através da oxidação favorece o aparecimento de grupos oxigenados que podem desempenhar um papel importante nos processos de estreitamento do tamanho dos poros, indo até à indução de propriedades de peneiro molecular no material em causa.

Assim, a modificação ácida recorre a agentes oxidantes que favorecem o aparecimento de grupos ácidos. Frequentemente, este pós tratamento conduz também a uma redução significativa da área superficial específica e do volume total de poros. <sup>[41] [42]</sup>

Os carvões ativados modificados quimicamente com ácido são principalmente utilizados para remoção de metais pesados de águas residuais.

Dada a sua importância a nível ambiental, torna-se fulcral tentar desenvolver este tipo de modificação possibilitando assim o aumento dos grupos ácidos na superfície do carvão, como ilustrado na figura 12, sem que ocorra destruição considerável dos poros. <sup>[41] [42]</sup>

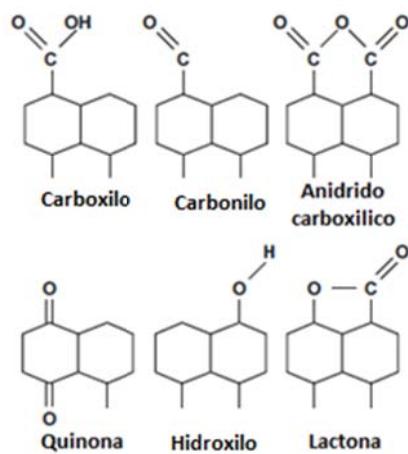


Figura 12 - Alguns grupos ácidos que se encontram na superfície dos carvões ativados;

### 1.6.1.2. Modificação química com agentes de carácter básico

As modificações químicas, com introdução de grupos básicos, realizam-se com recurso a produtos essencialmente básicos como o hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ), a ureia ( $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ) ou o amoníaco ( $\text{NH}_3$ ).<sup>[41][42]</sup>

Procura-se este tipo de modificação quando se pretende incrementar a adsorção de espécies orgânicas, por exemplo no tratamento de efluentes que contenham compostos fenólicos como o fenol e o PNF.<sup>[41][42]</sup>

Da modificação com ureia resultam grupos funcionais, onde o azoto está presente, tais como amidas, pirrol, tal como ilustrado na figura 13, que tem forte influência na basicidade do produto final, possibilitando a adsorção de moléculas essencialmente ácidas.<sup>[43][44]</sup>

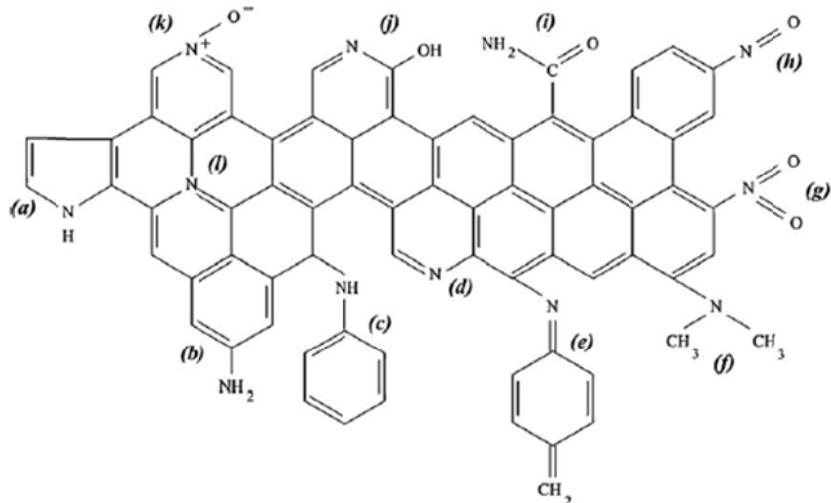


Figura 13 - Representação de grupos funcionais contendo azoto, após modificação química básica num carvão ativado. a) pirrole, (b) amina primária, (C) amina secundária; (d) piridina, (e) imina; (f) imina terciária; (g) nitro, (h) nitroso; (j) amida, (j) piridona; (k) oxido-N-piridina; (j)azoto quaternário;<sup>[43]</sup>

### 1.6.2. Modificação física

A modificação física pode ser realizada com dois objetivos opostos. A modificação a elevadas temperaturas conduz essencialmente a um aumento do volume poroso e que pode passar também por um aumento do tamanho dos poros. A modificação com recurso à deposição de compostos orgânicos voláteis permite uma redução do tamanho da entrada dos poros, mas que é frequentemente acompanhada de uma diminuição do volume poroso.

Esta última etapa possibilita a obtenção de peneiros moleculares de carbono. Se durante a preparação dos AC a carbonização/ativação provoca muitas vezes um desbloqueio e um alargamento dos poros, a deposição de carbono por pirólise de hidrocarbonetos tem como finalidade dimensionar o tamanho dos poros para os fins pretendidos.

O tratamento dos AC a elevadas temperaturas promove um aumento do volume poroso e quando conduzido em atmosfera inerte induz um carácter essencialmente básico.

Uma desvantagem encontrada neste tipo de modificação encontra-se durante o tratamento térmico, a elevadas temperaturas, onde os grupos funcionais que contêm oxigénio poderão degradar-se, originando um composto final com pouca capacidade adsorptiva.

Tem-se procurado novas técnicas de forma a melhorar os tratamentos de modificação física nomeadamente através de tratamento com plasma. Este tratamento tem como objetivo de melhorar as características químicas mantendo ou melhorando as características físicas.<sup>[42]</sup>  
<sup>[43]</sup>

Nesta técnica é utilizado carvão ativado granular (CAG) que é exposto a um plasma em vácuo na presença controlada de ar ou oxigénio. No final, verificam-se poucas alterações texturais mas haverá alterações substanciais na química superficial do material, nomeadamente um aumento da acidez superficial devido ao aumento de oxigénio na superfície carbonada.

É uma técnica que permite obter um produto final flexível na remoção de uma enorme variedade de poluentes/químicos sem diminuição na eficiência e desempenho do carvão.

### 1.7. Métodos de caracterização física e química

Os métodos de caracterização dos carvões ativados têm como objetivo determinar as características texturais e químicas da superfície. De forma a entender o seu comportamento como adsorventes torna-se essencial encontrar formas de determinação das características físicas e químicas dos carvões ativados.

Neste trabalho experimental foram utilizados vários métodos de caracterização química tais como: análise elementar, espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR) e determinação do ponto de carga zero (pcz). Cada uma destas técnicas, se aplicada em separado, fornece informação incompleta, contudo, a conjugação de todos os dados torna possível obter uma boa percepção da química superficial.

Para a caracterização textural determina-se a área superficial, o volume poroso e a distribuição de tamanho de poros, através de equações e teorias de adsorção tais como DR, BET,  $\alpha_s$ , entre outros, com recurso à análise de isotérmicas de adsorção.

### 1.7.1. Ponto de carga zero

A caracterização dos centros ácidos\básicos na superfície é fundamental para se compreender a atividade e seletividade, uma vez que fornece informação relativamente aos grupos funcionais presentes na superfície do carvão.<sup>[45]</sup> Assim, torna-se essencial quantificar estas características o que se consegue através da medição do valor do pcz (Point of Zero Charge).

Seguindo o modelo apresentado por Noh e Schwarz<sup>[45]</sup> considera-se que quando utilizamos uma suspensão AC\água superior a 7% massa/volume (m/V), após um tempo de equilíbrio, o valor de pH da mistura em estudo permanece constante e é considerado como sendo igual ao pcz da amostra.

Tendo em conta esta premissa, os carvões que apresentem  $pcz < 7$  são considerados ácidos, enquanto que se apresentarem valores de  $pcz > 7$  denomina-se carvões básicos. Esta variação de valores de pcz resulta da dissociação de grupos ionizáveis existentes na superfície do carvão. Assim, este método permite medir a tendência que a superfície do material em estudo apresenta para ficar carregada positiva ou negativamente, assim como, é indicador da oxidação da superfície, uma vez que identifica um aumento da acidez ou basicidade da superfície quando os AC são submetidos a tratamentos de modificação.

As características principais para um bom doseamento, independentemente do método de determinação escolhido, são ter uma amostra representativa de carvão, seca e não contaminada.<sup>[45]</sup>

É também necessário ter em atenção que a razão sólido/solução deve ser da ordem dos 7%, nunca inferior a 5%, uma vez que, para valores inferiores a solução estará demasiado diluída para que a medição do valor de pH seja correta.

### 1.7.2. Caracterização textural

Devido à importância da distribuição do tamanho de poros, volume poroso, área superficial, é necessário caracterizar a estrutura porosa do carvão ativado, e para isso existem várias técnicas, sendo a adsorção física de gases e vapores uma das mais utilizadas.

Quando um gás ou um vapor entra em contacto com um sólido previamente desgaseificado, parte do mesmo desloca-se e acumula-se junto da superfície do sólido, dando origem à interface sólido-gás. Este fenómeno designa-se por adsorção e pode ser descrito, como o aumento da concentração dos gases ou vapores na vizinhança dos sólidos.

As quantidades adsorvidas por unidade de massa de adsorvente dependem para cada sistema adsorvente – adsorvato, da área acessível, da temperatura e da pressão de equilíbrio.  
[29] [46] [47]

Considera-se que a área externa corresponde à área das proeminências e cavidades que são mais largas do que profundas, e a área interna às paredes dos poros e fendas que têm uma profundidade superior à largura. Na prática a distinção entre a área total, área interna ou área externa relaciona-se essencialmente com os valores determinados pelos diferentes métodos de avaliação da área específica. Os sólidos porosos têm normalmente um valor de área interna muito superior ao valor da área externa.<sup>[29] [46] [47]</sup>

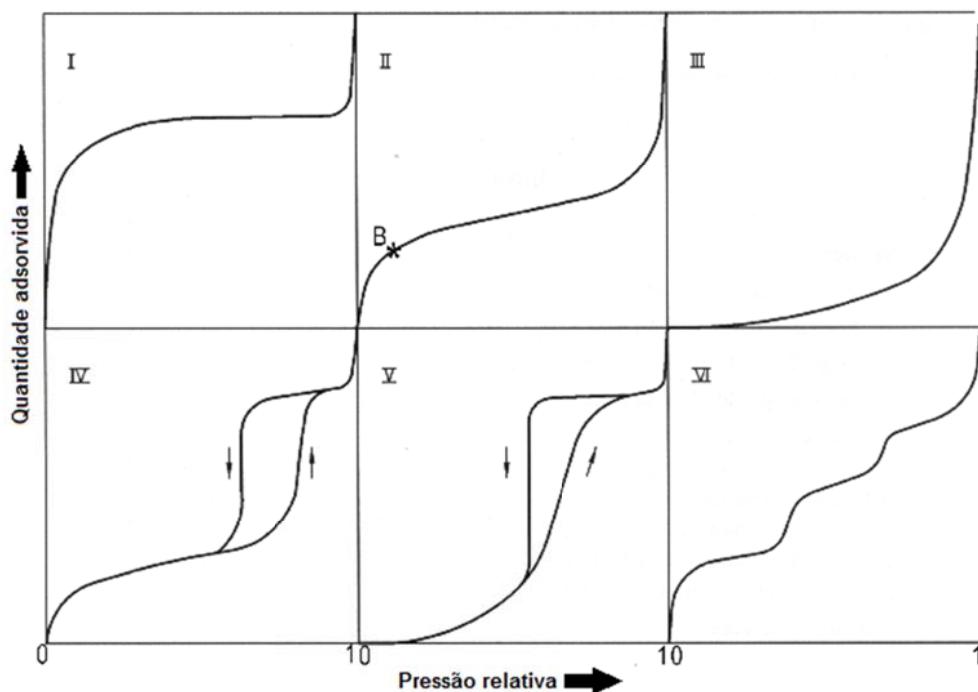
O processo de adsorção de um gás pode ser estudado e aprofundado através da realização de isotérmicas de adsorção, obtidas a partir da representação gráfica de  $n_{ads}$  (usualmente expressa em mmol/g) em função da pressão relativa ( $p/p^0$ ), onde  $p^0$  é a pressão de saturação do adsorvato, à temperatura a que decorre o ensaio.

Pela observação das isotérmicas experimentais é possível tirar algumas conclusões sobre a textura porosa do material sendo, por isso, uma ferramenta importante no estudo da caracterização de um carvão ativado.

As isotérmicas de adsorção podem ser classificadas em seis tipos característicos, apresentados na figura 14.

Em 1940, Brunauer, Deming, Deming e Teller, propuseram uma classificação (classificação BDDT)<sup>[46]</sup> das isotérmicas de adsorção constituída por apenas cinco tipos. Mais tarde, em 1985 foi adicionado à classificação original um sexto tipo, que tinha vindo a observar-se com alguma frequência.<sup>[44] [46][47]</sup>

Analisando as isotérmicas de adsorção obtidas experimentalmente, podem tirar-se algumas conclusões sobre a textura porosa do material.



**Figura 14 - Tipificação da adsorção de acordo com a IUPAC.**

As Isotérmicas do tipo I, também chamada de Langmuir, caracterizam-se pela existência de um patamar que começa a ser definido a partir de pressões relativas baixas. Estão associadas a materiais exclusivamente microporosos, como alguns carvões ativados e zeólitos. É característica da adsorção química ou da adsorção física em sólidos exclusivamente microporosos, pois é apenas nestes casos que a adsorção em multicamada está impedida praticamente desde o início, fazendo com que a isotérmica apresente um patamar que se prolonga até à pressão de saturação. Este patamar corresponde ao preenchimento dos microporos e a altura do mesmo está relacionada com o volume deste tipo de porosidade, e o seu formato deve-se aos poros que são tão estreitos que não podem acomodar mais do que uma camada molecular simples nas paredes. Ou seja, quanto mais retangular for a curva, mais estreita será a distribuição de tamanho de poros. [29] [46] [47]

As isotérmicas do tipo II traduzem uma adsorção em mono/multicamada e estão associadas a adsorção física que pode ocorrer em sólidos não porosos. São caracterizadas por possuir duas inflexões, uma para valores de pressão relativa menores que 0,1 e outra para valores superiores a 0,9. A primeira inflexão é considerada como a indicação da existência de preenchimento da primeira camada adsorvida. [29] [46] [47]

As isotérmicas do tipo III são pouco frequentes e traduzem-se numa isotérmica convexa em relação ao eixo das abscissas, indicando uma adsorção pouco energética,

comparativamente com as isotérmicas do tipo II. Correspondem, assim, a um mecanismo de adsorção em que as interações gás-sólido são particularmente fracas.

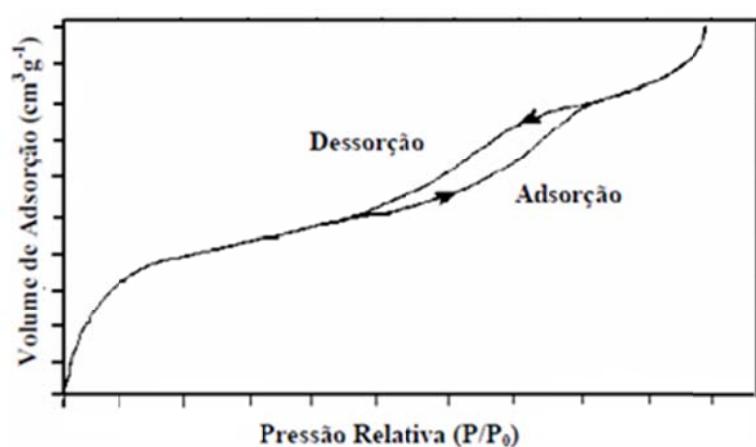
Por sua vez, as isotérmicas do tipo IV apresentam um patamar a pressões relativas altas, e podem também apresentar um ciclo de histerese, que surge quando o mecanismo de preenchimento de mesoporos por condensação capilar é diferente do mecanismo de desadsorção dos mesmos.

As Isotérmicas tipo V são características de materiais em que a adsorção é baseada numa fraca interação gás-sólido. Desta forma, são de difícil interpretação e pouco comuns.

Por fim, as isotérmicas do tipo VI, estão associadas a superfícies uniformes não porosas e traduzem um mecanismo de adsorção em multicamada. Cada patamar representa a formação de uma camada, a pressões relativas diferentes. Ou seja, dá-se um fenómeno de adsorção cooperativa em que as camadas que vão sendo adsorvidas facilitam a adsorção da camada seguinte, ou seja, a interação entre as camadas é superior à afinidade entre a superfície e o adsorvato. <sup>[29] [46] [47]</sup>

### 1.7.2.1. Histerese e condensação capilar

Quando é feita a adsorção de gases em sólidos porosos, por vezes, a curva correspondente à adsorção pode não coincidir com a curva de desadsorção, formando-se um ciclo que se designa de histerese. Este fenómeno deve-se à condensação e à evaporação do adsorvato que, no interior dos poros, surgem a valores de pressão diferentes, como ilustrado na figura 15.



**Figura 15 - Representação de uma isotérmica do tipo IV, onde é representado a curva correspondente a adsorção, desadsorção e o correspondente do ciclo de histerese.**

### 1.7.3. Métodos de análise das isotérmicas de adsorção

Existem vários métodos para analisar as isotérmicas de adsorção, de modo a obter os diversos parâmetros estruturais (área específica, volume poroso, distribuição de tamanho de poros).

#### 1.7.3.1. Modelo e equação de Brunauer-Emmer-Teller (BET)

O modelo de Brunauer, Emmet e Teller (BET), aplicado à análise das isotérmicas de adsorção, constitui uma ferramenta essencial para a determinação da área superficial dos carvões ativados.<sup>[29] [46] [47]</sup>

Este modelo foi proposto em 1938,<sup>[48]</sup> por forma a interpretar a adsorção em multicamada em sólidos não porosos com base na adsorção física devido a forças de van der Waals, com aplicação privilegiada para a análise de isotérmicas de adsorção do tipo II.

O modelo de BET admite a existência de um equilíbrio dinâmico entre a adsorção e a desadsorção, considerando a possibilidade de poder haver adsorção em multicamadas.

Tendo em conta estas características torna-se possível, de uma forma geral, explicar a forma da isotérmica tipo II, sendo compatível com o fenómeno de adsorção física, excluindo o fenómeno de adsorção química. A equação que define o modelo BET, e apresentada na equação 1, pode ser deduzida tendo em conta que :<sup>[29] [46] [47] [48]</sup>

- A velocidade de adsorção é igual a velocidade de desadsorção, para cada camada adsorvida;
- A partir da adsorção da segunda camada, o calor de adsorção mantém-se constante e igual ao calor de condensação do gás;
- Quando se verifica a igualdade  $p=p^0$ , o adsorvato condensa, como um líquido comum, e o número de camadas adsorvidas é infinito.

Sendo assim, obtém-se a equação BET, que normalmente é utilizada na forma linear:

$$\frac{p/p^0}{n^{ads}(1 - p/p^0)} = \frac{1}{n_m^a C} + \frac{c - 1}{n_m^a C} \frac{p}{p^0} \quad (Equação\ 1)$$

Onde  $n_{ads}$  corresponde à quantidade adsorvida à pressão  $p$  e à temperatura  $T$ ;  $p^0$  é a pressão de saturação do adsorvato à temperatura  $T$ ;  $n^a_m$  é a quantidade adsorvida necessária para preencher uma monocamada e  $C$  é a constante de BET, dada por  $C = \exp(E_1 - E_L/RT)$ , em que  $E_1$  e  $E_L$  correspondem, respetivamente, ao calor de adsorção relativo à primeira camada adsorvida e ao calor de condensação do adsorvato. [29] [46] [47] [48]

Esta equação foi aplicada aos dados experimentais obtidos através dos ensaios de adsorção de azoto a 77K, representando-os graficamente na forma:

$$\frac{p/p^0}{n^{ads}(1-p/p^0)} \text{ vs } \frac{p}{p^0} \quad (Equação 2)$$

O declive ( $m$ ) e a ordenada na origem ( $b$ ) da reta ajustada, para uma gama restrita de pressões relativas, permitem calcular a capacidade da monocamada  $n^a_m$  (mol/g), pela aplicação da equação:

$$n^{ads} = \frac{1}{m + b} \quad (Equação 3)$$

Após determinar o número de moles adsorvidas na monocamada é então possível calcular a área específica, relacionando-as, pela fórmula:

$$A_{BET} = n^a_m N_A a_m \quad (Equação 4)$$

Onde  $N_A$  corresponde ao número de Avogadro ( $6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ) e  $a_m$  é a área média ocupada por uma molécula de adsorvato na monocamada. Para a adsorção de azoto a 77K,  $a_m = 0,162 \text{ nm}^2$ . [29] [46] [47] [48]

Como se referiu anteriormente a equação de BET foi originalmente deduzida e proposta para ser aplicada a isotérmicas do tipo II, apresenta validade no intervalo de pressões relativas entre  $p/p^0 = 0,05$  e  $p/p^0 = 0,3$ . A pressões relativas diferentes do intervalo de aplicação, a equação de BET permite prever quantidades adsorvidas que podem ser menores ou maiores, do que as quantidades reais e os valores das áreas calculados não serão correctos. No caso de adsorventes microporosos, o intervalo de validade da equação de BET é mais restrito, verificando-se desvios a partir de  $p/p^0$  próximos de 0,1. No caso de materiais microporosos, a área superficial determinada pelo modelo BET pode não ter um verdadeiro significado físico, uma vez que a adsorção que ocorre neste tipo de materiais não é feita por sobreposição de

camadas mas sim pelo preenchimento da microporosidade. Sendo assim, a área superficial determinada por este modelo deverá ser encarada com uma área superficial aparente. [29] [46] [47] [48]

### 1.7.3.2. Modelo $\alpha_s$

Este método tem como base a comparação da isotérmica de adsorção experimental com uma isotérmica padrão do mesmo adsorvato, obtida num material não poroso com características de química superficial semelhante ao material em estudo [29] [46] [47] [48]

Com o objetivo de determinar o volume microporoso, substitui-se a variável  $n_{ads}$  por  $n_s$ , que traduz a quantidade adsorvida a um determinado valor de pressão relativa  $(p/p^0)_s$ . Em termos práticos  $(p/p^0)_s=0,4$  de modo a garantir o preenchimento total dos microporos. Sendo assim é traçada uma isotérmica padrão, que divide os valores de adsorção padrão,  $n$ , por  $n_{0,4}$ , a quantidade adsorvida pelo material de referência a  $(p/p^0)_s=0,4$ . O quociente  $n/n_{0,4}$  é assim designado por  $\alpha_s$  e a isotérmica no material de referência é obtida representando graficamente  $\alpha_s$  em função de  $p/p^0$ . [29] [46] [47] [48] [30]

Conjugando a quantidade adsorvida obtida a partir da isotérmica de adsorção experimental em função dos valores de  $\alpha_s$ , obtém-se uma representação gráfica semelhante à apresentada nas figuras 16 e 17 e que, no caso particular dos carvões ativados, apresenta duas seções lineares.

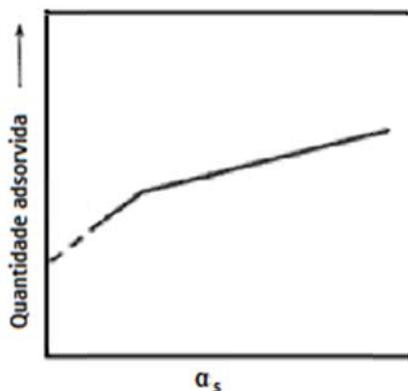


Figura 16 - Representação gráfica  $\alpha_s$  para um adsorvente microporoso;

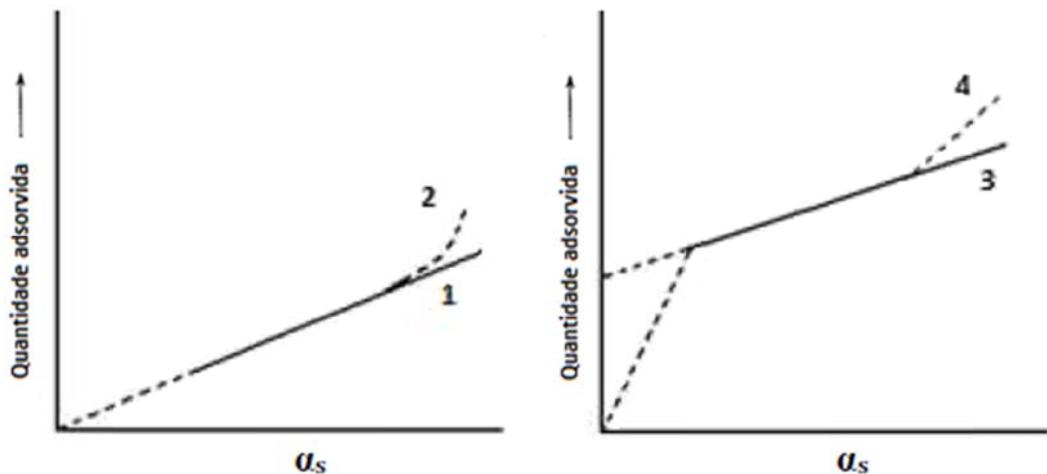


Figura 17 – Representação  $\alpha_s$  para diferentes tipos de materiais;<sup>[29]</sup>

A primeira seção observa-se normalmente a valores de  $\alpha_s < 1$  ( $p/p^0 < 0,4$ ), e a intersecção com o eixo das ordenadas indica o volume dos microporos mais estreitos. A segunda zona linear encontra-se normalmente para valores de  $\alpha_s$  mais elevados ( $1 < \alpha_s < 2$ ) e a intersecção com o eixo das ordenadas fornece o valor do volume microporoso total.<sup>[49]</sup>

Na figura 17, a reta 1 é característica de sólidos não porosos e a curva 2 indica a presença de materiais mesoporosos. Se a amostra em estudo diferir da referência apenas na área superficial e não na porosidade, então a representação  $\alpha_s$  irá ser uma reta que passa pela origem. Se, pelo contrário, a amostra em estudo apresentar meso ou microporosidade irão observar-se desvios à linearidade.<sup>[29] [30] [49]</sup>

A reta 3 corresponde à análise referente a um material microporoso e a reta 4, a um material micro e mesoporoso. Os desvios negativos a linearidade indicam a presença de microporosidade. A extrapolação da parte linear até ao eixo das ordenadas permite estimar o volume microporoso, convertendo a quantidade adsorvida em volume líquido através da densidade do adsorvato no estado líquido.<sup>[29] [30] [49]</sup>

### 1.7.3.3. Equação de Dubinin-Radushkevich (DR)

A equação de Dubinin-Radushkevich (equação DR) admite que o fenómeno de adsorção envolve o preenchimento do volume microporoso e não a formação de várias camadas nas paredes dos poros. A equação DR é usada na sua forma linearizada:

$$\log w_{ads} = \log w_0 - B \left( \frac{T}{\beta} \right)^2 \log^2 \left( p^0 / p \right) \quad (Equação 5)$$

$$B = 5,304 \left( \frac{R}{E_0} \right)^2 \quad (Equação 6)$$

onde  $w_{ads}$  é o volume ocupado pela fase adsorvida,  $w_0$  é o volume microporoso, que designar-se-á por  $V_{DR}$ ,  $B$  uma constante independente da temperatura e característica da estrutura porosa do adsorvente,  $E_0$  é a energia característica e  $T$  a temperatura do ensaio de adsorção,  $\beta$  é o coeficiente de afinidade (apresenta o valor de 0,33 quando o adsorvato é o azoto),  $p$  será a pressão de equilíbrio e  $p^0$  é a pressão de saturação.

A representação gráfica de  $\log w_{ads}$  vs  $\log^2(p^0/p)$  traduz a equação DR, ou seja numa reta cuja ordenada na origem é dada por  $\log w_0$  e o declive por  $B(T/\beta)^2$ . Esta representação apenas é linear para valores de pressão relativa baixos, uma vez que se verificam desvios da linearidade à medida que o valor da pressão relativa aumenta, isto para os sólidos que não apresentam exclusivamente microporosidade.

#### 1.7.4. Adsorção em fase líquida

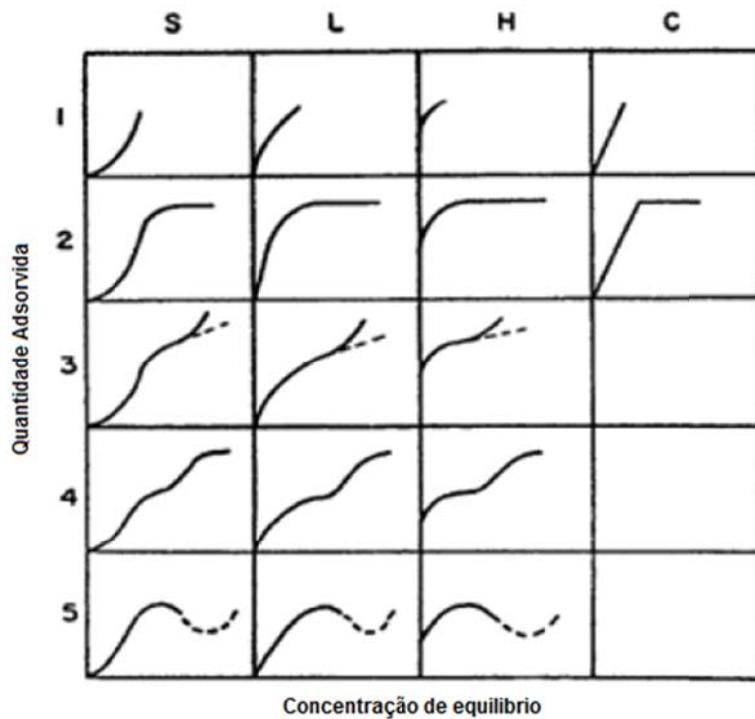
A adsorção em fase líquida é um dos métodos mais utilizados para a remoção de poluentes de águas residuais e depende das características do adsorvente, do adsorvato e do pH do meio.

A isotérmica de adsorção é a relação entre a quantidade de adsorvato adsorvido por unidade de massa de adsorvente e a concentração de solução no equilíbrio, a temperatura constante. A quantidade adsorvida é definida pela equação 7:

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad (Equação 7)$$

Em que  $q$  é a quantidade adsorvida em  $\text{mg g}^{-1}$  (ou  $\text{mol g}^{-1}$ ),  $C_0$  a concentração inicial de adsorvato em  $\text{mg L}^{-1}$ ,  $C_e$  a concentração de adsorvato em equilíbrio também em  $\text{mg L}^{-1}$ ,  $V$  o volume de solução em litros e, por fim,  $W$  a massa de adsorvente em gramas.<sup>[51][52]</sup>

As isotérmicas de adsorção em fase aquosa foram classificadas segundo Giles<sup>[29]</sup> em quatro grupos principais: S, L, H e C, como mostra a figura 18.



**Figura 18 - Classificação das isotérmicas de adsorção em fase aquosa;**<sup>[29]</sup>

Nas isotérmicas do tipo S existe uma inclinação linear e convexa em relação à abcissa. A adsorção inicial é baixa e aumenta à medida que o número de moléculas adsorvidas aumenta. Em primeiro, as forças atrativas soluto – soluto na superfície podem causar adsorção cooperativa que leva à forma S. Em segundo lugar, a adsorção de um soluto pode ser inibida por uma reação de competição dentro da solução, tal como uma reação de complexação com um ligando.

A isotérmica tipo L é caracterizada por possuir uma inclinação não linear e uma região côncava em relação ao eixo da concentração. O tipo L, no caso de compostos fenólicos, sugere que a adsorção da molécula de fenol ocorra numa posição paralela do anel aromático à superfície do carvão ativado, não existindo uma forte competição entre o adsorvato e o solvente para ocupar os sítios ativos. Nesse caso, há uma diminuição da disponibilidade destes pontos de adsorção quando a concentração da solução aumenta.

As isotérmicas do tipo H são um caso especial da curva do tipo L, uma vez que é observada quando a superfície do adsorvente possui alta afinidade pelo soluto adsorvido. Por fim, as isotérmicas do tipo C, possuem uma representação linear, não sendo muito comuns na adsorção em carvões ativados.<sup>[51][52]</sup>

### 1.7.5. Equação de Langmuir

A equação de Langmuir aplica-se normalmente a processos que satisfazam as hipóteses propostas para o modelo. Dentro destas hipóteses engloba-se a teoria de que as moléculas são adsorvidas e aderem na superfície do adsorvente em sítios definidos e localizados.<sup>[51] [52]</sup>

Cada centro ativo da superfície só pode acomodar uma, e somente uma entidade adsorvida, satisfazendo assim a regra da monocamada de que a energia do adsorvato é a mesma em todos os centros ativos da superfície, não dependendo da presença ou ausência de outras entidades adsorvidas nos sítios vizinhos.<sup>[51] [52]</sup>

A equação da Langmuir pode apresentar-se sob forma não linear (8a) e linear (8b):<sup>[52]</sup>

$$(a) q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (b) \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b q_m} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (\text{Equação 8})$$

Em que  $q_e$  é a quantidade de adsorvato no equilíbrio em mg g<sup>-1</sup>,  $b$  representa a constante de Langmuir em L mg<sup>-1</sup>,  $q_m$  é a capacidade de adsorção da monocamada em mg g<sup>-1</sup> e, por fim,  $C_e$  é a concentração da solução no equilíbrio em mg L<sup>-1</sup>.

No gráfico da linearização, a partir do declive obtém-se o valor de  $q_m$  e da ordenada na origem o valor de  $b$ , sendo  $b$  uma medida direta da afinidade do adsorvato - adsorvente.<sup>[51] [52]</sup>

### 1.7.6. Equação de Freundlich

A equação de Freundlich aplica-se normalmente a processos em que há adsorção em superfícies em que a distribuição de energia não é uniforme. Assim, pode representar-se esta equação de forma não linear (9a) e linear (9b):

$$(a) q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (b) \ln(q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{Equação 9})$$

Em que  $q_e$  é a quantidade de adsorvato no equilíbrio em mg g<sup>-1</sup>,  $K_F$  é a constante de Freundlich em ((mg g<sup>-1</sup>) (L mg<sup>-1</sup>)<sup>1/n</sup>),  $C_e$  é a concentração da solução no equilíbrio em mg L<sup>-1</sup> e, por fim,  $n$  é o expoente de Freundlich.

A constante de Freundlich,  $K_F$ , mede a capacidade relativa de adsorção do adsorvente e o expoente de Freundlich,  $n$ , é uma constante que indica a força da adsorção.

A equação de Freundlich é usualmente coincidente com a equação de Langmuir para concentrações de gamas moderadas. A discordância entre as duas equações dá-se sobretudo para as concentrações mais elevadas, uma vez que a equação de Langmuir tende para um patamar que corresponde a saturação da monocamada, contrariamente a equação de Freundlich que apresenta uma assimptota para concentrações muito elevadas.

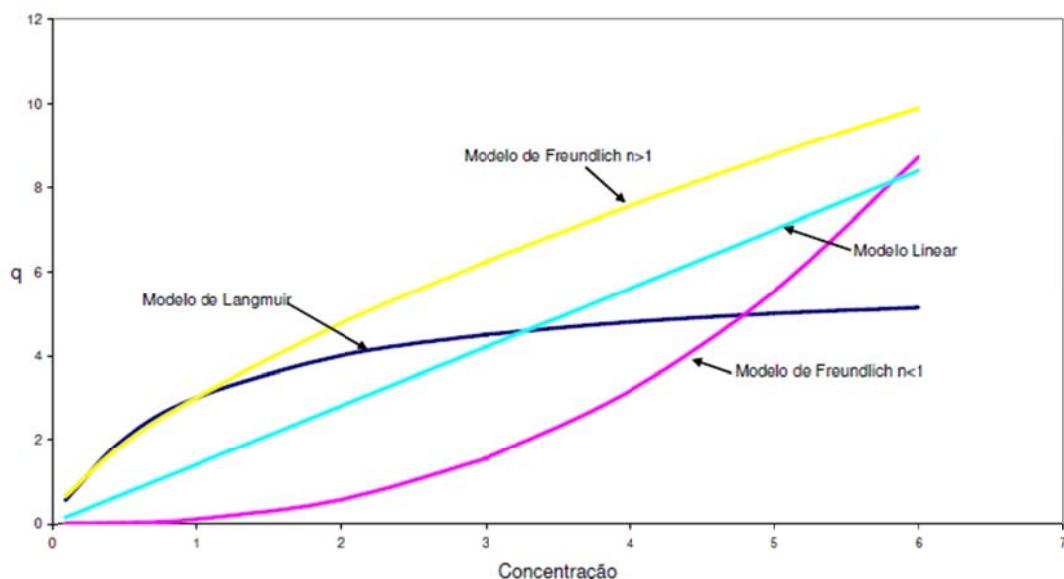


Figura 19 - Representação gráfica dos modelos de Langmuir e Freundlich com base nas equações lineares e não lineares;<sup>[53]</sup>

## Parte Experimental



## 2. Parte Experimental

### 2.1. Equipamentos, reagentes e gases

#### 2.1.1. Percursos

- Desperdício de politereftalato de etileno (PET) reciclado sob a forma granular, fornecido por Selenis Portugal, Lda.;
- Desperdícios de cortiça sob a forma granular;
- Tecido de carbono ativado de rayon viscose.

#### 2.1.2. Produção de carvões ativados

- Forno horizontal Termolab tipo TH, com controlador de temperatura Eurotherm modelo 904 e temperatura máxima de aquecimento de 1350ºC;
- Azoto C - 45 da Gasin (pureza 99,995%);
- Dióxido de carbono, CO<sub>2</sub>, C50 da Linde (pureza 99,999%).

#### 2.1.3. Espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier

- Espectrómetro de infravermelho com transformadas de Fourier da Perkin Elmer modelo Paragon1000PC a funcionar com programa informático Spectrum v.1.10B;
- Pastilhador da Specac com 13mm de diâmetro;
- Prensa hidráulica da Specac, pressão máxima 15 toneladas;
- Brometo de potássio, KBr, para FTIR da Aldrich, com grau de pureza >99%.

#### 2.1.4. Determinação do ponto de carga zero

- Nitrato de sódio, NaNO<sub>3</sub> p.a. Riedel-de-Haën;
- Banho termostatizado Grant modelo SS40-D;
- Medidor de pH Crisom modelo 2002 com compensador de temperatura ( $\pm 0,01/\text{pH}$ );
- Microelectrodo de pH da Crison (diâmetro 3mm, volume de amostra >50mL).

#### 2.1.5. Adsorção de azoto a 77K

- Equipamento de análise monométrica Quadrosorb, da Quantachrome,
- Azoto da Air Liquide (pureza 99.9990%);
- Desgaseificador Master Prep, da Quantachrome.

### **2.1.6. Análise elementar**

- Analisador elementar da Eurovector modelo EuroEA (CHNS+O);
- Microbalança Sartorius modelo M2P (0,001mg);
- Cápsulas de tungsténio 3,5x5mm (para a análise de carbono, hidrogénio, azoto e enxofre) e prata (para análise de oxigénio);
- Sulfanilamida utilizada como referência para a quantificação de carbono, hidrogénio, azoto e enxofre (composição: 41.84% em carbono, 4.68% em hidrogénio, 16.27% em azoto, 18.62% em enxofre e 18.58% em oxigénio) e a ciclohexanona-2,4-dinitro fenil hidrazona (composição: 51.79% em carbono, 5.07% em hidrogénio, 20.14% em azoto e 23.00% em oxigénio) para quantificação de oxigénio;
- Hélio 4.6 da Linde (pureza 99.996%);
- Oxigénio 4.5 da Linde (pureza 99.995%).

### **2.1.7. Adsorção de fenol e paranitrofenol em fase líquida**

- Banho termoestatizado Grant Instruments Ltd. modelo SS40-D;
- Micropipeta;
- Fenol p.a. da Aldrich;
- P-nitrofenol (PNF) p.a. da Aldrich,
- Hidróxido de sódio, NaOH, p.a. da Pronolab;
- Ácido clorídrico, HCl, a 37% da Panreac;

### **2.1.8. Doseamento de fenol e p-nitrofenol**

- Espectrofotometro UV-Vis Thermo Electron Corporation modelo Nicolet Evolution 300;
- Células para espectrofotometria de sílica fundida.

### **2.1.9. Equipamentos de uso comum**

- Estufa WTC Binder com temperatura máxima de 250°C;
- Balança analítica Mettler modelo Toledo AG245 ( $\pm 0,1\text{mg}$ );

## 2.2. Procedimento Experimental

### 2.2.1. Produção de carvões ativados

Na produção dos carvões ativados utilizaram-se três tipos de precursores PET, cortiça e tecido de carbono, com recurso a métodos de preparação diferentes.

#### 2.2.1.1. Carvões ativados preparados a partir de PET

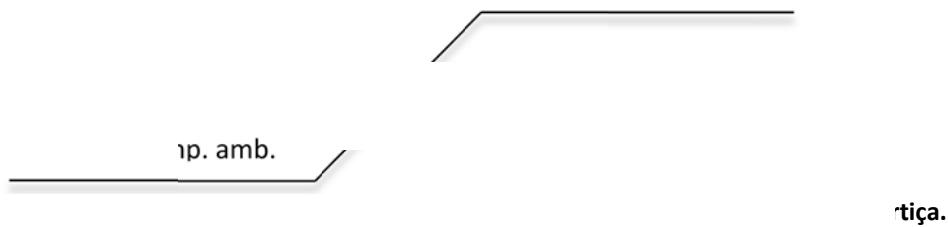
Todos os AC obtidos a partir de PET foram preparadas no forno horizontal Termolab, sob atmosfera inerte de N<sub>2</sub>, num fluxo de 85ml min<sup>-1</sup> durante todo o processo de carbonização/ativação.

O precursor foi colocado, a temperatura ambiente, numa barquinha metálica, com hidróxido de potássio (KOH), numa proporção de KOH/precursor = 2. A barquinha foi então colocada no forno, e submetida a uma rampa de aquecimento de 10°C por minuto até atingir 700°C, temperatura à qual permaneceu durante 60 min.

A amostra foi arrefecida sob atmosfera inerte até atingir a temperatura ambiente. Após a carbonização/ativação, as amostras foram transferidas para um copo de precipitação onde foram lavadas repetidamente com água destilada, até que o pH da água de lavagem fosse idêntico ao pH da água destilada utilizada. Por fim, foram secas numa estufa a 100°C durante aproximadamente 12h. O rendimento médio na preparação dos AC foi de 30%. Todas as amostras de carvão ativado, preparadas a partir de PET sob estas condições foram identificadas com as iniciais PET.

#### 2.2.1.2. Carvões ativados preparados a partir de cortiça

O granulado de desperdícios de cortiça foi colocado com o KOH, numa razão de 1:2 numa barquinha cerâmica e transferido para o forno horizontal, onde foi submetido a uma rampa de aquecimento de 10 °C por minuto até atingir 700 °C, temperatura à qual se manteve durante 120 min. Esta etapa decorreu sob atmosfera inerte de N<sub>2</sub>, com um fluxo de aproximadamente 85ml min<sup>-1</sup>, como ilustrado na figura 20.



Terminada a carbonização/ativação, a amostra foi arrefecida sob atmosfera inerte até atingir a temperatura ambiente.

Após a carbonização/ativação, as amostras foram transferidas para um copo de precipitação onde foram lavadas repetidamente com água destilada, até que o pH da água de lavagem fosse idêntico ao pH da água destilada utilizada. Por fim, foram secas numa estufa a 100 °C durante aproximadamente 12 horas. Todas as amostras de carvão ativado, preparadas a partir de cortiça sob estas condições foram identificadas com as iniciais de Cor.

### 2.2.2. Tecido de carvão ativado

As amostras de tecido encontravam-se já ativadas segundo procedimentos prévios.<sup>[54]</sup> As amostras de tecido foram preparadas a partir de viscose rayon, pela carbonização em fluxo de azoto a 850 °C seguido por uma ativação física com CO<sub>2</sub> à mesma temperatura.

O tecido de carbono ativado foi ainda submetido a uma modificação superficial, a uma temperatura de 400 °C sob fluxo de azoto durante 4 horas, como sugerido por Carrot et. al (1991). As amostras resultantes deste processo foram identificadas com as iniciais de Tec.

## 2.3. Modificação dos carvões ativados

Os carvões ativados obtidos a partir de PET, Cor e Tec, foram submetidos a modificações de forma a induzir nos mesmos novas características estruturais e químicas que permitam um aumento do desempenho na adsorção em fase líquida. Foram estudados dois tipos de modificação, um com ureia e outro com hidróxido de sódio.

### 2.3.1. Modificação de carvões ativados com hidróxido de sódio

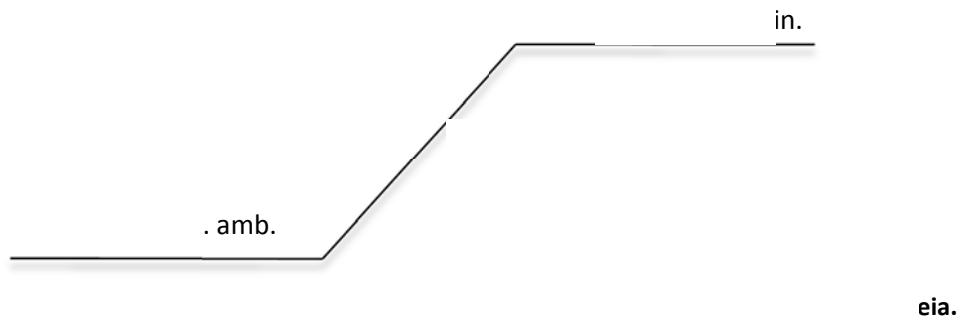
Uma amostra de aproximadamente 0,5 g de carvão ativado foi misturada, num copo de precipitação com 100 mL de uma solução de NaOH com uma concentração de 1M, com uma pureza de 98,6%. A suspensão foi mantida em agitação durante 2 horas a uma temperatura média de 90 °C.

A amostra foi lavada com água destilada, até que a água de lavagem atingisse um valor de pH idêntico ao da água destilada utilizada. A amostra foi filtrada e colocada numa estufa, a 100°C durante 12 horas. Para os AC modificados, segundo este procedimento, adotamos a designação de PET NAOH, Cor NaOH e TEC NaOH.

### 2.3.2. Modificação de carvões ativados com Ureia

Uma amostra de aproximadamente 0,5 g de carvão ativado foi adicionada a 100 mL de solução aquosa, previamente preparada, contendo 0,2 g de ureia com 99,5% de pureza. A suspensão resultante foi mantida, sob agitação, durante 5 horas, a 90 °C.

A suspensão foi filtrada e seca numa estufa a 100 °C. A amostra seca foi colocada numa barquinha metálica e levada a carbonizar no forno horizontal, sob um fluxo de azoto de  $85 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , e submetida a numa rampa de 10 °C por minutos, até a temperatura final de 700 °C, permanecendo a esta temperatura durante 60 minutos. A amostra foi deixada a arrefecer no forno, numa atmosfera inerte, até à temperatura ambiente, segundo o fluoxograma da figura 21.



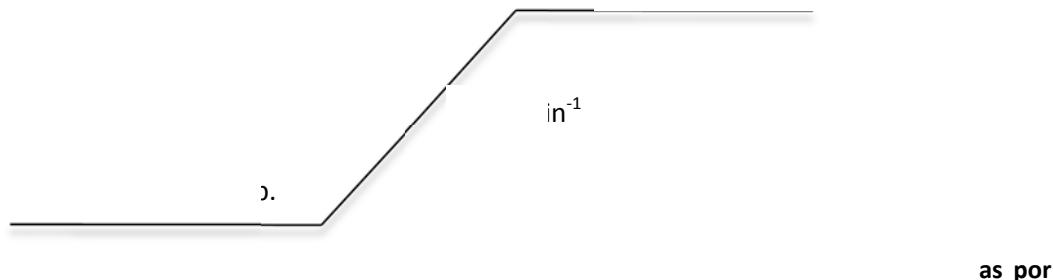
Após ser retirada do forno, a amostra foi colocada num copo de precipitação, onde foi lavada com água destilada, sob agitação e a uma temperatura de 80 °C, durante aproximadamente 1 hora. Por fim, a solução foi filtrada e o filtrado foi colocado, novamente, na estufa, a uma temperatura de 100 °C até que a amostra final ficasse definitivamente seca. Para os AC modificados segundo este procedimento, adotamos a designação de PET-U, Cor-U e TEC-U.

## 2.4. Caracterização física e química das amostras

### 2.5. Adsorção de Azoto

A caracterização estrutural foi realizada com recurso à adsorção de azoto a 77K, num Quadrasorb, um equipamento volumétrico automatizado de análise manométrica.

As amostras foram inicialmente submetidas a um processo de desgaseificação. Assim, colocou-se cerca de 0,05 de AC a analisar numa célula de sílica fundida, esta foi devidamente pesada, isolada e posicionada no *Master Prep Degasser*, onde se procedeu à desgaseificação. Este processo ocorreu com uma rampa de aquecimento de  $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , até aos  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , e permaneceu a esta temperatura durante 5 horas, como ilustrado na figura 22.



Depois de a amostra arrefecer à temperatura ambiente, esta foi isolada, pesada e colocada no interior do aparelho quadrasorb. Todos os parâmetros específicos do método a executar foram definidos e enviados para o aparelho responsável pelo começo da adsorção de azoto a 77 K. Consequentemente foram obtidas as isotérmicas de azoto a 77 K que foram analisadas pelos métodos de  $\alpha_s$ , Dubinin-Radushkevich (DR) e Brunauer-Emmett-Teller (BET).

### 2.5.1. Espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR)

Numa primeira etapa, tornou-se essencial definir uma proporção ótima entre KBr e amostra que garantisse não só uma fiabilidade nos resultados como também que nos permitisse observar de forma clara e inequívoca todos os picos essenciais que nos permitisse identificar todas as alterações entre amostras. Inicialmente partiu-se de uma proporção de 1:1000, na qual não se conseguiam distinguir as principais diferenças nas amostras. Assim, tornou-se fulcral definir as razões entre o AC e KBr a utilizar, experimentando diluições de 1:500, 1:250 e 1:100. Chegou-se à conclusão que, para estes AC, a diluição de 1:250, era a que apresentava a melhor resposta.

As pastilhas preparadas continham cerca de 0,3 mg de carvão ativado e 75 mg de KBr, estas quantidades foram transferidas para um almofariz de ágata onde foram trituradas até a obtenção de uma amostra final homogénea. Cerca de 70 mg desta mistura foram transferidas para um pastilhador e sujeitas a uma prensa hidráulica de 10 Ton durante cerca de 5 min. De forma a retirar o excesso de água, uma vez que o KBr é bastante higroscópico, todas as pastilhas foram colocadas numa estufa a 100 °C durante algumas horas.

O arrefecimento e transporte de todas as amostras foram efetuados dentro de um exsicador, tentando garantir que estas ficassem o mais secas possível.

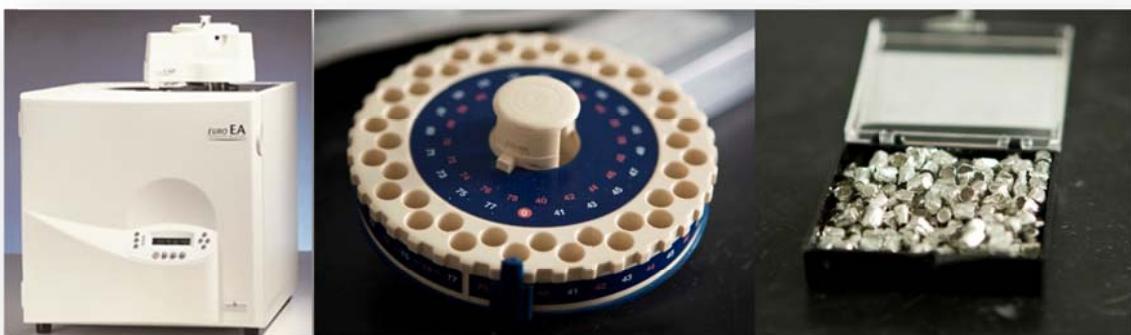
Todas as pastilhas foram analisadas sob as mesmas condições, isto é, sob uma resolução de  $8,0\text{ cm}^{-1}$ , numa gama de número de onda entre  $4000$  e  $400\text{ cm}^{-1}$ , a uma velocidade de varrimento de  $0,5\text{ cm s}^{-1}$ , com um intervalo de  $0,5\text{ cm}^{-1}$  e 100 varrimentos por amostra. Previamente foi realizada a análise de um branco, que consistia numa pastilha constituída apenas por KBr, por forma a indicar ao programa utilizado, quais os compostos a subtrair nas amostras preparadas analisadas.

## 2.5.2. Analise Elementar

A análise elementar dos vários AC teve como objetivo determinar o teor em oxigénio (O), carbono (C), hidrogénio (H), azoto (N) e eventualmente enxofre (S).

Para tal, as amostras foram colocadas em pequenas cápsulas de tungsténio que por sua vez foram colocadas na tómbola porta amostras do aparelho, como ilustrado na figura 23.

Em cada cápsula foram colocadas entre 2 a 3 mg de cada AC, sendo as análises efetuadas em triplicado. No início da corrida foi colocada uma cápsula contendo o padrão, e também uma cápsula de tungsténio vazia, para permitir a correcção nas análises seguintes.



Todas as amostras foram colocadas no porta amostras com uma ordem específica, isto é, entre cada trio de amostras é deixado um by-pass ou espaço em branco, permitindo controlar as perdas de amostra e a exaustão do tubo, conforme os dados apresentados na tabela 3.

Este procedimento foi repetido no caso do doseamento de oxigénio, com as devidas ressalvas.

O porta amostras foi colocado no analisador elementar, todas as operações e comandos foram dados ao aparelho através do software informático Callidus v.2E2. As amostras foram carbonizadas a 1040 °C, na presença de oxigénio. Os gases resultantes foram arrastados por um gás inerte, neste caso hélio, para a coluna cromatográfica que se encontrava a 60 °C, onde foi efetuada a separação dos diferentes componentes. A identificação dos mesmos foi feita por um detetor de condutividade térmica.<sup>[55]</sup>

**Tabela 3 - Representação do método de análise do analisador elementar.**

Posição no porta amostras	Tipo de análise
<b>1</b>	By-pass
<b>2</b>	By-pass
<b>3</b>	Branco
<b>4</b>	By-pass
<b>5</b>	Padrão
<b>6</b>	By-pass
<b>7</b>	Cor
<b>8</b>	Cor
<b>9</b>	Cor
<b>10</b>	By-pass
<b>11</b>	Cor-Na
<b>12</b>	Cor-Na
<b>13</b>	Cor-Na
<b>14</b>	By-pass
...	...

Este processo foi também seguido no caso do doseamento do oxigénio, mas apenas na presença de gás inerte.

Todos os dados obtidos foram tratados através do mesmo programa informático, Callidus v.2E2, que recorrendo a processos de integração das bandas cromatográficas permitiu a obtenção de um relatório com as quantidades específicas de cada elemento.

### 2.5.3. Adsorção fase Líquida

#### 2.5.3.1. Estudos cinéticos de adsorção

A determinação do tempo de equilíbrio para a adsorção do PNF foi realizada colocando em oito erlenmeyers 25 mg de AC e 25 mL de solução PNF, com uma concentração de 1 mM. As suspensões foram isoladas e colocadas, em agitação contínua, num banho termostatizado à temperatura ambiente. Após os diferentes tempos de equilíbrio, ou sejam 0, 6, 12 horas e 1, 2, 3, 4 e 7 dias, as suspensões foram filtradas e os valores das absorbâncias foram registados a um c.d.o. de 399 nm.

#### 2.5.3.2. Influência do pH do meio

Por forma a analisar a influência do pH na adsorção do fenol e do p-nitrofenol, foram preparadas três soluções padrão dos adsortivos 1 mM, em meio ácido, em meio neutro e em meio alcalino, com um pH próximo de 3, de 7 e de 12, respetivamente.

Estas suspensões foram colocadas, devidamente isoladas com uma rolha de borracha, num banho termostatizado a 25 °C com uma agitação mecânica constante durante 48 horas.

Procedeu-se à filtração das suspensões e respetiva análise por UV-VIS, obtendo as quantidades adsorvida sem função do pH do meio.

#### 2.5.3.3. Adsorção de fenol

Nos estudos de adsorção do fenol em fase líquida foram utilizadas soluções stock de 12 mM e 10 mM, preparada a partir de fenol (99+% da Aldrich). As soluções mais diluídas foram preparadas por diluição da solução de 10 mM.

Para os carvões ativados, sem modificação, os ensaios foram preparados em erlenmeyers de 100 mL contendo 25 mg de carvão ativado, 25 mL de solução de fenol, com diferentes concentrações, tendo o pH da solução sido ajustado a 3, por adição de 1,85 mL de HCl 0,1 M.

Por sua vez, os ensaios com os AC modificados realizaram-se em erlenmeyers de 100 mL, contendo 20 mg de AC e 20 mL de soluções de fenol, de forma a conservar o rácio entre AC/solução de fenol e manteve-se a quantidade de ácido utilizado.

As amostras foram colocadas num banho termostatizado a 25 °C, com uma agitação mecânica durante 48 horas.

#### **2.5.3.4. Adsorção de p-nitrofenol**

Nos estudos de adsorção em fase líquida foi utilizada uma solução stock de PNF de 10 mM, preparada a partir de PNF (99+% da Aldrich). As soluções mais diluídas foram preparadas por diluição da solução stock.

Para os carvões ativados, sem modificação, os ensaios foram preparados em erlenmeyers de 100 mL contendo 25 mg de carvão ativado, 25 mL de PNF de diferentes concentrações e 1,85 mL de HCl 0,1 M, mantendo o pH do meio ácido, aproximadamente 3.

Por sua vez, os ensaios com ao AC modificados realizaram-se em erlenmeyers de 100 mL, contendo 20 mg de AC e 20 mL de soluções de PNF, de forma a conservar o rácio entre AC/solução de PNF e manteve-se a quantidade de ácido utilizado.

As amostras foram colocadas num banho termostatizado a 25 °C e sob agitação mecânica durante 48 horas.

#### **2.5.3.5. Doseamento do fenol e p-nitrofenol**

A quantificação do fenol e do PNF presentes na fase líquida, após a adsorção, foi realizada utilizando um Espectrofotômetro UV-Vis Thermo. Inicialmente, traçamos um espectro de absorvância entre 300 a 500 nm, obtendo-se o máximo de adsorção a, aproximadamente, 269 nm para o fenol e 399 nm para o PNF. Esta etapa foi realizada como forma de familiarização com a técnica e verificação da resposta do aparelho, visto que tanto a definição dos comprimentos de onda de trabalho como as curvas de calibração utilizadas já tinham sido determinadas em trabalhos anteriores e encontram-se disponíveis na literatura.

[56]

Foram utilizados dois brancos diferentes para o doseamento do PNF e do fenol. No doseamento de fenol, realizou-se um branco utilizando uma solução 1:10 (HCl 1M: água destilada). Por sua vez, o doseamento de PNF foi realizado em meio básico. Assim, o branco foi

preparado na mesma proporção que o anterior, mas utilizando agora uma solução de NaOH 1 M. Desta forma garante-se que as moléculas se encontram numa forma molecular apenas.

### 2.5.3.6. Ponto de carga zero (pcz)

O ponto de carga zero dos vários carvões ativados foi determinado pelo método das titulações mássicas. Esta técnica é bastante simples e consiste em colocar pequenas quantidades de adsorvente, numa percentagem mínima de 7%, em dispersão. As quantidades de amostra utilizadas variaram entre 0.3 e 0.7 g e foram colocadas numa solução de  $\text{NaNO}_3$  0.1 mol  $\text{dm}^{-3}$ . As amostras foram colocadas num erlenmeyer de 100 mL contendo a solução de  $\text{NaNO}_3$  e deixadas em agitação a 298 K durante 48 horas. Posteriormente, as suspensões foram filtradas e o pH do meio foi medido. Para percentagens elevadas de sólido, na ordem dos 7%, o valor de pH tende para um valor constante, qualquer que seja o pH inicial do meio onde este é colocado, sendo este valor identificado como o ponto de carga zero.

## *Discussão dos Resultados*



### 3. Apresentação e Discussão de Resultados

Durante este trabalho foram preparados carvões ativados a partir de cortiça e de PET, com recurso à ativação química com KOH, numa razão de 1:2, a 973K. Foi também utilizada uma amostra de tecido de carbono ativado previamente tratada e ativada. Todos os carvões ativados foram submetidos a modificações de forma a induzir novas características estruturais e químicas que permitam um aumento do desempenho na adsorção em fase líquida. Foram assim estudados dois tipos de modificação, com ureia e com hidróxido de sódio.

Após a preparação de todos os precursores (Cortiça, PET e Tecido) e respetivas modificações com hidróxido de sódio (Cor NaOH, PET NaOH e Tec NaOH) e ureia (Cor U, PET U e Tec U) tornou-se necessário recorrer a várias técnicas de análise que permitiram uma análise das transformações químicas e físicas observadas nas amostras.

Estas técnicas de caracterização permitem não só identificar as alterações químicas, como o FTIR e a análise elementar, como também as alterações físicas, como o tamanho de poro, volume poroso, área externa, analisados através da adsorção de azoto e também pelos ensaios em fase líquida, estes últimos reveladores em parte das características químicas dos adsorventes.

### 3.1.Caracterização Química

#### 3.1.1. Análise Elementar

Todas as amostras foram preparadas de forma idêntica, segundo o procedimento descrito na parte experimental. Nas amostras analisadas foram identificadas e calculadas as áreas de todos os picos máximos correspondentes ao carbono, hidrogénio, azoto, enxofre e oxigénio. Os valores obtidos estão apresentados na tabela 4 e na figura 24.

Todas as amostras apresentaram uma elevada percentagem de carbono, nomeadamente as amostras de PET e Tecido. Numa análise mais pormenorizada, como demonstrado na figura 24, verifica-se que os carvões ativados (AC) antes de modificação já apresentam uma percentagem elevada de carbono.

A modificação dos carvões ativados faz com que esta percentagem aumente significativamente, particularmente no caso da modificação de cortiça com ureia (Cor U), com um aumento de 9,0%. Por sua vez, a modificação do carvão ativado de PET com ureia (PET U), dá um acréscimo de 5,3% em relação ao valor inicial sem modificação. Já com um tratamento com NaOH, há um aumento de 8,5% de carbono.

**Tabela 4 – Percentagem de elementos encontrados nos carvões ativados através de análise elementar.**

	% Azoto	% Carbono	% Hidrogénio	% Oxigénio
<b>Cor</b>	0,64	63,25	0,03	7,0
<b>Cor NaOH</b>	0,61	67,57	0,01	* <sup>1</sup>
<b>Cor U</b>	1,29	72,23	0,02	4,6
<b>Tec</b>	1,69	71,65	0,02	11,5
<b>Tec NaOH</b>	1,77	73,25	0,02	5,9
<b>Tec U</b>	1,99	71,93	0,01	3,9
<b>Pet</b>	0,37	68,17	0,00	10,5
<b>PET NaOH</b>	0,35	76,68	0,40	5,1
<b>PET U</b>	1,50	73,50	0,00	3,7

<sup>1</sup> Amostra não foi suficiente para realizar análise.

)  
ono  
igénio  
énio

Como foi referido na parte introdutória deste trabalho, dependendo dos grupos superficiais que estão presentes na superfície dos carvões ativados, estes podem ter carácter ácido ou básico. O carácter básico, por exemplo, pode ser também atribuído à presença de grupos contendo azoto na sua superfície.

De uma forma geral, ver figura 25, conclui-se que as condições de modificação testadas não promoveram alterações significativas das quantidades de azoto. Contudo de entre todas elas, a modificação com ureia é, de facto, a que conduz a uma maior quantidade desse elemento na composição das amostras. A quantidade de azoto, introduzida durante o processo de modificação com ureia respeita a sequência:

$$\text{PET U} > \text{Cor U} > \text{Tec U}$$

Também por análise elementar é ainda possível observar a quantidade de oxigénio nas amostras. Neste caso, os AC iniciais apresentam uma maior quantidade de oxigénio que as respetivas amostras modificadas. De uma forma geral, tanto para as amostras de tecido como para as de PET, a percentagem de oxigénio varia de acordo com a sequência:

$$\text{Não modificado} > \text{Modificado NaOH} > \text{Modificado ureia}$$

énio

íio

**Figura 25 - Representação da percentagem de azoto, hidrogénio e oxigénio nos diferentes carvões ativados.**

Nas amostras de cortiça não é possível estabelecer esta relação já que não existia amostra suficiente para esta análise, contudo continua a verificar-se uma diminuição da quantidade de oxigénio após modificação do AC com ureia.

### 3.1.2. Ponto de carga zero

O ponto de carga zero dos diferentes carvões ativados foi determinado para elucidar o comportamento dos grupos funcionais existentes na superfície dos carvões.

Considera-se que quando um material apresenta um valor de pcz de 7 apresenta um carácter neutro. Tendo em conta este princípio quando o pcz<7 os carvões são considerados ácidos, enquanto que, se apresentarem valores de pcz>7 denominam-se de carvões básicos.

O mecanismo de adsorção de fenóis em carvões ativados pode ser influenciado por três tipos de interações: interações dador-recetor de eletrões entre o anel aromático do fenol e os oxigénios básicos da superfície, o efeito de dispersão entre o anel aromático do fenol e os eletrões  $\pi$  da estrutura grafítica e as atrações/repulsões eletrostáticas na presença de iões.<sup>[57]</sup>

Para valores de pH do meio inferiores ao pK<sub>a</sub> do fenol (pK<sub>a</sub>=9,89), este elemento surge maioritariamente sob forma protonada, sem carga aparente, o que faz com que as repulsões eletrostáticas não existam, dando origem a ligações  $\pi - \pi$  entre o anel aromático do fenol e a estrutura grafítica do carvão.<sup>[57] [58]</sup>

**Tabela 5 - Identificação do pcz para os vários adsorventes preparados.**

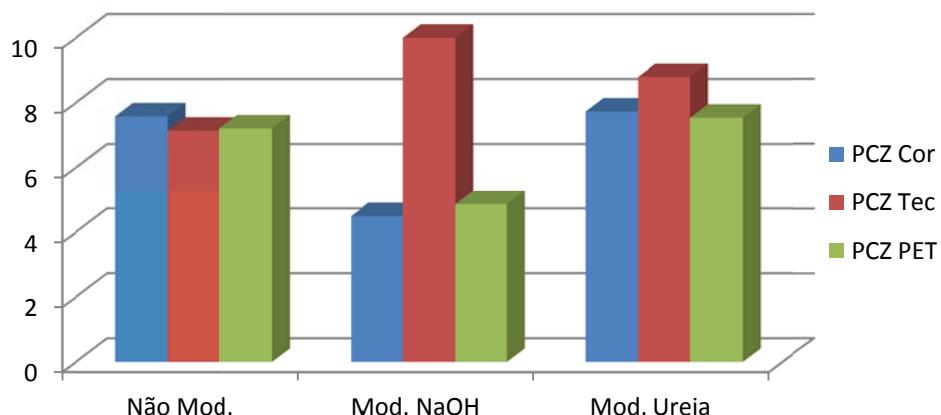
	PCZ		
	Cor	Tec	PET
<b>Sem modificação</b>	7,58	7,14	7,21
<b>Modificação com NaOH</b>	4,49	10,12	4,86
<b>Modificação com ureia</b>	7,73	8,79	7,54

O fenol pode ser considerado como um ácido fraco com um valor de  $pK_a$  de 9,95. Para valores de pH abaixo do valor de  $pK_a$  a espécie predominante em solução é a forma molecular de fenol. Para valores de pH acima do valor de  $pK_a$ , o grupo hidroxilo ioniza, tornando o anel aromático carregado. Em consequência, a forma iônica é predominante para valores de pH mais elevado do que 9,95, como é possível confirmar no diagrama de especiação (anexo 5).<sup>[58]</sup> [8]

Tendo em conta que o PNF é moderadamente ácido em solução aquosa,  $pK_a = 7,15$ , todas as suas formas iônicas são extremamente dependentes do pH do meio. Em soluções onde o pH é superior a 8, as moléculas de PNF dissociam-se na forma aniónica. A diminuição do pH da solução resulta da diminuição da quantidade de cargas negativas.<sup>[59] [60]</sup>

Analizando os dados da tabela 5 e figura 26, verifica-se que os carvões ativados iniciais, sem qualquer modificação, apresentam valores de pcz bastante semelhantes variando entre 7,21 e 7,58, segundo a ordem Cor > PET > Tec.

As modificações induziram várias alterações no pcz, sendo que as modificações com NaOH provocaram maior variação. Nesta modificação as amostras de Cor e PET diminuíram bastante os valores de pcz, aumentando o carácter ácido. O contrário verifica-se quando se modifica o Tec com NaOH em que o carácter básico aumenta drasticamente, alcançando um valor de pcz de 10,12. Esta observação está de acordo com os dados obtidos por AE, em que a quantidade de azoto aumenta nesta amostra.



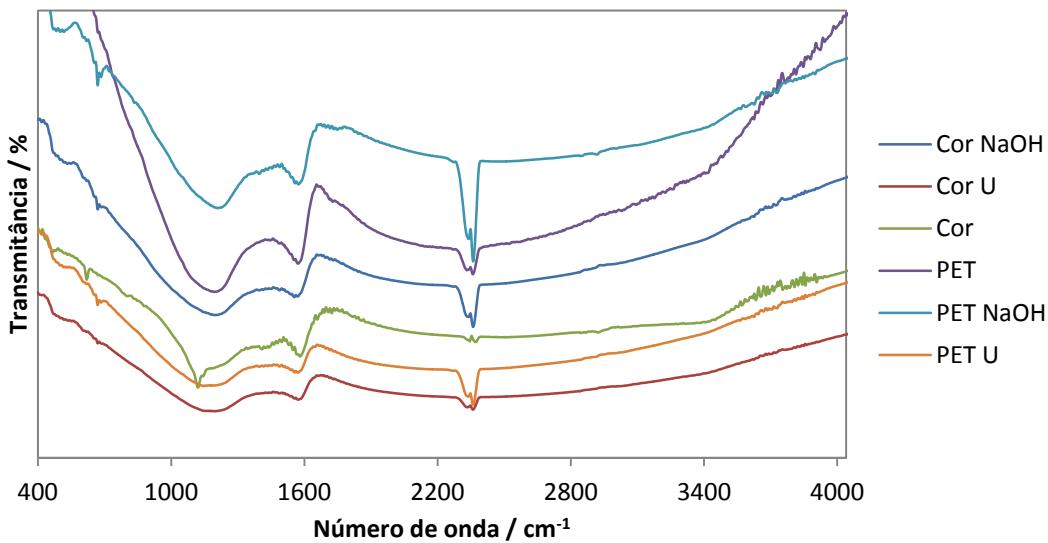
**Figura 26 - Representação dos valores de pcz para amostras modificadas e não modificadas.**

Por sua vez, na modificação com ureia não há uma alteração tão significativa. Contudo, verifica-se um pequeno aumento do carácter básico em todas as amostras, corroborando os resultados obtidos por AE, onde se observa um aumento da quantidade de azoto.

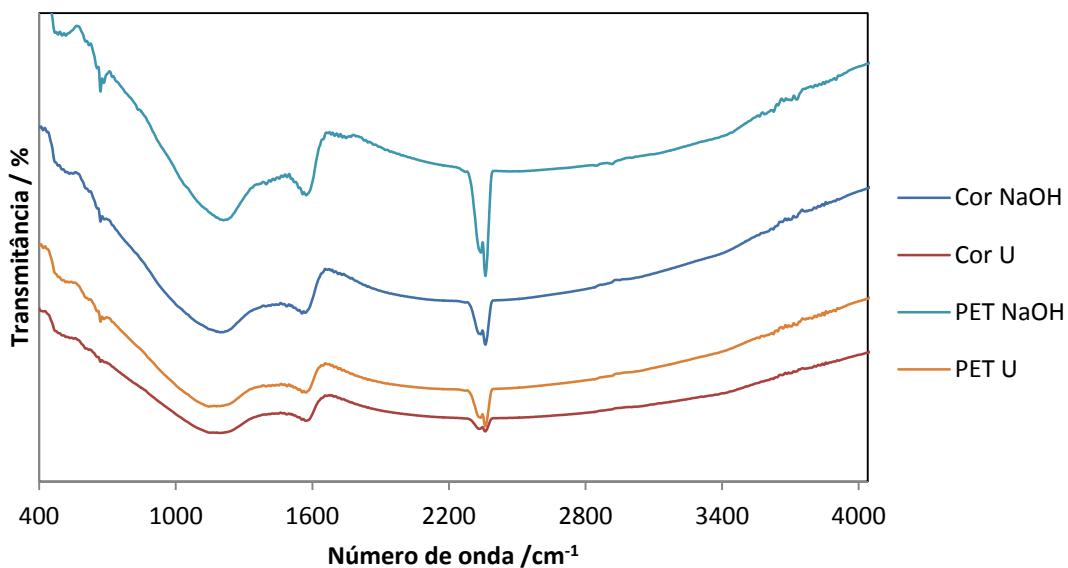
### 3.1.3. Caracterização por FTIR

Através da análise espectral de todas as amostras foi possível confirmar a presença de diferentes grupos funcionais na superfície de cada amostra e assim confirmar as inferências retiradas de outras análises realizadas. Todos os resultados obtidos foram analisados com o auxílio do programa informático OMNIC da empresa Thermo Nicolet, juntamente com a recolha efetuada em várias referências bibliográficas.

Na figura 27 é possível observar que, apesar dos carvões ativados terem sido submetidos a modificações, os espectros apresentam morfologias bastante semelhantes. Esta característica é ainda encontrada quando se comparam amostras preparadas a partir de percursos diferentes. Desta forma torna-se possível fazer uma análise conjunta das amostras de Cor e PET, já que todos os picos se encontram no mesmo comprimento de onda, com diferentes intensidades.



**Figura 27 – Espetro de infravermelho para as duas séries de amostras obtidas do precursor cortiça e PET.**



**Figura 28 - Espectro de infravermelho para os carvões ativados obtidos a partir de cortiça e PET, antes e após modificação com NaOH e ureia.**

O mesmo não poderá ser feito com TEC já que possui um comportamento diferente, nomeadamente em termos de intensidade de picos.

Tendo em conta as amostras de PET e Cor, figura 28, todos os espectros apresentam, na gama entre  $3900 \text{ cm}^{-1}$  e  $3500 \text{ cm}^{-1}$ , pequenas bandas que correspondem a vibrações das

ligações N-H e O-H. Verifica-se também uma maior intensidade dessas mesmas bandas nas amostras de cortiça, corroborando os resultados de AE, que indicam a existência de uma maior percentagem de azoto nestas amostras.

A cerca de  $2360\text{ cm}^{-1}$  surge o pico mais intenso e característico em todos os espectros traçados. Este pico corresponde à ligação C-O, que poderá também ser associado a  $\text{CO}_2$  atmosférico. Verifica-se porém que a intensidade deste pico varia entre amostras, aumentando dos carvões não modificados para os carvões modificados, segundo a ordem:

$$\text{Cor} < \text{Cor NaOH} < \text{Cor U}$$

$$\text{PET} < \text{PET NaOH} < \text{PET U}$$

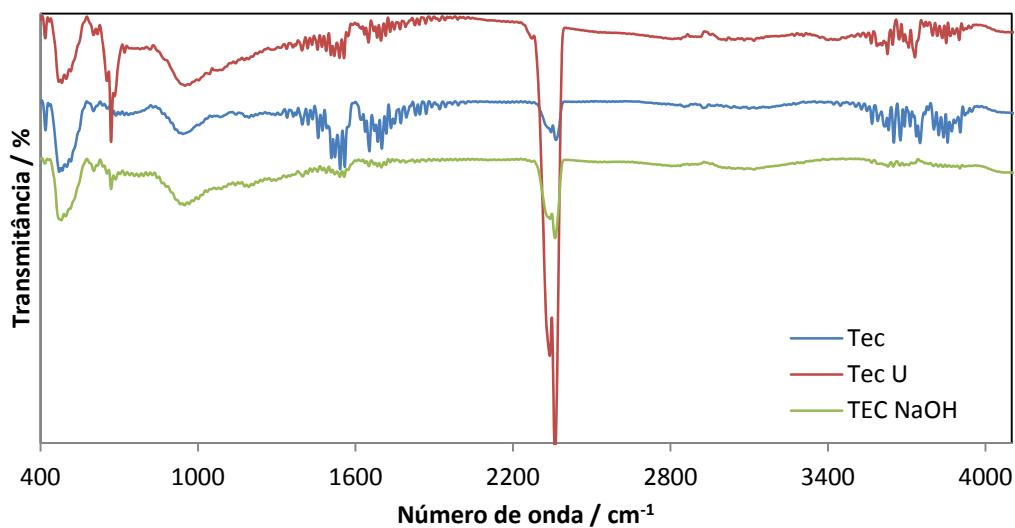
Na gama de número de onda mais baixa, verifica-se a existência de bandas características e comuns a todas as amostras, não menos importantes que as anteriormente mencionadas.

Entre  $1650\text{ cm}^{-1}$  e  $1400\text{ cm}^{-1}$  surge uma banda característica associada a ligações de anéis aromáticos, designadamente ligações  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  e CH assim como ligações duplas C=C. As amostras preparadas a partir de cortiça, figura 28, ao contrário das amostras de PET, exibem várias bandas que se sobrepõem em número de onda próximos, o que pode ser explicado pela diferença da natureza, sintética e natural, dos percursos assim como todos os grupos funcionais que são desenvolvidos na ativação com KOH.

Ligeiramente mais intensa encontra-se uma banda a cerca de  $1200\text{ cm}^{-1}$ , correspondente a ligações contendo oxigénio, como por exemplo, C-O, C-O-C e  $\text{CH}_3\text{-CO-O}$ . As bandas mais intensas estão presentes nos carvões modificados com NaOH.

A cerca de  $1100\text{ cm}^{-1}$  existe uma banda, corresponde ao grupo CO. Porém esta banda não é muito evidente em todas as amostras, podendo até estar sobreposta com à banda, a  $1200\text{ cm}^{-1}$ , descrita anteriormente. Na amostra de Cor podemos observar claramente esta sobreposição assim como o comportamento de cada banda. Por fim, a cerca de  $670\text{ cm}^{-1}$ , é evidente uma banda correspondente à ligação O-H.

De uma forma geral, analisando todos os picos principais verifica-se que o pós-tratamento provoca alterações mais significativas na superfície química do sólido que o tratamento com ureia, sendo este resultado coerente com os resultados de AE que comprovam a existência de uma maior quantidade de oxigénio nos carvões modificados com NaOH do que nos carvões modificados com Ureia.



**Figura 29 - Espectro de infravermelho do conjunto de amostras de TEC.**

Na figura 29 observa-se a  $3950\text{ cm}^{-1}$  e  $3500\text{ cm}^{-1}$  a presença de uma banda correspondente aos grupos OH, CH e NH.

A intensidade da banda aumenta segundo a ordem TEC > TEC NaOH > TEC U, coerente com a AE, onde se verifica esta mesma relação para a percentagem de oxigénio.

Outra característica encontrada nesta banda, em todas as amostras, é a intensidade. Os espectros de tecido apresentam uma banda muito mais proeminente e intensa que as correspondentes bandas de cortiça ou PET, o que era esperado devido à forte presença de azoto e oxigénio encontrado por análise elementar.

Tal como com as amostras de cortiça e PET, o pico mais intenso no tecido surge a cerca de  $2360\text{ cm}^{-1}$  e está associado com o grupo CO. Verifica-se ainda que após modificações feitas com NaOH e ureia ocorre um aumento de intensidade desta banda.

Entre  $1950\text{ cm}^{-1}$  e  $1300\text{ cm}^{-1}$  existem um conjunto de pequenos picos e bandas que estão relacionados principalmente com vibrações de grupos contendo oxigénio. Dependendo do tipo de tratamento a que os carvões ativados foram sujeitos, o oxigénio pode ser relacionado com a existência de cetonas, ou grupos contendo éter (como as quinonas, pirole). Aproximadamente a  $1900\text{ cm}^{-1}$  encontra-se uma banda correspondente aos grupos carboxilo (COOH), por sua vez entre  $1725\text{ cm}^{-1}$  e  $1650\text{ cm}^{-1}$  encontramos uma banda correspondente a presença de lactonas. Por fim, entre  $710\text{ cm}^{-1}$  e  $620\text{ cm}^{-1}$  denota-se a existência de picos característicos da ligação OH e ligações C-C de anéis aromáticos. Aliás, são estas pequenas bandas que, juntamente com as referidas entre  $3950\text{ cm}^{-1}$  e  $3500\text{ cm}^{-1}$  permitem, com algum

grau de confiança, afirmar a existência desta ligação. Uma observação mais atenta permite afirmar que as modificações, principalmente com ureia, provocam uma intensificação dessas bandas comprovando a eficácia das mesmas. Em concordância com estes dados está a figura 26, onde é possível observar um aumento do carácter básico nestas amostras.

### 3.2. Adsorção em fase gasosa

Todos os carvões ativados foram caracterizados, sob as mesmas condições experimentais, com recurso à adsorção de azoto a 77K, de forma a obter as isotérmicas de adsorção e desadsorção. Através do estudo destes resultados é possível obter indicações sobre a estrutura porosa das amostras. Para tal, as isotérmicas de azoto foram analisadas utilizando vários métodos entre os quais se destacam o método  $\alpha_s$ , BET e DR.

#### 3.2.1. Isotérmicas de adsorção nos carvões ativados obtidos a partir de cortiça

Na figura 27 estão representadas as isotérmicas correspondentes às amostras de cortiça, contemplando as amostras que sofreram tratamentos com NaOH (Cor NaOH) e com ureia (Cor U), assim como a amostra de AC sem tratamento, Cor.

Numa primeira análise verifica-se que todas as amostras apresentam, uma isotérmica do tipo I. Estas isotérmicas são características de materiais essencialmente microporosos em que o patamar está relacionado com o preenchimento dos microporos e a altura deste patamar está relacionada com o volume acessível ao azoto. Em todas as isotérmicas é possível observar um pequeno ciclo de histerese de pouca extensão, sendo possível afirmar que os dois ramos da isotérmica são praticamente sobreponíveis, numa gama baixa de valores de pressão relativa.

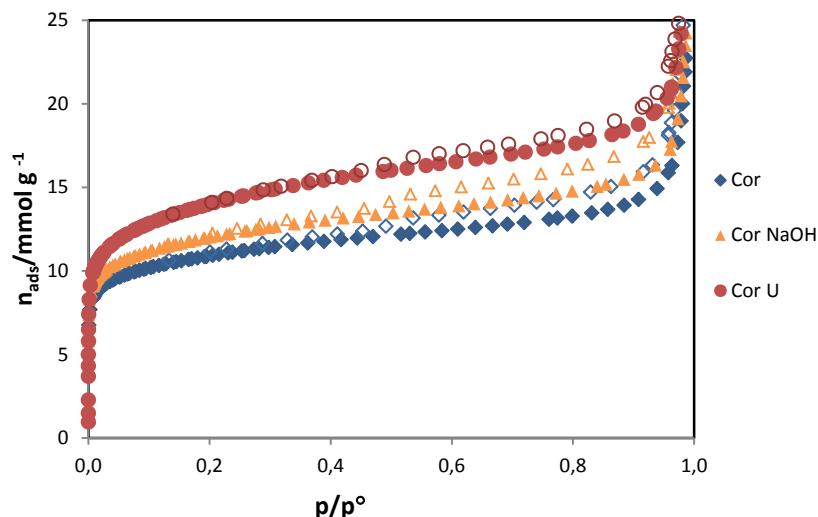


Figura 30 - Isotérmicas de adsorção-desadsorção de azoto a 77K, das amostras preparadas a partir do precursor cortiça.

Verifica-se ainda que ambos os tratamentos, tanto com ureia como com NaOH, provocam um aumento na capacidade de adsorção. Este aumento é mais acentuado quando nos referimos à amostra de Cor U, enquanto, o aumento de adsorção para a amostra de Cor NaOH é pouco significativo.

Através das isotérmicas de adsorção a 77K é possível determinar características essenciais à adsorção como o volume microporoso e a área superficial.

A determinação da área superficial específica é usualmente efetuada recorrendo ao método BET, embora hoje em dia se saiba que esta teoria se baseia num modelo muito simplificado. Contudo, continua a ser bastante utilizada como instrumento comparativo, e analisada em conjunto com a área superficial determinada pelo método de  $\alpha_s$ .

A equação de BET, referida na parte introdutória, pode ser representada na forma linear, correspondendo o quociente  $\frac{p}{n_{ads}(p^\circ - p)}$  à abcissa e a pressão relativa,  $\frac{p}{p^\circ}$ , à ordenada na origem.

Na figura 31, apresenta-se a representação BET para a amostra Cor. Tendo em conta o declive da reta será então possível determinar a área BET, através da expressão:

$$A_{BET} = n_m^a N_A a_m \quad (Equação 10)$$

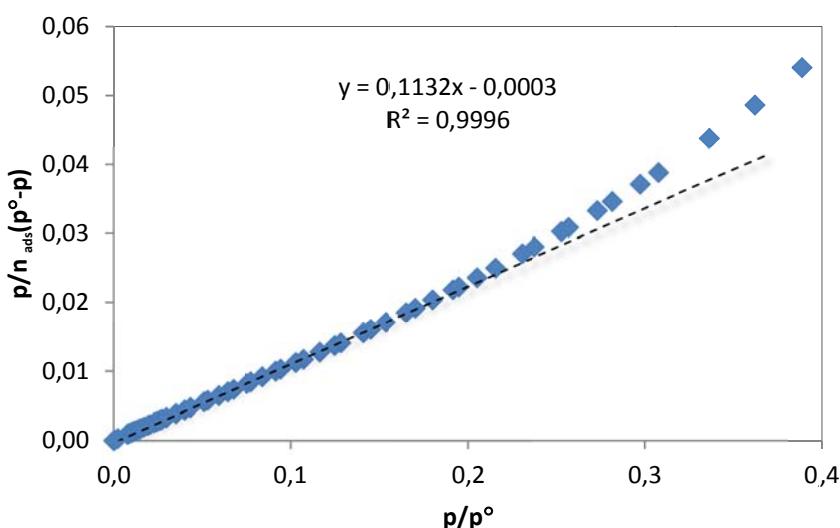


Figura 31 - Representação gráfica da curva de BET para a amostra de Cor.

Tendo em conta as limitações da teoria BET, e que os carvões ativados são materiais essencialmente microporosos, aplica-se também a Teoria do Preenchimento Volúmico de Microporos (TVFM), proposta por Dubinin, de forma a consolidar a caracterização das amostras. A partir desta teoria foram desenvolvidos variados métodos para a caracterização dos microporos, de entre eles a equação DR.

Esta equação foi utilizada no tratamento das isotérmicas de adsorção de azoto a 77K de forma a determinar a energia característica de adsorção,  $E_0$ , e a capacidade dos microporos,  $n_{\text{mic}}$ . Esta equação pode ser representada na forma linear graficamente através de  $\ln n_{\text{ads}}$  vs  $\ln^2(p^0/p)$ , figura 32.

Através do ajuste à representação linear DR e do valor do declive, obtido na representação gráfica, figura 32, obtemos o valor de energia característica de adsorção,  $E_0$ .

Através do valor da ordenada na origem, obtido através da equação da reta chega-se ao valor de  $V_0$  e do declive determinamos o tamanho médio dos poros ( $L_0$ ).

O método  $\alpha_s$  consiste na comparação da isotérmica realizada com uma isotérmica padrão ou de referência, neste caso obtida através de trabalhos anteriores feitos com materiais padrão não porosos, de química superficial conhecida e idêntica à dos nossos adsorventes.<sup>[56]</sup> Este método permite determinar o volume microporoso e a área externa, através da sua representação gráfica, figura 33.

A partir da representação gráfica da quantidade adsorvida pela amostra experimental em função do valor de  $\alpha_s$  para a isotérmica padrão, à mesma pressão relativa, surge uma zona linear numa gama restrita de valores de  $\alpha_s$ .

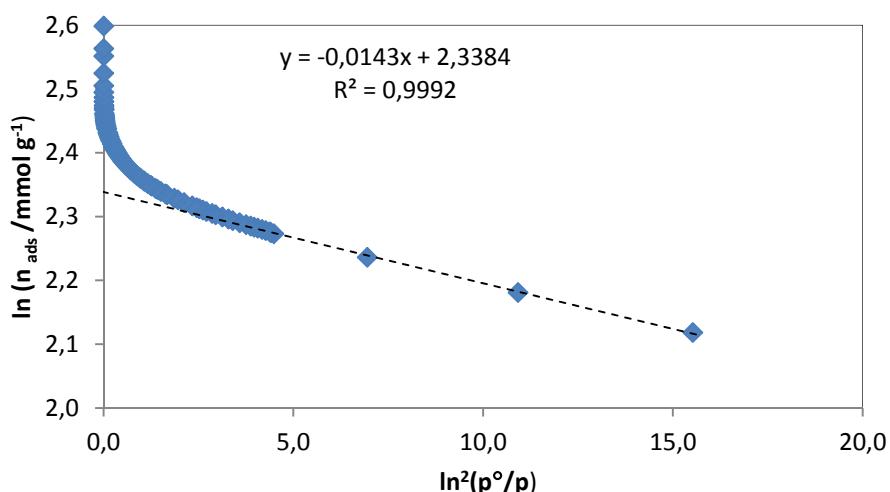


Figura 32 - Representação gráfica da equação de DR para a amostra de Cor.

A partir da equação da reta dessa mesma zona de linearidade obtém-se, da ordenada na origem e do declive os valores de volume microporoso e área externa, respetivamente.

Tendo em conta que as densidades do adsorvato e adsortivo, no estado líquido, são idênticas torna-se possível determinar o volume microporoso:

$$V_{\alpha_s} = n_{mic} \frac{M}{\rho} \quad (\text{Equação 11})$$

Onde  $M$  é a massa molar do adsortivo e  $\rho$  é a densidade do adsorvato à temperatura de adsorção. Por sua vez, a área externa,  $A_s$ , é determinada pelo produto entre a ordenada na origem e o factor  $\alpha_s$ .

$$\text{Factor } \alpha_s = \left[ \frac{A_s}{(n_{ads})_{Ref\ 0,4}} \right] \quad (\text{Equação 12})$$

Todas as representações acima descritas foram realizadas para todas as amostras, em anexo. Contudo uma abordagem mais simplificada será feita, já que todos os parâmetros foram determinados de igual forma.

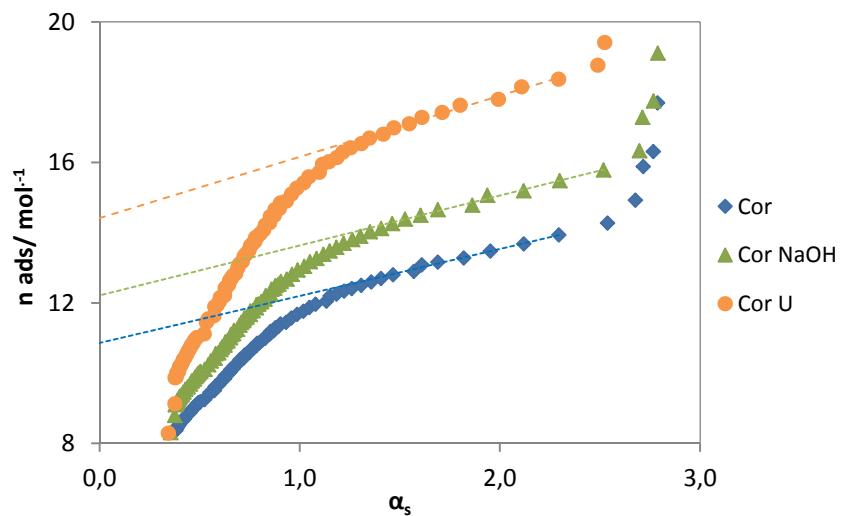
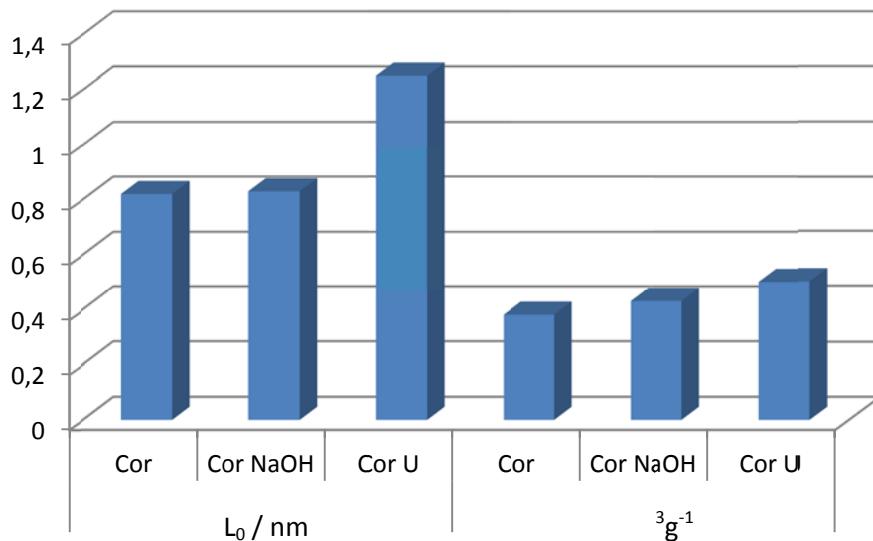


Figura 33 - Representação  $\alpha_s$  para os carvões ativados: Cor, Cor NaOH e Cor U.

Com base na representação  $\alpha_s$ , é possível confirmar o aumento da área superficial destas amostras. Uma análise à figura 33, e com base no aumento do declive do patamar, é possível verificar um pequeno aumento da área superficial com o tratamento com NaOH, mas um aumento substancial quando o carvão ativado foi submetido a um tratamento com ureia. Desta forma, pode concluir-se que a área superficial aumenta segundo a seguinte ordem: Cor < Cor NaOH < Cor U.

A representação em gráfico de barras, figura 34, permite ter uma percepção visual simplificada da variação de cada parâmetro em função das modificações de cada amostra. Desta forma é possível afirmar que a amostra de Cor tem um volume microporoso de  $0,38 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$  e um tamanho médio de poro de 0,82 nm. O tratamento com NaOH promoveu um aumento significativo do volume microporoso para  $0,43 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$ , no entanto, o tamanho do poro manteve-se praticamente inalterado. Justifica-se a maior capacidade de adsorção por parte da amostra de Cor U pelo aumento do alargamento do tamanho médio do poro, 1,25 nm, e do volume microporoso,  $0,50 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$ , em relação a amostra sem tratamento.



**Figura 34 - Representação do tamanho médio do poro determinado pelo método DR e do volume microporoso obtido pelo método  $\alpha_s$ , para as amostras de Cor.**

### 3.2.2. Isotérmicas de adsorção nos carvões ativados obtidos a partir de PET

As isotérmicas de adsorção de azoto obtidas nos carvões ativados preparados a partir de PET, com e sem tratamento são apresentadas na figura 35. São notórias algumas diferenças relativamente aos carvões ativados obtidos a partir de cortiça. Neste caso, apesar de todas as amostras apresentarem isotérmicas do tipo I, apenas as amostras modificadas, PET NaOH e PET U, apresentam um pequeno ciclo de histerese. Este ciclo de histerese aparece a pressões relativas altas, com ramos de adsorção e desadsorção praticamente paralelos, o que se pode associar à presença de materiais essencialmente microporosos.

Analizando as isotérmicas é possível confirmar a eficácia dos tratamentos efetuados com base nos métodos utilizados, conclui-se que o tratamento básico com NaOH provocou não só uma diminuição do volume microporoso de  $0,53\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  para  $0,46\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  como também da dimensão média dos poros para 1,02 nm.

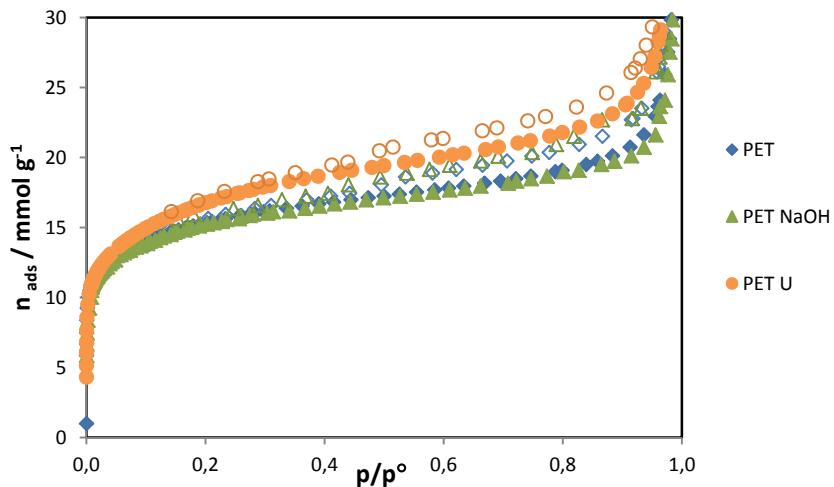


Figura 35 - Isotérmicas de adsorção-desadsorção de azoto a 77K, das amostras preparadas a partir do precursor PET.

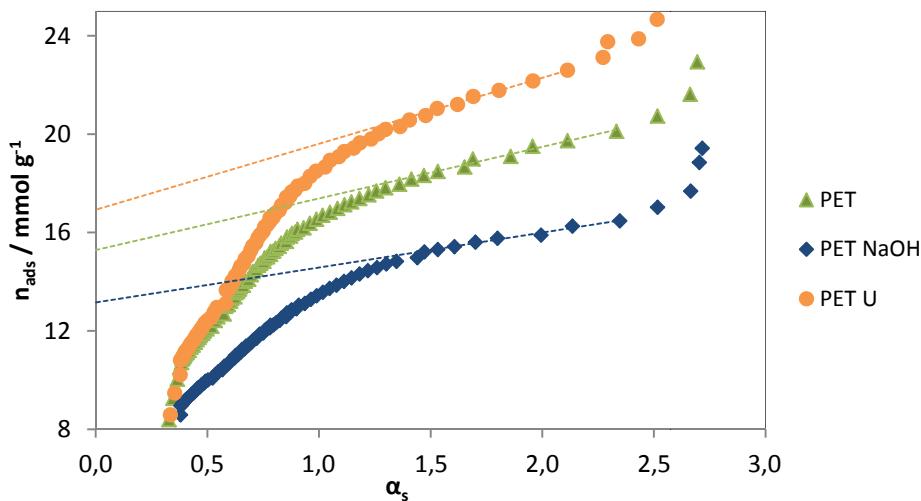


Figura 36 - Representação  $\alpha_s$  para os carvões ativados: PET, PET NaOH e PET U.

Com base na representação  $\alpha_s$  apresentada na figura 36, pode claramente concluir-se que houve um aumento da área superficial externa, na amostra PET U. Assim, a capacidade adsorptiva surge na seguinte ordem: PET NaOH < PET < PET U.

Contrariamente às amostras de Cor, o PET, figura 37, apresenta  $V\alpha_s$  ligeiramente superior às amostras modificadas com NaOH. Desta forma, a amostra de AC produzida a partir de PET possui um volume microporoso de  $0,53 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$ , e o tamanho médio dos poros de 1,07 nm. A grande variação das características estruturais dá-se com o tratamento de redução com a ureia. Neste caso, verifica-se um alargamento do tamanho médio dos poros para um valor de 1,32 nm e um ligeiro aumento do volume microporoso para  $0,58 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$ .

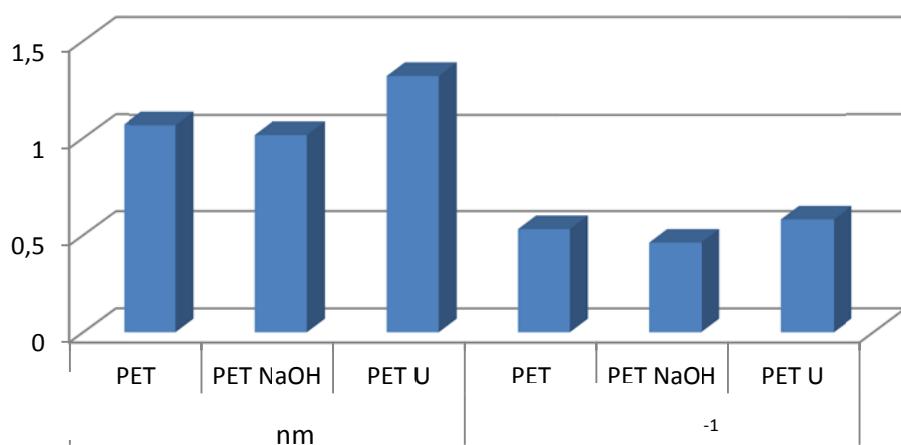


Figura 37 - Representação do tamanho médio do poro determinado pelo método DR e do volume microporoso obtido pelo método  $\alpha_s$ , para as amostras de PET.

### 3.2.3. Isotérmicas de adsorção nos carvões ativados de tecido e tecido modificado

As amostras de tecido de carbono ativado, com e sem tratamento, foram analisadas recorrendo à adsorção de azoto dando origem às isotérmicas apresentadas na figura 38. Tal como nas amostras anteriores, todas as isotérmicas são do tipo I, indicando claramente a existência de microporosidade. Contudo, o pequeno ciclo de histerese até agora denotado deixou de surgir de forma tão acentuada.

Tal como nas amostras de PET, as amostras de TEC e TEC NaOH são muito semelhantes, podendo afirmar que se sobrepõem, uma vez que apresentam valores idênticos quer no volume, quer na dimensão dos poros (figura 39), revelando que o tratamento com NaOH foi pouco eficaz. Por sua vez, o tratamento com ureia faz com que haja um aumento do volume microporoso e um alargamento do tamanho médio dos poros. A amostra de TEC U apresenta assim uma dimensão média de poro de 0,93 nm e um volume microporoso de 0,44 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>.

Para as amostras de TEC e TEC NaOH, apesar de exibirem dimensões de poro idênticas, o tratamento com NaOH conduz a um aumento, não muito acentuado, da área superficial.

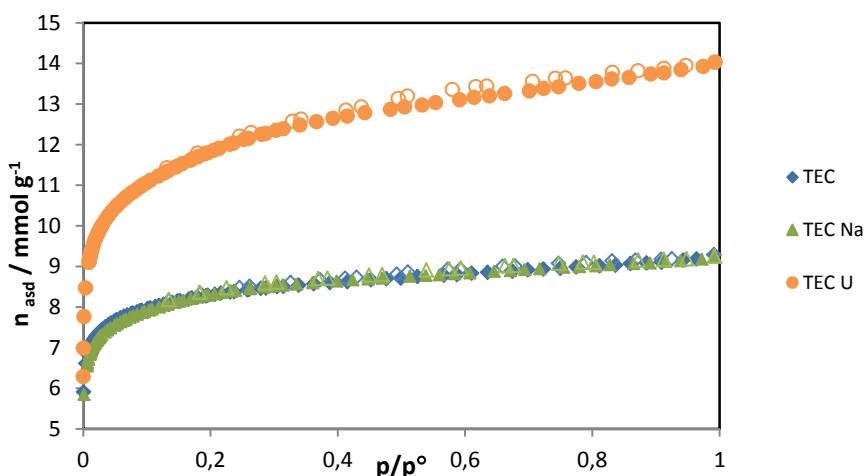


Figura 38 - Isotérmicas de adsorção-desadsorção de azoto a 77K obtidas no tecido de carvão ativado e após tratamentos com NaOH e ureia.

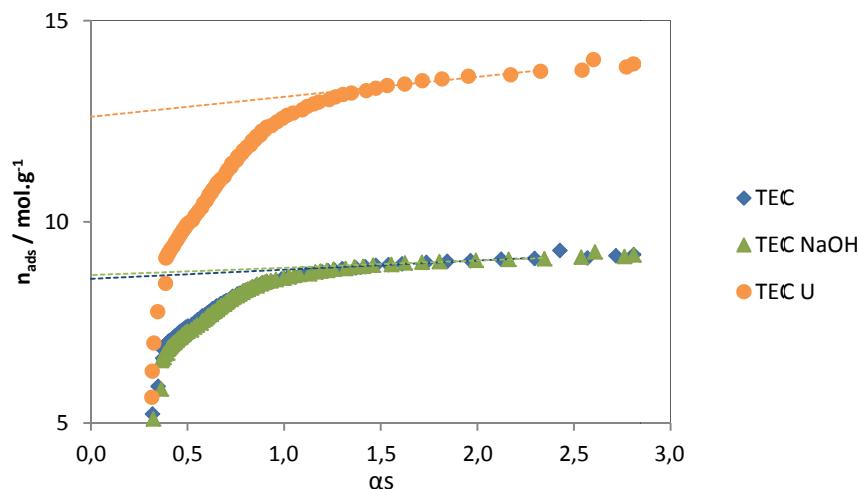


Figura 39 - Representação  $\alpha_s$  para os carvões ativados: TEC, TEC NaOH e TEC U.

Ao contrário do volume e do tamanho de poro, que mostraram ser idênticos, a área superficial de Tec NaOH é ligeiramente superior à do Tec. Por outro lado, o tratamento com ureia faz com que haja um aumento acentuado da área superficial.

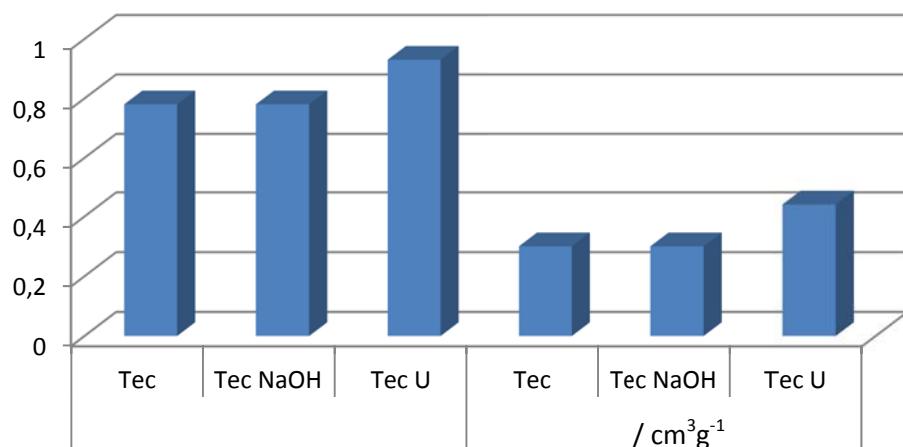


Figura 40 - Representação do tamanho médio do poro determinado pelo método DR e do volume microporoso obtido pelo método  $\alpha_s$  para as amostras de TEC.

### 3.2.4. Análise comparativa das isotérmicas de adsorção

Tendo em conta os resultados analisados anteriormente torna-se necessário verificar o impacto que os tratamentos com ureia e NaOH causaram em cada uma das amostras.

#### 3.2.4.1. Tratamento com NaOH

Das análises das isotérmicas de adsorção anteriores é possível concluir que a modificação com NaOH não provoca grandes melhorias ao nível estrutural, relativamente aos carvões ativados de partida.

De todas as amostras tratadas com NaOH, a única que apresenta algumas melhorias relativamente a tamanho e volume microporoso é a amostra de Cor NaOH, figura 30. Ao invés, na amostra TEC NaOH verifica-se que este tratamento não promoveu nenhum melhoramento, já que os valores de volume e tamanho médio dos poros surgem com valores idênticos verificando-se até uma sobreposição quase perfeita das isotérmicas de TEC e TEC NaOH, figura 38. No caso das amostras de PET, esta modificação chegou até a promover uma diminuição de volume e tamanho microporoso, isto é, um efeito inverso ao desejado.

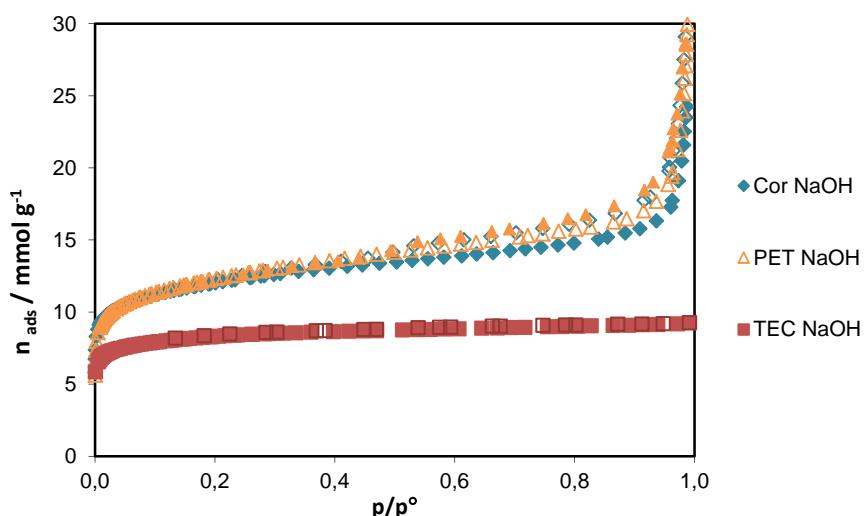


Figura 41 - Isotérmicas de adsorção-desadsorção de azoto a 77K das amostras de tratadas com NaOH.

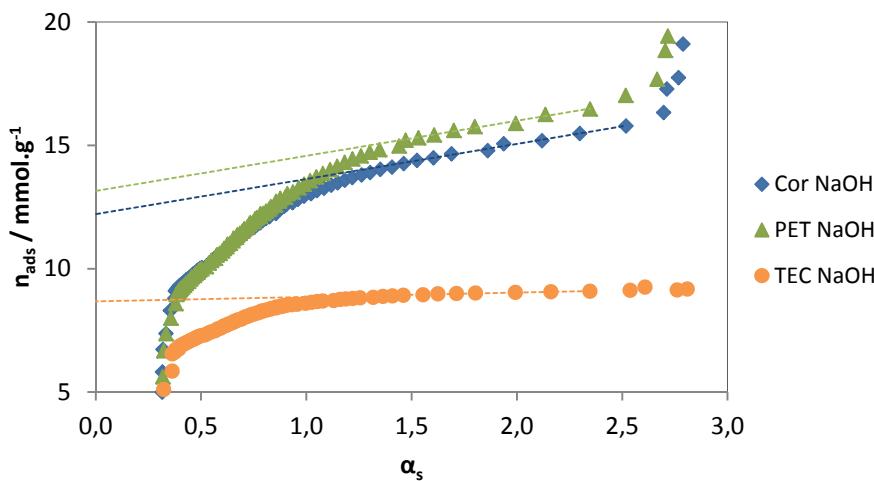


Figura 42 - Representação gráfica da curva  $\alpha_s$  para as amostras sob tratamento básico com NaOH.

Correlacionando as amostras modificadas, figura 41 e 42, é possível observar uma maior capacidade adsorptiva para a amostra de Cor NaOH. A amostra de TEC é aquela que apresenta menos semelhanças com as restantes amostras, expondo um menor volume e dimensão média do poro. As isotérmicas das amostras de Cor NaOH e PET NaOH são bastante semelhantes morfológicamente, apresentando, a pressões relativamente baixas, os mesmos valores de quantidade adsorvida. Com o aumento da pressão relativa, nota-se um pequeno incremento da quantidade adsorvida para a amostra de PET NaOH.

Com base na figura 42, verifica-se que a área externa evolui na seguinte ordem: TEC NaOH < Cor NaOH < PET NaOH.

### 3.2.4.2. Tratamento com Ureia

As amostras tratadas com ureia apresentam-se como as que sofreram maiores alterações estruturais. Torna-se essencial verificar qual dos carvões ativados, preparados a partir de percursos diferentes, apresenta melhores características adsorptivas.

Tal como foi observado anteriormente a isotérmica da amostra Tec U é aquela que apresenta uma morfologia diferente. Contrariamente à modificação com NaOH, as diferenças entre quantidades adsorvidas são notoriamente visíveis.

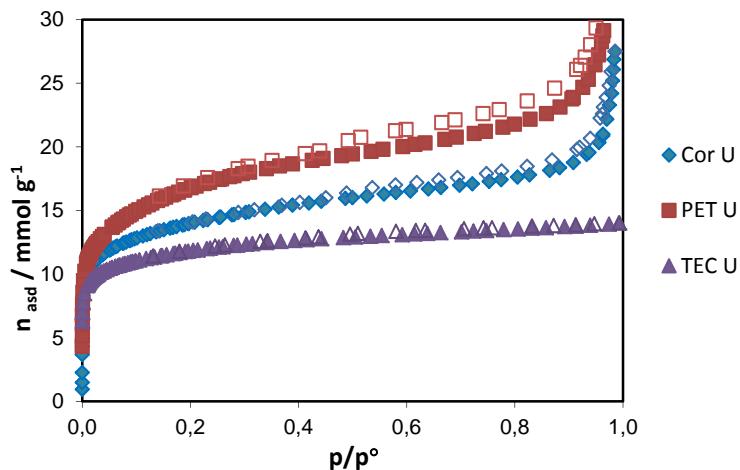


Figura 43 - Isotérmicas de adsorção–desadsorção de azoto a 77K das amostras tratadas com ureia.

A isotérmica de Tec U é a que apresenta menor volume e dimensão de poro, sendo que as amostras tratadas com ureia obedecem à seguinte ordem: TEC U < Cor U < PET U.

A mesma relação poderá ser feita em termos de área superficial tendo em conta o método de  $\alpha_s$ , figura 44 e tabela 6.

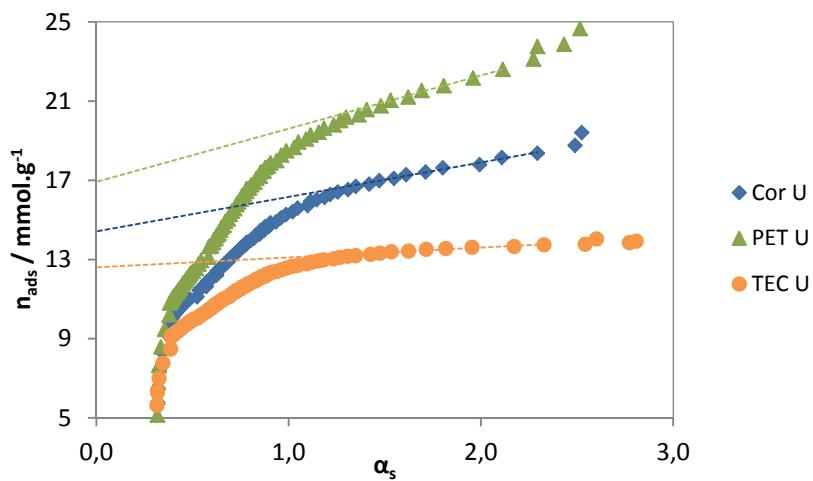


Figura 44 - Representação gráfica da curva  $\alpha_s$  para as amostras sob tratamento básico com ureia.

Como é possível observar pela tabela 6, de entre todas as amostras tratadas, as modificadas com ureia são aquelas que apresentam maiores melhorias estruturais após tratamento.

**Tabela 6 - Resumo da aplicação dos métodos  $\alpha_s$ , BET e DR.**

Amostra	Método BET	Método $\alpha_s$		Método DR	
	$A_{BET}/m^2g^{-1}$	$A\alpha_s/m^2g^{-1}$	$V\alpha_s/cm^3g^{-1}$	$V_0/cm^3g^{-1}$	$L_0/nm$
<b>Cor</b>	986	86	0,38	0,22	0,82
<b>Cor NaOH</b>	1090	91	0,43	0,25	0,83
<b>Cor U</b>	1300	112	0,50	0,25	1,25
<b>PET</b>	1418	134	0,53	0,30	1,07
<b>PET NaOH</b>	1127	93	0,46	0,24	1,02
<b>PET U</b>	1550	178	0,58	0,31	1,32
<b>Tec</b>	740	15	0,30	0,18	0,78
<b>Tec NaOH</b>	755	12	0,30	0,18	0,78
<b>Tec U</b>	1060	32	0,44	0,25	0,93

### 3.3. Adsorção em fase líquida

As isotérmicas de adsorção de fenol e p-nitrofenol foram realizadas em todas as amostras antes e após modificação. Por sua vez, a quantificação foi realizada recorrendo a espectrofotometria de UV-Vis, a comprimentos de onda característicos.

#### 3.3.1. Cinética de adsorção

O estudo de cinética de adsorção foi realizado com a amostra de PET e Cor, figura 45, permitindo conhecer o tempo mínimo necessário para que cada amostra consiga adsorver uma quantidade máxima de p-nitrofenol.

Às amostras foram impostas as mesmas condições, descritas na parte experimental, para a adsorção de p-nitrofenol, para que fosse representado um ambiente idêntico ao do experimental, permitindo assim estabelecer o tempo ótimo de adsorção, figura 45. Concluiu-se que ao fim de 48 horas era possível, com elevado grau de certeza, obter uma condição ótima de adsorção máxima de fenóis, passando a ser este o tempo de equilíbrio aplicado para todas as amostras.

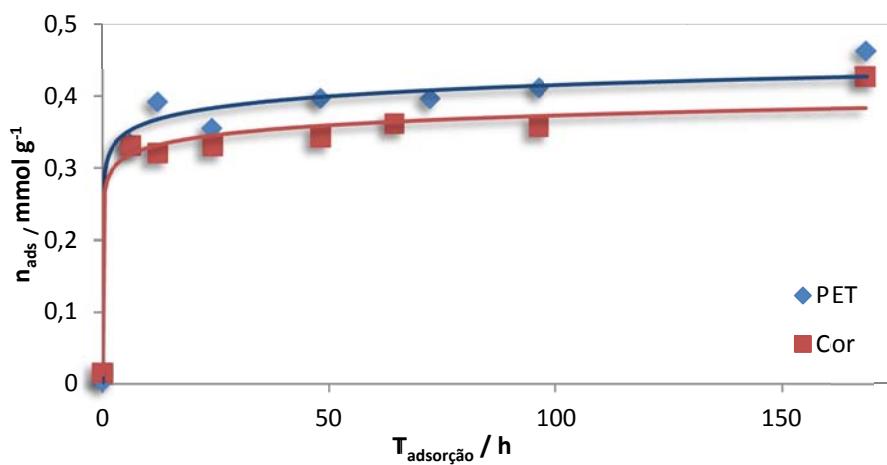


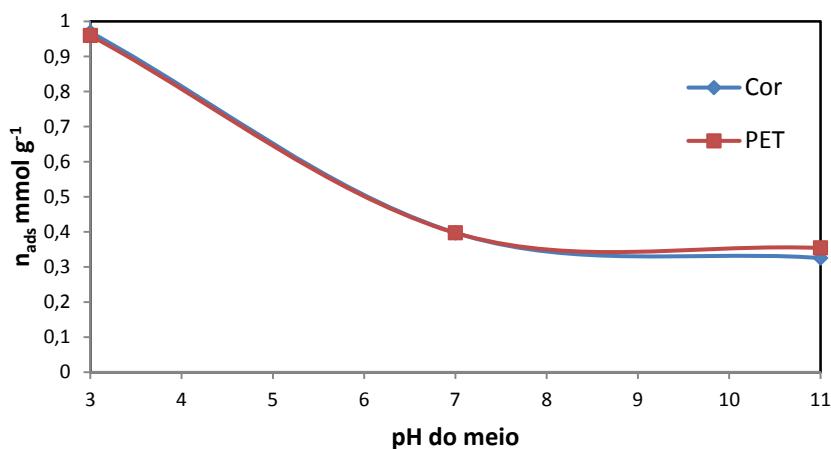
Figura 45 - Representação da quantidade adsorvida vs. tempo de adsorção, para os sistemas p-nitrofenol amostras de Cor e PET.

### 3.3.2. Influência do pH

Tornou-se também bastante importante identificar qual o meio ótimo para adsorção. O pH do meio é um outro fator determinante nas aplicações práticas de adsorção, já que os adsorvatos podem apresentar diferentes comportamentos em gamas distintas de pH. Desta forma preparam-se três meios diferentes para cada amostra, um básico, neutro e ácido. A figura 46 mostra o comportamento da adsorção de fenol, nas amostras de Cor e PET, para diferentes valores de pH.

No estudo da influência do pH do meio na adsorção de fenol, as amostras preparadas segundo o procedimento descrito na parte experimental, conduziram aos resultados indicados na representação gráfica da figura 46, em que é possível observar o comportamento da adsorção de fenol, nas amostras de Cor e PET para diferentes valores de pH do meio de adsorção.

Quando o valor de pH da solução é superior ao  $p_{Ka}$  do fenol e do valor de pcz das amostras de carvão ativado, parte do fenol está na sua forma ionizada, apresentando carga negativa. Alguns dos grupos superficiais do carvão ativado estão igualmente ionizados, como por exemplo, os oxigénios adquirem carga negativa, dando origem a repulsões eletrostáticas entre a superfície e o fenol.<sup>[8]</sup> <sup>[58]</sup> Podem existir também algumas ligações por deslocalização dos eletrões  $\pi$ , contudo à medida que o pH do meio aumenta, estas perdem importância, visto que a superfície do carvão tende a ficar completamente ionizada, tal como o fenol, gerando repulsões eletrostáticas entre a superfície negativa e o fenol também negativo.



**Figura 46 - Representação da quantidade adsorvida vs. pH do meio para a amostra de Cor e PET com fenol.**

Outro facto que contribuiu para a diminuição da adsorção de fenol em zonas de pH elevadas, é o facto de os aníões fenolato serem mais solúveis em água do que o próprio fenol, facto que torna mais difícil a sua adsorção pelo carvão. [57] [58] [59] [60]

No caso do p-nitrofenol, quando dissolvido em água apresenta um  $pK_a$  de 7,15. Quando o pH da solução é ácido quase toda a quantidade de PNF em solução está sob a forma molecular. Com o aumento do pH da solução para valores mais básicos, as moléculas de PNF começam gradualmente a ionizar. O estudo da influência de pH na amostra de TEC não foi realizado uma vez que amostra fornecida existia em reduzida quantidade. Os estudos anteriores comprovam que as amostras de tecido apresentam o mesmo comportamento dos percursos acima descritos. [60] [61]

Tendo em conta todas estas características foi possível concluir que, para todas as amostras é possível obter um pH ótimo de adsorção de 3.

### 3.3.3. Isotérmicas de adsorção

A adsorção de compostos fenólicos em fase aquosa é uma das principais áreas de estudos em fase líquida. Trata-se de uma área de extrema importância ambiental dada aos recorrentes estudos de remoção de poluentes tóxicos de águas residuais, onde as moléculas de PNF e fenol estão contempladas.

Como já foi referido, a modificação da superfície de um AC surge no sentido de melhorar a superfície, e consequentemente as suas capacidades adsorptivas. Nos tópicos anteriores, foram usadas algumas técnicas de caracterização que confirmaram a eficiência destes tratamentos, nomeadamente com FTIR e a determinação do pcz. Outro ponto importante é a adsorção de azoto a 77K onde foi possível analisar as características texturais dos adsorventes, nomeadamente o volume, tamanho e a distribuição de tamanho de poro, não esquecendo também a área superficial. Todas estas características são essenciais para compreender a adsorção em fase líquida e prever os seus comportamentos.

No sentido de facilitar a compreensão dos resultados agruparam-se as isotérmicas em fase líquida, em dois grupos, relativamente ao adsorvente, fenol e p-nitrofenol.

### 3.3.3.1. Isotérmicas de adsorção de fenol

Os ensaios de adsorção em fase líquida de fenol foram realizados em todas as amostras. Prepararam-se duas soluções stock, a partir das quais foram preparadas, por diluição, as restantes soluções de concentração inferior.

#### 3.3.3.1.1. Isotérmicas de adsorção de fenol em CA preparados a partir de Cor

Na figura 47 representa-se a isotérmica de adsorção de fenol nas amostras de Cor. Verifica-se que todas as amostras apresentam uma isotérmica com forma idêntica, com tendência para o patamar característico a concentrações mais elevadas.

É possível verificar que na gama de concentração de equilíbrio baixa, a amostra de Cor NaOH é aquela que apresenta uma maior capacidade adsortiva para a molécula de fenol, sendo a modificação com ureia aquela que surge com menos potencialidades adsortivas, em fase líquida para este adsortivo. Contudo, a uma concentração de equilíbrio de aproximadamente  $1,2 \text{ mmoldm}^{-3}$  esta tendência sofre uma alteração. De facto, a amostra de Cor U surge como a amostra que, na serie de AC preparados a partir de cortiça, tem maior potencialidade adsortiva.

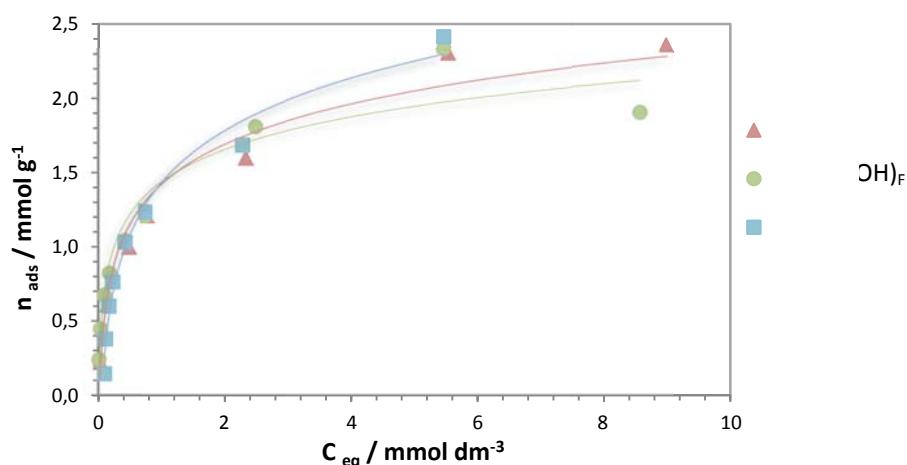


Figura 47 - Isotérmicas de adsorção de fenol para as amostras preparadas a partir de cortiça.

Este comportamento está inteiramente de acordo com as análises morfológicas e texturais analisadas anteriormente. Recordemos que nas isotérmicas de adsorção gasosa com azoto a 77K, era esta amostra a que surgia com maior volume poroso, sendo ainda de realçar o aumento de quase 77% da sua área superficial, relativamente à mesma sem tratamento. Outra característica encontrada na análise de FTIR foi o aumento de grupos superficiais com carácter básico, confirmada pelo pcz, com um aumento da quantidade de azoto na superfície deste carvão ativado. Como foi referido na parte introdutória deste trabalho, a presença dos grupos funcionais básicos na superfície do carvão aumenta a densidade eletrónica  $\pi$  nas camadas de grafeno dos carvões ativados. Esta interação dispersiva entre os eletrões  $\pi$ - $\pi$  torna-se mais forte, aumentando desta forma a adsorção de fenol.<sup>[41][42]</sup>

Por outro lado verifica-se que as isotérmicas Cor e Cor NaOH são bastante semelhantes, corroborando as informações obtidas pelas análises texturais e químicas já frisadas. Relembrando as análises anteriores, verificou-se que a quantidade de azoto na modificação básica com NaOH diminui ligeiramente relativamente à amostra de Cor. No mesmo sentido, na análise de FTIR observou-se que o pico correspondente a ligação O-H, assim como a intensidade dos picos em geral, mostra-se mais intensa na amostra tratada com NaOH.

Por outro lado, a adsorção de azoto a 77K indicou que tanto o diâmetro médio do poro e volume poroso são bastante próximos, sendo mais proeminente o aumento da área superficial.

Serão todas estas características em comum que fazem com que a modificação com NaOH se torne eficiente.

Na análise das isotérmicas de adsorção em fase líquida é possível recorrer a dois modelos teóricos que permitem identificar a eficiência de adsorção, nomeadamente a equação de Langmuir e a de Freundlich. Os resultados obtidos pela aplicação destas equações aos resultados experimentais envolvendo as amostras de cortiça, encontram-se na tabela 7. É possível observar que a capacidade de monocamada,  $q_m$ , aumenta com a modificação, sendo superior nos carvões ativados modificados com ureia.

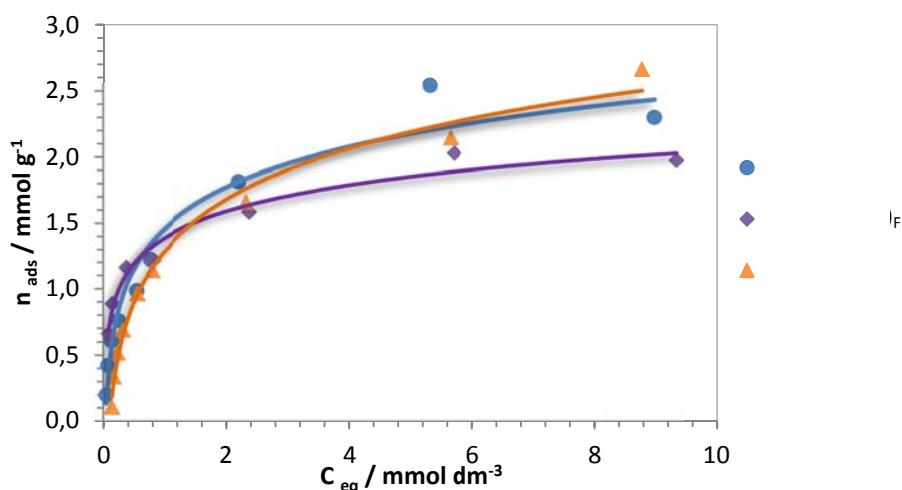
**Tabela 7 – Parâmetros obtidos pela aplicação das equações de Langmuir e Freundlich para as amostras de Cor ( $q_m$  é a capacidade de monocamada;  $K_L$  constante de Langmuir;  $K_F$  a constante de Freundlich e  $n_F$  o expoente de Freundlich).**

Amostra	Langmuir		Freundlich	
	$q_m$ /mmolg <sup>-1</sup>	$K_L$ /dm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	$K_F$	$n_F$
(Cor) <sub>F</sub>	1.8	3.5	1.3	3.4
(Cor NaOH) <sub>F</sub>	1.9	4.5	1.3	3.6
(Cor U) <sub>F</sub>	2.0	2.6	1.3	3.4

### 3.3.3.2. Isotérmicas de adsorção de fenol em CA preparados a partir de PET

A adsorção em fase líquida, de fenol para as amostras de PET é representada na figura 48. Inicialmente, a concentrações de equilíbrio relativamente baixas, a amostra de PET NaOH é a que apresenta maior capacidade adsortiva, contudo a concentrações mais elevadas verifica-se que é a amostra de PET U que passa a desempenhar esse papel.

Desta representação podemos concluir que a capacidade adsortiva surge pela seguinte ordem: PET NaOH < PET < PET U. Esta relação é concordante com os resultados obtidos anteriormente para a análise textural e superficial. É porém de salientar o comportamento semelhante entre as amostras de PET e PET U, sendo que, a concentrações de equilíbrio inferior a 5 mmoldm<sup>-3</sup>, PET tem maiores capacidades adsortivas mas, a concentrações de equilíbrio superiores a situação inverte-se.



**Figura 48 - Iso térmicas de adsorção de fenol para as amostras preparadas a partir de PET.**

Tendo em conta as análises dos pontos anteriores, observa-se que a quantidade de azoto existente nos carvões ativados de PET aumenta na sequência do tratamento: PET NaOH < PET < PET U. Este aumento de elementos básicos por parte dos tratamentos de modificação teve reflexo na amostra de PET U, onde se dá um aumento do valor de  $p_{cz}$ , indicando uma superfície moderadamente básica.

Por sua vez, com a adsorção de azoto a 77K é possível observar uma menor adsorção da amostra de PET NaOH comparativamente a amostra de PET, já que, pelo método de  $\alpha_s$  e DR é possível confirmar a diminuição não só do tamanho médio do poro como também do seu volume.

Por fim, através dos métodos de Langmuir e Freundlich, tabela 8, é possível confirmar algumas características nomeadamente a afinidade entre adsorvente-adsorvato. Através da equação de Langmuir confirma-se que a capacidade de monocamada, é mantida. As constantes dos dois métodos são próximas para o caso das amostras de PET e PET U, confirmando o seu comportamento similar na adsorção de fenol.

**Tabela 8 - Parâmetros obtidos pela aplicação das equações de Langmuir e Freundlich para as amostras de PET ( $q_m$  é a capacidade de monocamada;  $K_L$  constante de Langmuir;  $K_F$  a constante de Freundlich e  $n_F$  o expoente de Freundlich).**

Amostra	Langmuir		Freundlich	
	$q_m$ /mmolg <sup>-1</sup>	$K_L$ /dm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	$K_F$	$n_F$
(PET) <sub>F</sub>	2.2	0.5	1.3	2.5
(PET NaOH) <sub>F</sub>	1.7	0.6	1.4	4.8
(PET U) <sub>F</sub>	2.1	0.5	1.2	2.9

### 3.3.3.3. Isotérmicas de adsorção de fenol em CA de TEC e modificados

As isotérmicas de adsorção de fenol em fase líquida foram compiladas na figura 49. Neste caso, é possível verificar um comportamento bem distinto entre amostras, em que é notória a eficácia dos tratamentos na superfície dos AC. Desta forma, a ordem de adsorção de fenol das amostras preparadas a partir de tecido é: TEC < TEC NaOH < TEC U.

Este comportamento é facilmente explicado com uma análise a todas as técnicas de caracterização utilizadas. Analisando os dados de pcz observa-se um aumento da percentagem de azoto nas amostras modificadas, enquanto para o oxigénio apresenta um comportamento contrário. Os resultados observados vão de encontro à análise destas amostras por FTIR, apresentando anteriormente e também pelo pcz.

Outra característica essencial, para a compreensão destes resultados, é a adsorção em fase gasosa de azoto a 77K, que permitiu observar que as isotérmicas de TEC e TEC NAOH apresentam valores idênticos, nomeadamente de volume e tamanho médio de poro. A única melhoria estrutural verifica-se na área superficial, apesar de não ser muito significativa. Poderá ser esta melhoria, juntamente com a química superficial, que justificará a melhor capacidade adsorptiva da amostra de PET NaOH, face ao PET.

Com os resultados obtidos pelos métodos de Langmuir e Freundlich, tabela 9, é ainda possível analisar as interações adsorvente-adsorvato, assim como as capacidades adsorptivas de cada amostra.

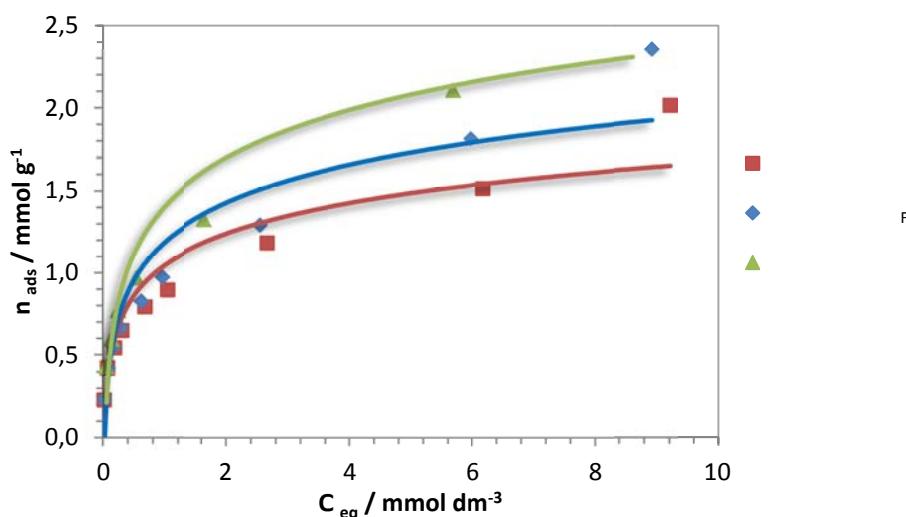


Figura 49 - Isotherms of phenol adsorption onto TEC and modified samples.

**Tabela 9 - Parâmetros obtidos pela aplicação das equações de Langmuir e Freundlich para as amostras de TEC ( $q_m$  é a capacidade de monocamada;  $K_L$  constante de Langmuir;  $K_F$  a constante de Freundlich e  $n_F$  o expoente de Freundlich).**

Amostra	Langmuir		Freundlich	
	$q_m$ /mmolg <sup>-1</sup>	$K_L$ /dm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	$K_F$	$n_F$
(TEC) <sub>F</sub>	1.2	0.8	0.9	3.6
(TEC NaOH) <sub>F</sub>	1.4	3.7	1.0	3.2
(TEC U) <sub>F</sub>	1.5	5.0	1.2	3.6

Neste caso, comparando os valores de  $q_m$ , conclui-se que a capacidade da monocamada aumenta com as amostras modificadas, segundo a ordem Tec < TEC NaOH < TEC U.

Quanto ao modelo de Freundlich, a constante de Freundlich,  $K_F$ , mede a capacidade relativa de adsorção do adsorvente e o expoente de Freundlich,  $n_F$ , é uma constante que indica a força da adsorção. Estes parâmetros surgem segundo a mesma sequência, já observada nos valores de pcz.

### 3.3.4. Isotérmicas de adsorção de PNF

Os ensaios de adsorção em fase líquida de PNF foram realizados em todas as amostras, segundo a descrição na parte experimental.

#### 3.3.4.1. Isotérmicas de adsorção de PNF em CA preparados a partir de Cor

Todas as isotérmicas de adsorção de PNF em fase líquida para as amostras de cortiça foram representadas na figura 50, permitindo observar e confirmar o sucesso das modificações estruturais sofridas com os tratamentos de NaOH e ureia.

Das isotérmicas representadas verifica-se que morfologicamente as isotérmicas apresentam comportamentos diferentes. As amostras apresentam um patamar a

concentrações elevadas, permitindo confirmar de forma clara a quantidade máxima de PNF que é adsorvida pelas amostras.

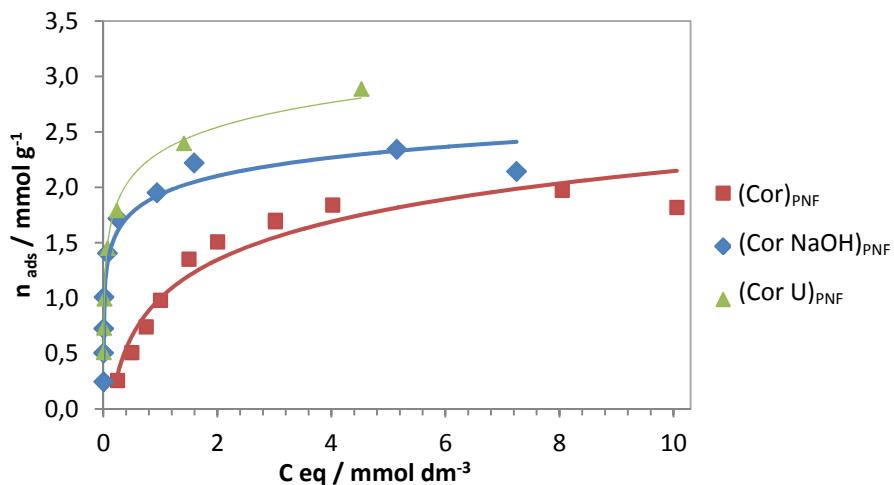


Figura 50 - Isotérmicas de adsorção de PNF para as amostras preparadas a partir de Cor.

As amostras de Cor NaOH e Cor U, na gama baixa de concentrações, apresentam um aumento súbito de quantidade adsorvida, atingindo rapidamente a capacidade máxima de adsorção. Para a amostra de Cor a quantidade adsorvida aumenta gradualmente com o aumento da concentração de PNF em equilíbrio e, como já foi referido, apenas a amostra de Cor atinge um pequeno patamar máximo de adsorção.

O sucesso destas modificações é confirmado pelo aumento da quantidade adsorvida em cada isotérmica. Na verdade, a isotérmica de NaOH, até aproximadamente 4 mmoldm<sup>-3</sup> apresenta maior capacidade adsorptiva, contudo, a concentrações mais elevadas este lugar passa a ser “ocupado” pela amostra de Cor U. A mesma característica foi observada na adsorção de fenol em fase líquida, contudo tal diferença não era tão evidente. Tal como na adsorção de fenol, a ordem de adsorção mantém-se: Cor < Cor NaOH < Cor U, o que é coerente com as análises texturais e morfológicas de cada amostra.

Tendo em conta a importância das interações adsorvente-adsorvato, assim como das capacidades adsorptivas de cada amostra, será interessante analisar os resultados da aplicação das equações de Langmuir e Freundlich, tabela 10.

De forma a conseguir determinar tais parâmetros, foi necessário linearizar cada uma das equações de forma a poder representá-las graficamente a partir dos valores obtidos por adsorção em fase líquida.

**Tabela 10 - Parâmetros obtidos pela aplicação das equações de Langmuir e Freundlich para as amostras de Cor ( $q_m$  é a capacidade de monocamada;  $K_L$  constante de Langmuir;  $K_F$  a constante de Freundlich e  $n_F$  o expoente de Freundlich).**

Amostra	Langmuir		Freundlich	
	$q_m$ /mmolg <sup>-1</sup>	$K_L$ /dm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	$K_F$	$n_F$
<b>(Cor)<sub>PNF</sub></b>	1.7	64.0	1.7	9.4
<b>(Cor NaOH)<sub>PNF</sub></b>	2.0	47.1	2.1	6.8
<b>(Cor U)<sub>PNF</sub></b>	2.4	27.4	2.3	5.1

Comparando os valores de  $q_m$ , conclui-se que a capacidade da monocamada, assim como a constante de Freundlich,  $K_F$ , que mede a capacidade relativa de adsorção em relação ao adsorvente aumenta com as amostras modificadas, tendo em conta a ordem apresentada na figura 50. Por outro lado é de frisar o facto da constante de Langmuir apresentar valores superiores à mesma constante na adsorção de fenol.

Estes resultados mostram a coerência das análises realizadas com estes modelos aos diferentes pares adsortivo-adsorvente.

### 3.3.4.2. Isotérmicas de adsorção de PNF em CA preparados a partir de PET

As amostras de PET foram utilizadas na adsorção, em fase líquida, de PNF e a representação das suas isotérmicas é visível na figura 51. Neste caso todas as isotérmicas apresentam a mesma forma, contudo, as isotérmicas são diferenciáveis o que não aconteceu com o fenol.

Outra diferença encontrada deve-se ao facto da amostra de PET U apresentar, a concentrações de equilíbrio de PNF baixas, uma grande capacidade adsorptiva, mantendo esta tendência a concentrações mais elevadas. Por outro lado, as amostras de PET NaOH e PET apresentam um comportamento idêntico com o aumento da concentração de PNF.

A capacidade adsorptiva porém mantém-se idêntica, o que põe em evidência a diminuição de dimensão do tamanho de poro e volume poroso.

Esta mesma diminuição é clara na tabela 11, em que tanto a constante de Langmuir como a de Freundlich, acompanham a tendência da capacidade adsorptiva, ou seja: PET NaOH < PET < PET U.

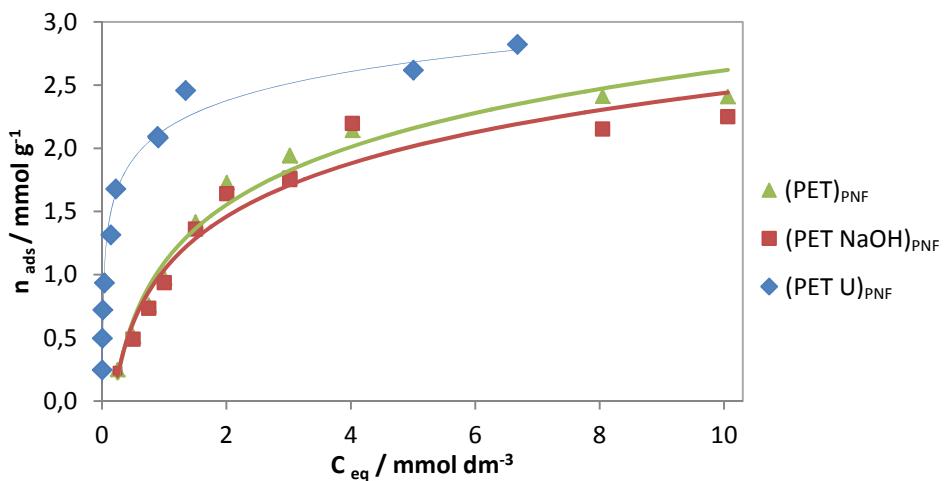


Figura 51 - Iso térmicas de adsorção de PNF para as amostras preparadas a partir de PET.

**Tabela 11 - Parâmetros obtidos pela aplicação das equações de Langmuir e Freundlich para as amostras de PET ( $q_m$  é a capacidade de monocamada;  $K_L$  constante de Langmuir;  $K_F$  a constante de Freundlich e  $n_F$  o expoente de Freundlich).**

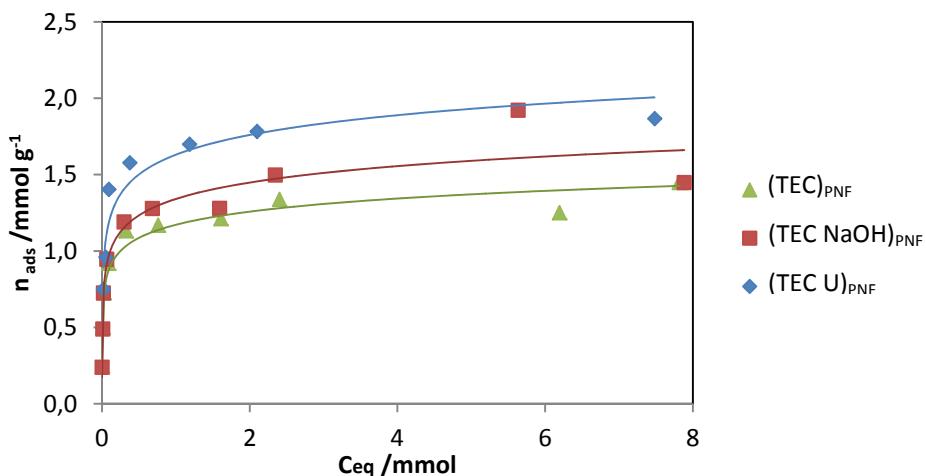
Amostra	Langmuir		Freundlich	
	$q_m$ /mmolg <sup>-1</sup>	$K_L$ /dm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	$K_F$	$n_F$
(PET) <sub>PNF</sub>	2.0	80.6	2.0	8.7
(PET NaOH) <sub>PNF</sub>	1.8	40.3	1.8	9.1
(PET U) <sub>PNF</sub>	2.2	22.4	2.2	6.8

### 3.3.4.3. Isotérmicas de adsorção de PNF em CA de TEC e TEC modificado

As amostras de TEC com e sem modificação foram submetidas à adsorção de PNF de forma a testar as suas capacidades adsortivas em fase líquida. Os resultados deste estudo foram representados na figura 52.

Tendo em conta a forma das isotérmicas, pode verificar-se que, comparativamente com as correspondentes isotérmicas de adsorção de fenol, estas apresentam uma maior capacidade de adsorção a concentrações de PNF mais baixas.

Em todas as isotérmicas de PNF surge um patamar, indicando com algum grau de certeza a quantidade de tóxico adsorvido.



**Figura 52 - Isotérmicas de adsorção de PNF para as amostras preparadas a partir de Tecido.**

Tal como tem sido possível verificar, a tendência adsorptiva mantém-se apesar da alteração do adsorvato. Ou seja, a capacidade adsorptiva destes compostos depende da natureza do precursor, assim como do tipo de modificação aplicada.

Na tabela 12 estão representados os parâmetros para os métodos de Langmuir e Freundlich, sendo possível confirmar a tendência da capacidade adsorptiva, ou seja:  $TEC < TEC_{NaOH} < TEC_U$ , através das suas constantes.

**Tabela 12 - Parâmetros obtidos pela aplicação das equações de Langmuir e Freundlich para as amostras de TEC ( $q_m$  é a capacidade de monocamada;  $K_L$  constante de Langmuir;  $K_F$  a constante de Freundlich e  $n_F$  o expoente de Freundlich).**

Amostra	Langmuir		Freundlich	
	$q_m$ /mmolg <sup>-1</sup>	$K_L$ /dm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	$K_F$	$n_F$
$(TEC)_{PNF}$	1.2	53.6	1.2	10.7
$(TEC\ NaOH)_{PNF}$	1.3	68.1	1.4	7.7
$(TEC\ U)_{PNF}$	1.7	31.6	1.8	6.4

### 3.3.5. Análise conjunta das isotérmicas de adsorção

Apesar da análise exaustiva das isotérmicas de adsorção, é fulcral analisar o comportamento das amostras que sofreram modificação. Desta forma é possível identificar o precursor cuja natureza permite uma maior adsorção destes compostos orgânicos.

#### 3.3.5.1. Tratamento com NaOH

As amostras tratadas a partir de NaOH, e que foram utilizadas na adsorção de PNF e fenol, estão representadas pelas figuras 53 e 54. A partir destas é possível observar as diferentes interações adsorvente-adsorvato. É possível verificar que as amostras apresentam uma maior capacidade de adsorção de PNF a concentrações de equilíbrio relativamente baixas. Estas isotérmicas permitem ainda que se estabeleça um patamar de adsorção que indica, a capacidade máxima de adsorção deste carvão. As isotérmicas de fenol não têm este comportamento, apresenta um formato curvilíneo sem que se estabeleça um patamar concreto. Este comportamento levou-nos a estudar a adsorção a concentrações mais elevadas, nomeadamente a  $12 \text{ mmoldm}^{-3}$ , contudo continuou sem se observar a formação de um patamar claramente definido de adsorção máxima.

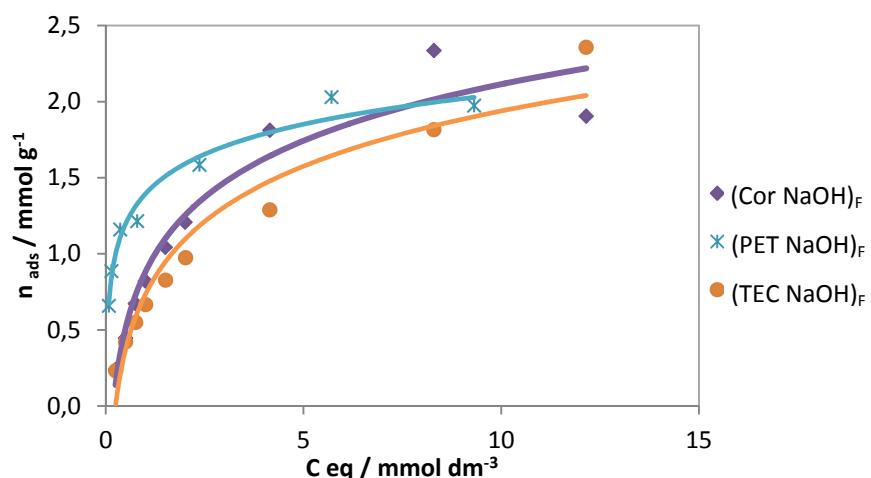


Figura 53 - Isotérmicas de adsorção de fenol para as amostras de diferentes precursores modificados com NaOH.

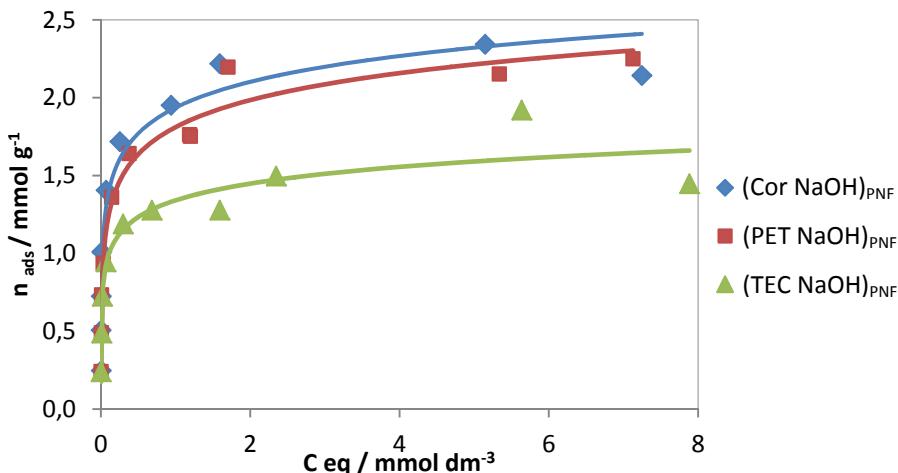


Figura 54 - Isotérmicas de adsorção de PNF para as amostras de diferentes precursores modificados com NaOH.

Uma observação mais cuidada ao comportamento geral das diferentes amostras modificadas com NaOH, permitem concluir que as suas capacidades adsortivas mantêm-se mesmo com alteração do adsortivo. Ou seja, apesar de serem utilizados dois compostos diferentes, fenol e PNF, com dimensões e reatividades diferentes, a ordem de capacidade de adsorção mantém-se, segundo a sequência: Cor NaOH > PET NaOH > TEC NaOH.

Esta característica é interessante no sentido em que, não só as amostras de TEC NaOH apresentam uma maior percentagem de elementos básicos, como por exemplo elementos contendo azoto, podendo esta basicidade ser comprovada por pcz. A adsorção gasosa de azoto a 77K, tabela 13, dá-nos a indicação das alterações estruturais dos CA modificados.

Para as amostras de PET e TEC é perceptível que os valores de volume e tamanho médio dos poros e até de área superficial respeitam esta mesma ordem, o que nos dá uma indicação do impacto que a estrutura do adsorvente tem na adsorção em fase líquida.

Tabela 13 – Resumo dos parâmetros obtidos pela aplicação dos métodos  $\alpha_s$ , BET e DR.

Amostra	Método BET	Método $\alpha_s$		Método DR	
	A <sub>BET</sub> /m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	A <sub>as</sub> /m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	V <sub>as</sub> /cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	V <sub>0</sub> /cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	L <sub>0</sub> /nm
Cor NaOH	1090	91	0,43	0,25	0,83
PET NaOH	1127	93	0,46	0,24	1,02
Tec NaOH	755	12	0,30	0,18	0,78

É possível afirmar até que, devido ao comportamento das isotérmicas, a adsorção de PNF está intimamente relacionada com os parâmetros estruturais do adsorvente. Quanto à amostra de Cor NaOH, estes parâmetros são bastante semelhantes à amostra de PET NaOH, pelo que, a diferença de percentagem de azoto, assim como das interações químicas superficiais, podem explicar o facto de esta amostra apresentar-se como a que possui melhor capacidade de adsorção para PNF.

No caso da adsorção de fenol, as isotérmicas apresentam um comportamento idêntico. A diferença entre a sua capacidade adsorptiva é bastante baixa, o que não corresponde às indicações dadas na adsorção de azoto. Assim, e recorrendo às caracterizações da estrutura das amostras de AC, conclui-se que a adsorção de fenol está intimamente relacionada com a natureza química do precursor e do seu correspondente carvão ativado.

Os valores para o coeficiente  $K_L$ , relativos à energia de ligação, apresentaram-se mais elevados nas amostras submetidas à adsorção de PNF, o que indica uma maior retenção deste tóxico por parte das amostras comparativamente ao fenol.

Esta tendência é ainda acompanhada pelo parâmetro de capacidade de monocamada,  $q_m$ , assim como pela constante de Freundlich,  $K_F$ , que indica a capacidade adsorptiva do adsorvente. Tendo ainda em conta a equação de Freundlich, verifica-se que o expoente,  $n_F$ , indicativo da força da adsorção apresenta valores díspares. Tais dados podem estar relacionados com as repulsões eletrostáticas existentes à superfície dos carvões aquando da adsorção.

**Tabela 14 - Parâmetros obtidos pela aplicação das equações de Langmuir e Freundlich para todas as amostras modificadas com NaOH ( $q_m$  é a capacidade de monocamada;  $K_L$  constante de Langmuir;  $K_F$  a constante de Freundlich e  $n_F$  o expoente de Freundlich) e  $R^2$ .**

Amostra	Langmuir			Freundlich		
	$q_m$ /mmolg <sup>-1</sup>	$K_L$ /dm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	$R^2$	$K_F$	$n_F$	$R^2$
(Cor NaOH) <sub>F</sub>	1.9	4.5	0,9971	1.3	3.6	0,9986
(Cor NaOH) <sub>PNF</sub>	2.0	47.1	0,9608	2.1	6.8	0,9823
(PET NaOH) <sub>F</sub>	1.7	0.6	0,9935	1.4	4.8	0,9669
(PET NaOH) <sub>PNF</sub>	1.8	40.3	0,9751	1.8	9.1	0,9669
(TEC NaOH) <sub>F</sub>	1.4	3.7	0,9972	1.0	3.2	0,9889
(TEC NaOH) <sub>PNF</sub>	1.3	68.1	0,9998	1.4	7.7	0,9219

### 3.3.5.2. Tratamento com Ureia

As amostras tratadas com ureia foram colocadas em contato com dois adsortivos diferentes, podendo as suas isotérmicas ser observadas nas figuras 55 e 56.

As amostras submetidas a adsorção de PNF, apresentam comportamentos idênticos, surgindo com a mesma sequência de capacidade de adsorção, observada nas amostras modificadas com NaOH, ou seja,  $\text{TEC U} < \text{PET U} < \text{Cor U}$ . Neste caso, as amostras possuem uma elevada capacidade de adsorção a concentrações de equilíbrio bastante baixas. Após ser atingido uma quantidade de adsorção máxima, estas isotérmicas passam a apresentar um patamar.

A adsorção de fenol com estas amostras, figura 56, não apresenta uma adsorção tão acentuada a concentrações de equilíbrio tão baixas, aliás esta isotérmica não apresenta um patamar característico, mesmo a concentrações mais elevadas.

A concentração baixas, a amostra de Cor e Tec surgem como as que apresentam maior capacidade de adsorção para este composto , contudo este comportamento altera-se a concentrações mais elevadas. O mesmo é observado quando se faz a comparação entre a isotérmica de PET U e TEC U.

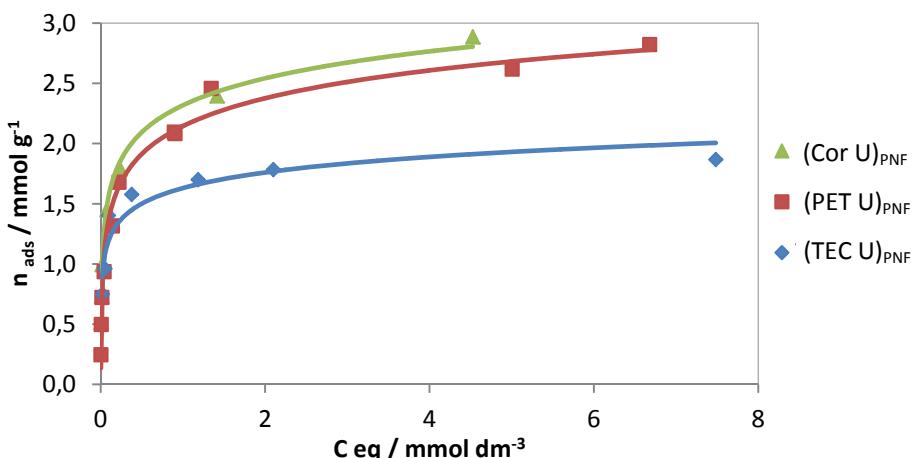


Figura 55 - Isotérmicas de adsorção de PNF para as amostras modificadas com ureia.

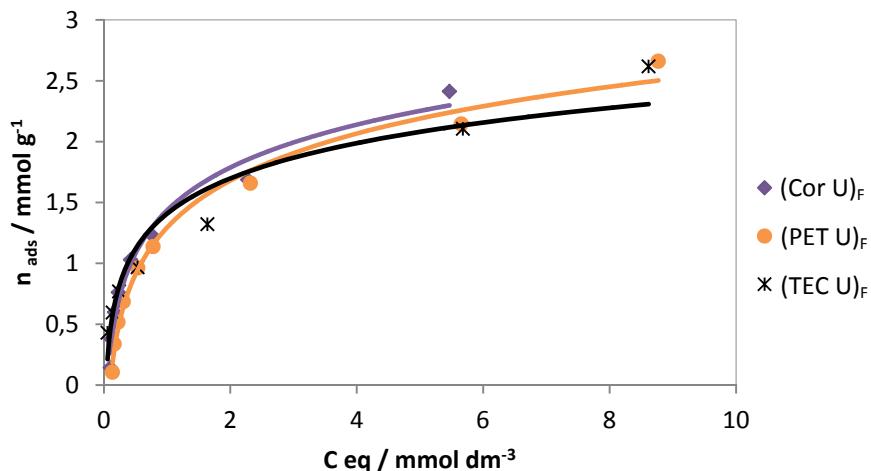


Figura 56 - Isotérmicas de adsorção de fenol para as amostras modificadas com ureia.

É possível observar que, tal como nas amostras modificadas com NaOH, existe uma relação próxima entre os parâmetros texturais determinados pelo método de BET e  $\alpha_s$ , e as amostras de PET U e TEC U. Ou seja, para as amostras de PET e TEC é perceptível que os valores de volume e tamanho médio dos poros e até de área superficial respeitam esta mesma ordem, dando-nos, mais uma vez, uma indicação do impacto que a estrutura do adsorvente tem na adsorção em fase líquida.

Relativamente à amostra de Cor, os valores de área superficial e volume microporoso, indicam-nos um comportamento inferior ao de PET U, contudo, na prática a sua capacidade adsorptiva é superior, o que pode ser explicado pelo aumento da basicidade, confirmada pelos valores de pcz. As capacidades adsorptivas podem também ser estudadas pelas equações de Langmuir e Freundlich, cujos resultados se apresentam na tabela 16.

Tabela 15 - Resumo dos parâmetros obtidos pela aplicação dos métodos  $\alpha_s$ , BET e DR.

Amostra	Método BET	Método $\alpha_s$		Método DR	
	A <sub>BET</sub> /m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	A <sub>αs</sub> /m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	V <sub>αs</sub> /cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	V <sub>0</sub> /cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	L <sub>0</sub> /nm
Cor U	1300	112	0,50	0,25	1,25
PET U	1550	178	0,58	0,31	1,32
Tec U	1060	32	0,44	0,25	0,93

De uma forma geral pode verificar-se que pela tabela 16, que o  $q_m$ , aumenta para a adsorção de p-nitrofenol, sendo o valor superior obtido na amostra de Cor U. A mesma tendência é observada tanto para as constantes de Langmuir como de Freundlich, comprovando a maior capacidade adsorvida para o PNF. Com a equação de Freundlich, o expoente,  $n_F$ , apresenta valores diferentes, tal como nos resultados observados para as isotérmicas modificadas com NaOH. Esta diferença poderá dever-se a interações químicas e repulsões eletrónicas na superfície dos carvões ativados modificados.

**Tabela 16 - Parâmetros obtidos pela aplicação das equações de Langmuir e Freundlich para todas as amostras modificadas com ureia ( $q_m$  é a capacidade de monocamada;  $K_L$  constante de Langmuir;  $K_F$  a constante de Freundlich e  $n_F$  o expoente de Freundlich) e  $R^2$ .**

Amostra	Langmuir			Freundlich		
	$q_m$ /mmolg <sup>-1</sup>	$K_L$ /dm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	$R^2$	$K_F$	$n_F$	$R^2$
(Cor U) <sub>F</sub>	2.0	2.6	0,9896	1.3	3.4	0.9800
(Cor U) <sub>PNF</sub>	2.4	27.4	0,9861	2.3	5.1	0,9724
(PET U) <sub>F</sub>	2.1	0.5	0,9976	1.2	2.9	0,9789
(PET U) <sub>PNF</sub>	2.2	22.4	0,9921	2.2	6.8	0,9656
(TEC U) <sub>F</sub>	1.5	5.0	0,9772	1.2	3.6	0,9957
(TEC U) <sub>PNF</sub>	1.7	31.6	0,9396	1.8	6.4	0,9302



## *Conclusão*

---



## 4. Conclusão

O objetivo principal desta investigação prende-se com a preparação e modificação de carvões ativados por forma a aumentar as suas capacidades adsortivas, melhorando a sua capacidade de remoção de compostos fenólicos de águas residuais.

Para tal, foram preparados três carvões ativados, a partir de percursos diferentes, cortiça, PET e tecido, os quais foram sujeitos a pós tratamento com ureia e NaOH.

A modificação com ureia promoveu de forma acentuada o aumento de tamanho e volume do poro, assim como, da área superficial. Este tratamento básico promoveu um aumento de pcz, confirmando a presença dos grupos superficiais básicos identificados pelo FTIR e corroborados pela análise elementar.

A modificação com NaOH foi realizada com sucesso, contudo a capacidade adsorptiva destas amostras não é tão elevada como no tratamento com ureia. De facto, apenas com a amostra preparada a partir de cortiça se observaram algumas melhorias estruturais, face ao carvão inicial. Na amostra de TEC NaOH, não se verificaram alterações relativamente a TEC no que se refere à dimensão e volume de poro. Na amostra de PET NaOH registou-se mesmo uma diminuição do volume e do tamanho médio de poro.

A adsorção de compostos fenólicos apresentou a mesma tendência no que toca à capacidade adsorptiva, sendo as amostras modificadas com ureia aquelas que apresentam maiores capacidades de adsorção.

É ainda importante frisar que, apesar de não se apresentar como o carvão ativado com maior capacidade adsorptiva, foi na amostra de tecido de carbono ativado que as modificações tiveram maior impacto.



# Bibliografia



## 5. Bibliografia

- [1] Arnold, E. (1995). *Porosity in Carbons: Characterization and Applications*. London: John W. Patrick.
- [2] Derbyshire, F., Jagtoyen, M., & Thwai, M. (Novembro 2002). *Activated Carbons-Production and Application*. London: Elsevier.
- [3] *ipcdigital.com* . (04 de Abril de 2011). Obtido de [http://www.ipcdigital.com.br/Noticias/Artigos/O-carvao-ativado-remove-materiais-radioactivos-da-agua-da-torneira-\\_11042011](http://www.ipcdigital.com.br/Noticias/Artigos/O-carvao-ativado-remove-materiais-radioactivos-da-agua-da-torneira-_11042011)
- [4] *chemvironcarbon*. (2011). Obtido em Novembro de 2011, de <http://www.chemvironcarbon.com/en/activated-carbon/history-of-activated-carbon>
- [5] *Aquapor*. (22 de Dezembro de 2006). Obtido em Dezembro de 2011, de [http://www.aquaporservicos.pt/index.php?headline=36&visual=1&menu=1&id\\_area=21](http://www.aquaporservicos.pt/index.php?headline=36&visual=1&menu=1&id_area=21)
- [6] Estevinho, B. N. (2005). *Tecnologias Alternativas para Remoção de Clorofenóis em Matrizes Aquosas*. Porto: Faculdade de Engenharia - Universidade do Porto.
- [7] Carneiro, C. S. (2007). *Dissertação de Mestrado em Física e Química para o Ensino: O Ciclo Urbano da Água - Uma Abordagem Pedagógica*. Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro.
- [8] Gomes, J. A. (2008). *Relatório de Estágio: Licenciatura em Química, Produção de Carvões Activados a partir de Precursores Lignocelulósicos*. Universidade de Évora.
- [9] Marsh, H., Heintz, E. A., & Rodriguez-Reinoso, F. (1997). *Introduction to Carbon Technologies*. Universidad de Alicante.
- [10] *Chemviron Carbon: European Operations of Calgon Carbon*. (2011). (Chemviron Carbon) Obtido de [www.chemvironcarbon.com](http://www.chemvironcarbon.com)
- [11] Lászlo, K., Marthi, K., Rochas, C., Ehrburger-Dolle, F., Livet, F., & Geissler, E. (2004). Morphological investigation of chemically treated poly(ethylene terephthalate)-based activated carbons. *20*, 1321-1328.
- [12] Reinoso, R., & Marsh, H. (2006). *Activated Carbon*. Elsevier Science.
- [13] Bounicore, A. J., & Davis, W. T. (1992). *Air Pollution Engineering Manual - Air & Waste Management Association*. New York - USA: Von Nostrand Reinhold.

- [14] Morais, L. C. (1996). *Tratamento de Efluentes Têxteis Simulados usando Técnicas de Adsorção*. Faculdade de Engenharia - Universidade do Porto.
- [15] El-Sheikh, A. H., Newman, A. P., Al-Daffaee, H. K., Phull, S., & Cresswell, N. (2004). Characterization of activated carbon prepared from a single cultivar of Jordanian olive stones by chemical and physicochemical techniques. *71*, 151.
- [16] László, K. (2005). Adsorption from aqueous phenol and aniline solutions on activated carbons with different surface chemistry, *Colloids Surf.A:Physicochem. Eng. Aspects. Colloids Surf. A: Physcochem. Eng. Aspects*, *265*, 32.
- [17] Guillarduci, V. V., Mesquita, J. P., Martelli, P. B., & Gorgulho, H. F. (2006). Adsorção de fenol sobre cavão activado em meio alcalino. *Química Nova*, *29*, 1226.
- [18] *Pliny the Elder, The Natural History*. (s.d.). Obtido em Novembro de 2011, de <http://www.perseus.tufts.edu>
- [19] Gonçalves, J. A., Amaro, A. M., Gomes, E. D., Gaspar, C. M., & Matos , C. S. (2005). *Leituras de Propriedade Industrial - Volme III: A Utilização e a Valorização da propriedade Industrial no Sector da Cortiça*. Lisboa: Instituto Nacional da Propriedade Industrial.
- [20] *colegio24horas*. (s.d.). Obtido em Novembro de 2011, de <http://www.colegio24horas.com.br/ogloboeducacao2006/ImagensDeuNoGlobo/1.gif>
- [21] Speight, J. G., & Lange, N. A. (2005). *Lange's handbook of chemistry*. McGraw-Hill.
- [22] Mark, J. E. (1996). *Physical Properties of Polymers Handbook*. New York: American Institute of Physics.
- [23] Farrow, G., Hill, E. S., & Weinle, P. L. (1969). *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. New York: John Wiley & Sons.
- [24] Toles, C. A., Marshall, W. E., & Johns, M. M. (1997). *Carbon*. *35*, 1407-1414.
- [25] Cuerda-Correa, E. M., Macías-Garcia, A., Díez, M. A., & Ortiz, A. L. (2008). Microporous and Mesoporous Materials. *111*, 523-529.
- [26] Mourão, P. A., Carrott, P. J., & Carrott, M. M. L. R. (2006). *Carbon*. *44*, 2422-2429.
- [27] Mendez, A., Gasco, G., Freitas, M., Siebielec, G., & Stuczynski, T. (2005). Preparation of carbonbased adsorbents from pyrolysis and air activation of sewage sludges. *Chemical Engineering Journal*, *108*, 169-177.
- [28] Bansal, R. C., & Goyal, M. (2005). *Activated Carbon Adsorption*. Taylor & Francis.

- [29] Foust, A. (1980). In *Princípio das operações unitárias (2º Edição)* (p. 37). John Wiley & Sons.
- [30] Sequeira, S., & Portugal, I. (s.d.). Adsorção do violeta de cristal em Areia. *Sociedade Portuguesa de Química* (Universidade de Aveiro), 83.
- [31] Rouquerol, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. (1999). *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications*. San Diego: Academic Press.
- [32] Figueiredo, J. L., & Ribeiro, F. (2007). *Catálise Heterogénea*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian.
- [33] MORRISON.R., & BOYD.R. (1983). *Química orgânica. (8º Edição)* Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian.
- [34] Marsh, H., & Rodriguez-Reinoso, F. (August 2006). *Activated Carbon*. Elsevier Science & Technology Books.
- [35] Moreno-Castilla, C. (2004). Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon*, 42, 83–94.
- [36] Berardinelli, S., Resini, C., & Arrighib, L. (2008). Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments. *Journal of Hazardous Materials*, 160, 265-288.
- [37] Handbook on Advanced Photochemical Oxidation Process. Washington: Environmental Protection Agency, (1998).
- [38] Ma, R., & Li, G. (2006). Degradation of phenol by nanomaterial TiO<sub>2</sub> in wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 119, 55-59.
- [39] U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. (Setembro de 1995). *Agency for Toxic Substances and Disease Registry*. Obtido de <http://www.atsdr.cdc.gov/toxfaqs/tf.asp?id=879&tid=172>
- [40] Dabrowski, A., Podkosciełny, P., Hubicki, Z., & Barczak, M. (2005). Adsorption of phenolic compounds by activated carbon - a critical review. *Chemosphere*, 58, 1049-1070.
- [41] Teng, H., & To, C. (2000). Liquid-phase adsorption of phenol onto activated carbons prepared with different activation levels. *Journal of Colloid and Interface Science*, 230, 171-175.

- [42] Clayden, J., Greeves, N., Warren, S., & Wothers, P. (2001). *Organic Chemistry*. New York: Oxford University Press, Inc.
- [43] Shen, W., Li, Z., & Liu, Y. (2008). Surface Chemical Functional Groups Modification of Porous Carbon. *Recent Patents on Chemical Engineering*, 1, 27-40.
- [44] Gaur, V., & Shankar, P. A. (2008). Surface Modification of Activated Carbon for the Removal of Water Impurities. *Water Conditioning & Purification*.
- [45] Shafeeyan, M. S., Daud, W. M., Houshmand, A., & Shamiri, A. (2010). A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 89, 143-151.
- [46] Figueiredo, J. L., Pereira, M. F., Freitas, M. M., & Orfao, J. J. (1999). Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon*, 37, 1379-1389.
- [47] Noh, J. S., & Schwarz, J. A. (1989). Estimation of the Point of Zero Charge of Simple Oxides. *Journal of Colloid and Interface Science*, 130, 157-164.
- [48] Brunauer, S., Deming, L. S., Deming, W. E., & Teller, E. (1940). On a theory of the van der Waals adsorption of gases. *Journal of the American Chemical Society*, 62, 1723-1732.
- [49] Sing, K. S., Everett, D. H., Haul, R. A., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquerol, J., et al. (1985). Reporting Physisorption Data of Gas Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface-Area and Porosity (Recommendations 1984). *Pure and Applied Chemistry*, 57, 603-619.
- [50] Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60, 309-319.
- [51] Gregg, S. J., & Sing, K. S. (1982). *Adsorption, Surface Area and Porosity*. London: Academic Press.
- [52] Hamdaoui, O., & Naffrechoux, E. (2007). Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon: Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. *Journal of Hazardous Materials*, 147, 381-394.
- [53] Langmuir, I. (1916). The constitution and fundamental properties of solids and liquids - Part I Solids. *Journal of the American Chemical Society*, 38, 2221-2295.
- [54] Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40, 1361-1403.

- [55] Domingues, V. (2005). *Utilização de um produto natural (cortiça) como adsorvente de pesticidas piretróides em água*. Universidade do Porto: Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- [56] S. Gonçalves, A. M., Carrott, M. M., Carrott, P. J., & Brotas de Carvalho, M. M. (1991). Adsorption of Methanol and Water by Charcoal Cloth. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 62, 341-346.
- [57] Analítica. (s.d.). (Nova Analítica Importação e Exportação Ltda.) Obtido em Agosto de 2011, de <http://www.analiticaweb.com.br/>
- [58] Mourão, P. (2005). *Tese de Doutoramento; Desenvolvimento de Carvões Activados a partir de Cortiça*. Universidade de Évora.
- [59] Podkoscielny, P., Dabrowsk, A., & B, Z. H. (2005). *Chemosphere* 58, 1049-1070.
- [60] Ofomaja, A. E., & Unuabonahb, E. I. (2010). Adsorption kinetics of 4-nitrophenol onto a cellulosic material, mansonia wood sawdust and multistage batch adsorption process optimization. *Carbohydrate Polymers*, 9.
- [61] Dengyong, T., Zheng, Z., Kui , L., & Jingfei, L. (2007). Adsorption of p-nitrophenol from aqueous, *Journal of Hazardous Materials*, 1-8.
- [62] Ayrancı, E., & Duman, O. (2006). Adsorption of aromatic organic acids onto high area activated carbon cloth in relation to wastewater purification, *Journal of Hazardous Materials*, 11.



# Anexos



## 6. Anexos

### Anexo 1 - Espectros de FTIR carvões activados

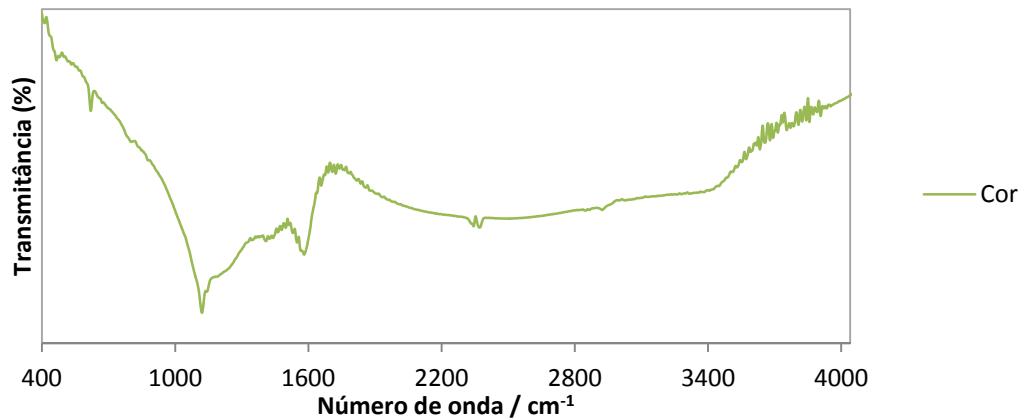


Figura 57 – Espectro de FTIR da amostra de Cor.

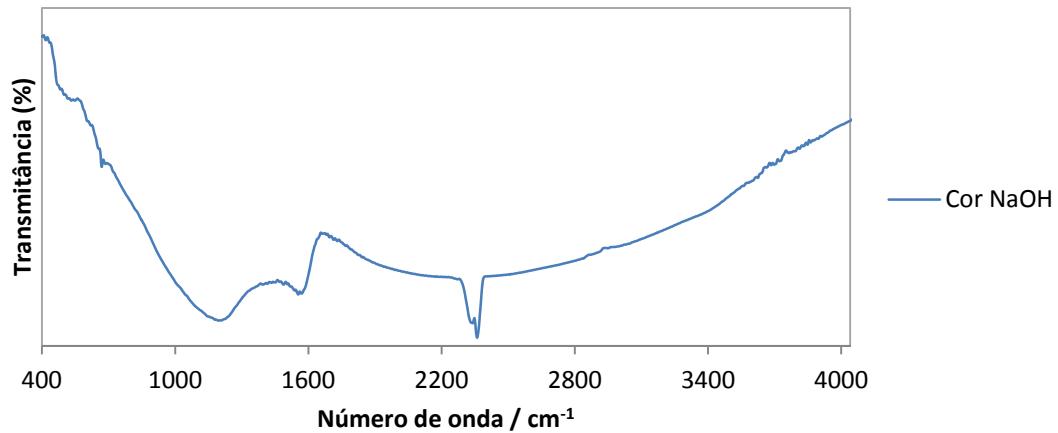


Figura 58 - Espectro de FTIR da amostra de Cor NaOH.

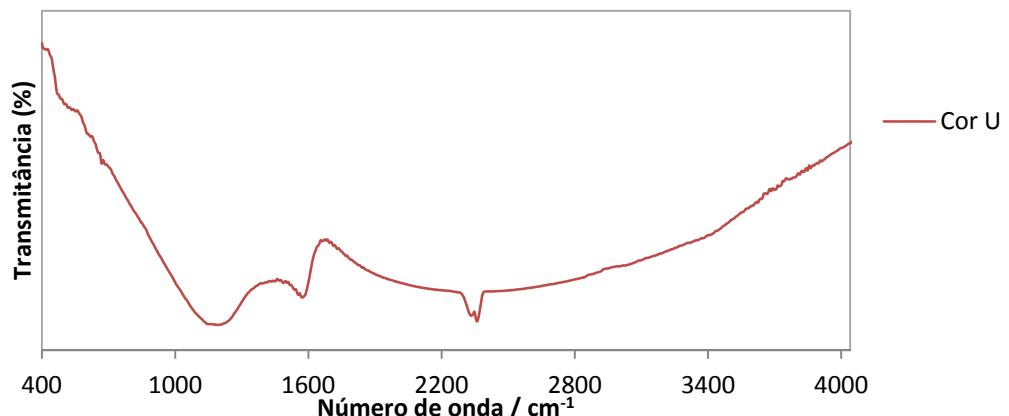


Figura 59 - Espectro de FTIR da amostra de Cor U.

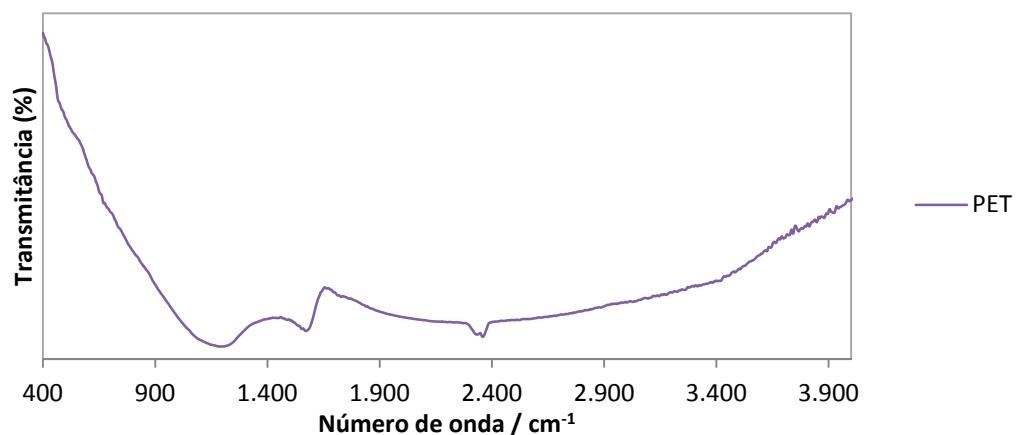


Figura 60 - Espectro de FTIR da amostra de PET.

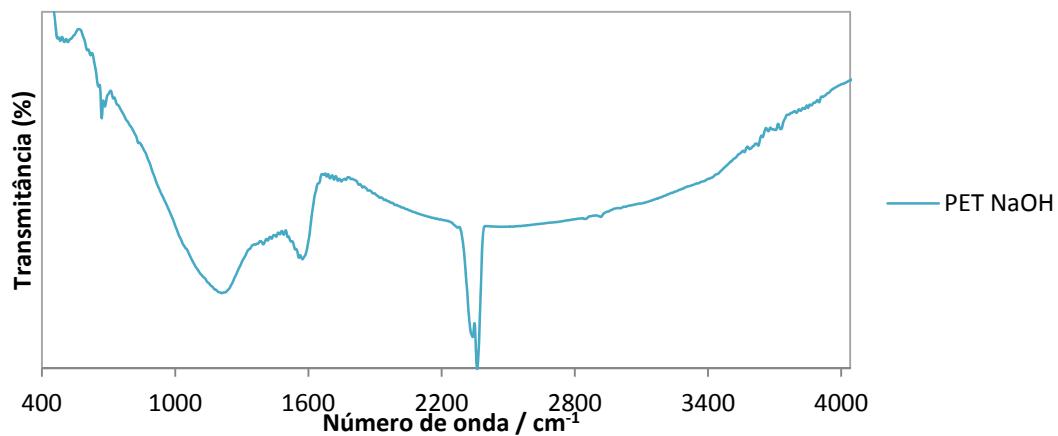


Figura 61 - Espectro de FTIR da amostra de PET NaOH.

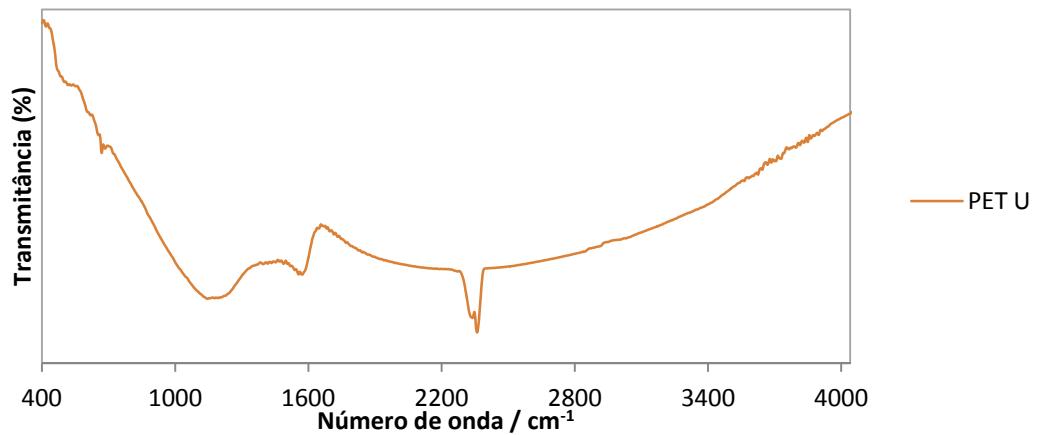


Figura 62 - Espectro de FTIR da amostra de PET U.

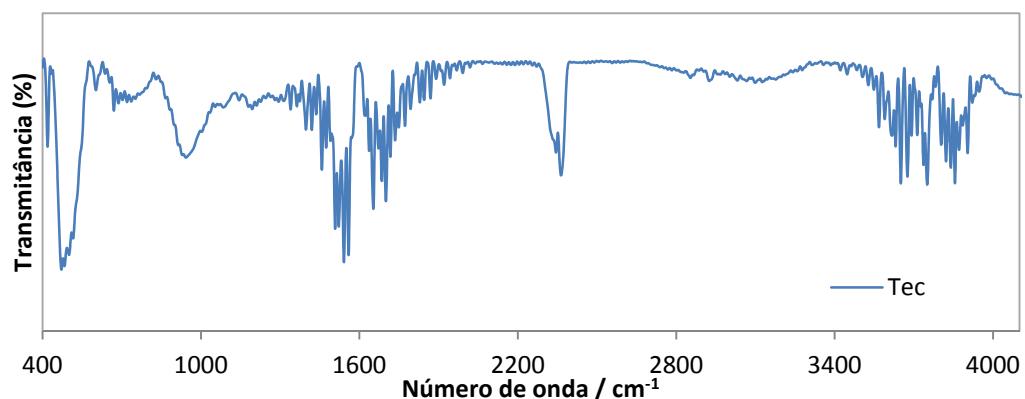


Figura 63 - Espectro de FTIR da amostra de TEC.

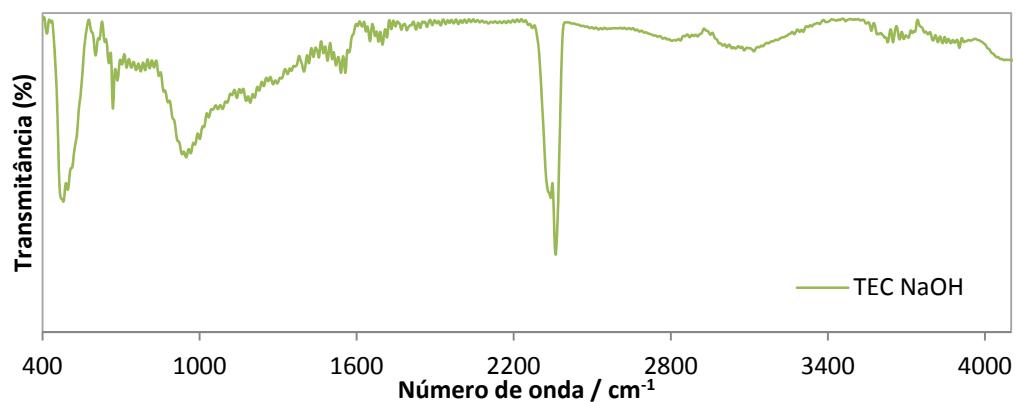


Figura 64 - Espectro de FTIR da amostra de TEC NaOH.

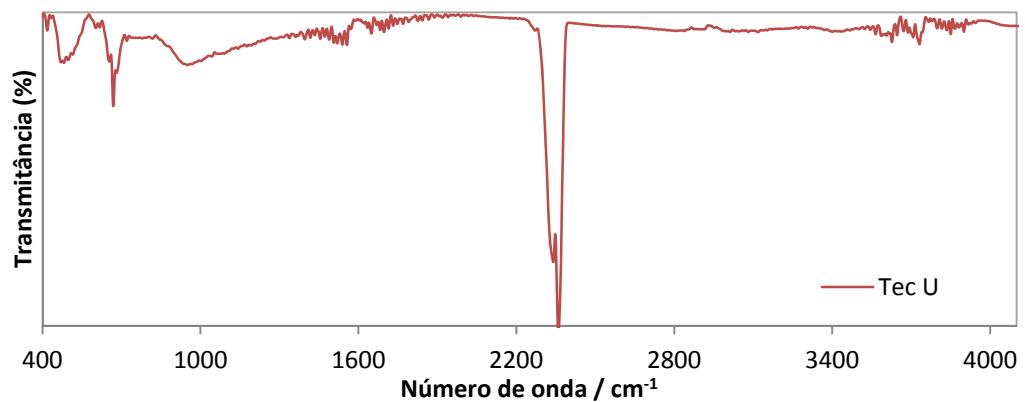
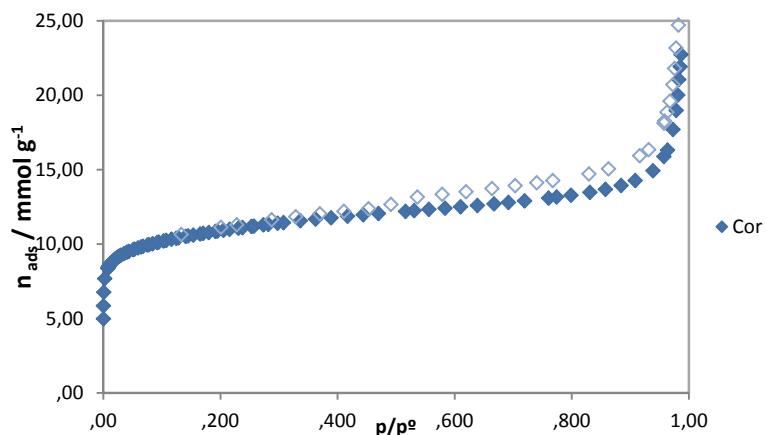
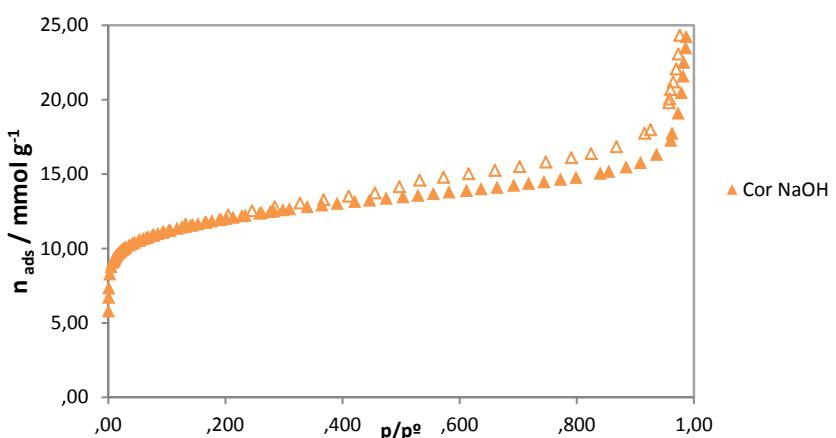
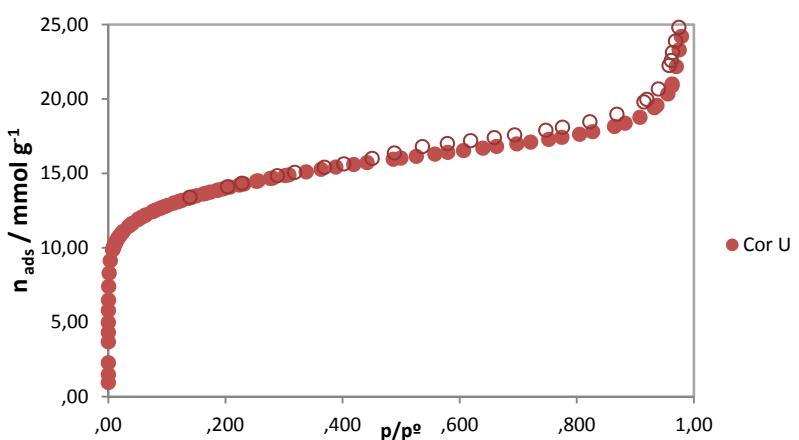


Figura 65 - Espectro de FTIR da amostra de TEC U.

**Anexos 2 – Isotérmicas de adsorção de azoto 77K****Figura 66 - - Isotérmicas de adsorção de N<sub>2</sub> a 77K da amostra de Cor.****Figura 67 - Isotérmicas de adsorção de N<sub>2</sub> a 77K da amostra de Cor NaOH.****Figura 68 - - Isotérmicas de adsorção de N<sub>2</sub> a 77K da amostra de Cor U.**

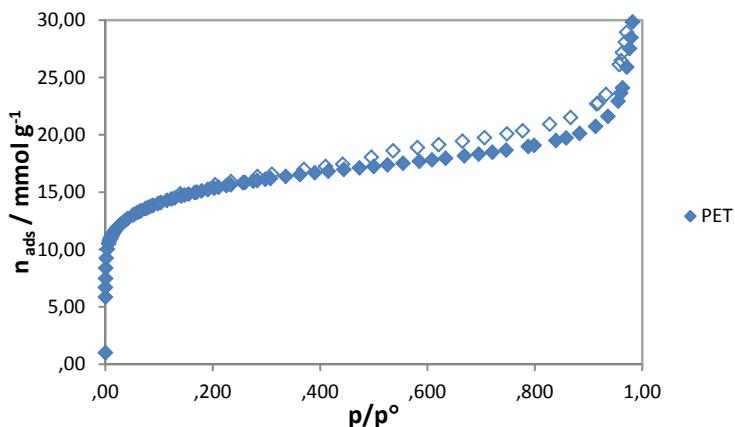


Figura 69 - Isotérmicas de adsorção de N<sub>2</sub> a 77K da amostra de PET.

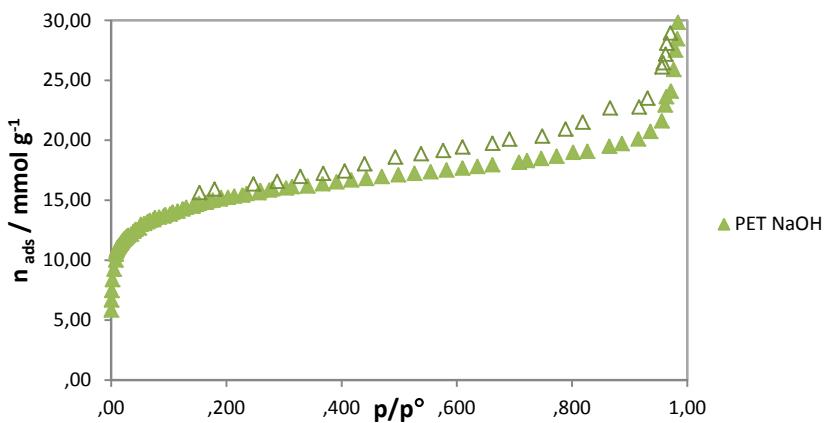


Figura 70 - Isotérmicas de adsorção de N<sub>2</sub> a 77K da amostra de PET NaOH.

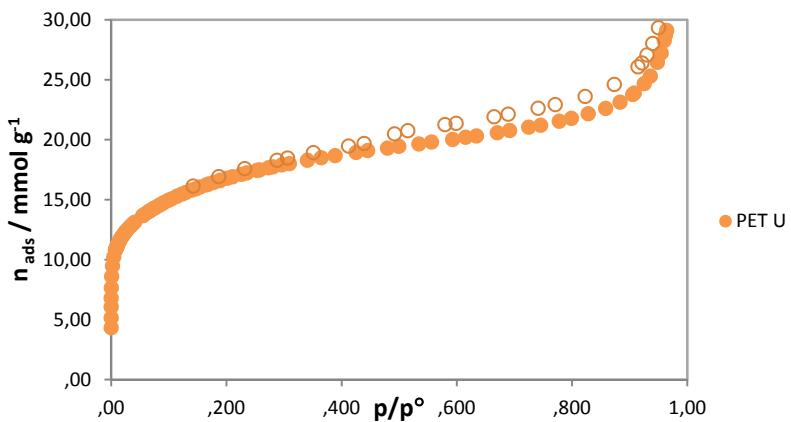


Figura 71 - Isotérmicas de adsorção de N<sub>2</sub> a 77K da amostra de PET U.

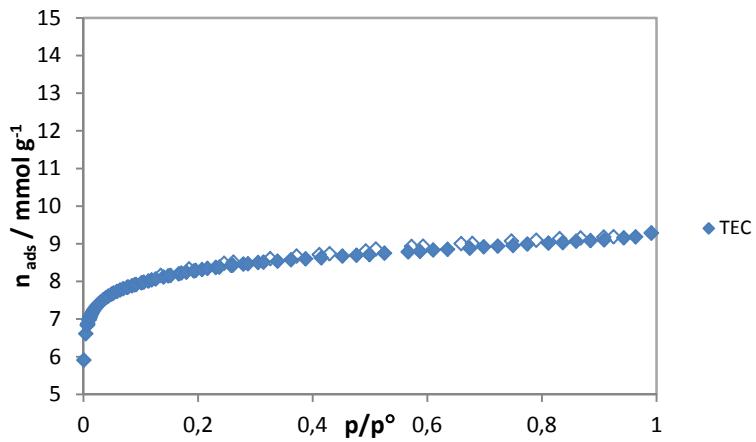


Figura 72 - Isotérmicas de adsorção de N<sub>2</sub> a 77K da amostra de TEC.

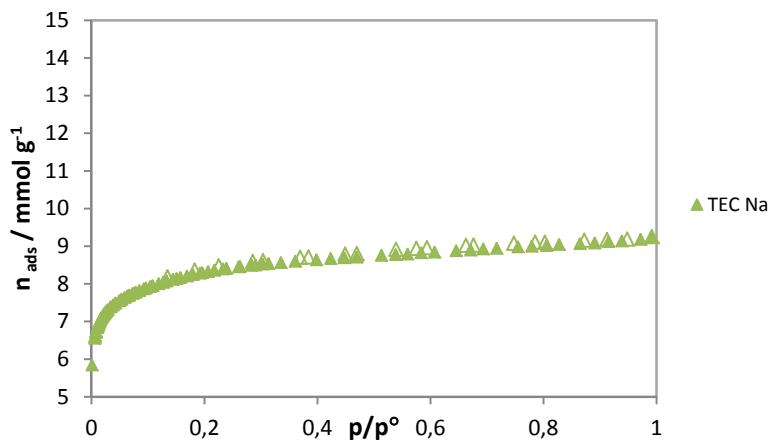


Figura 73 - Isotérmicas de adsorção de N<sub>2</sub> a 77K da amostra de Tec NaOH.

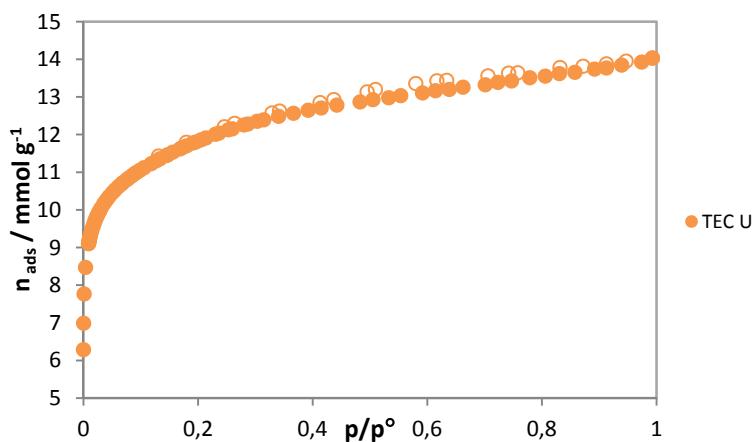
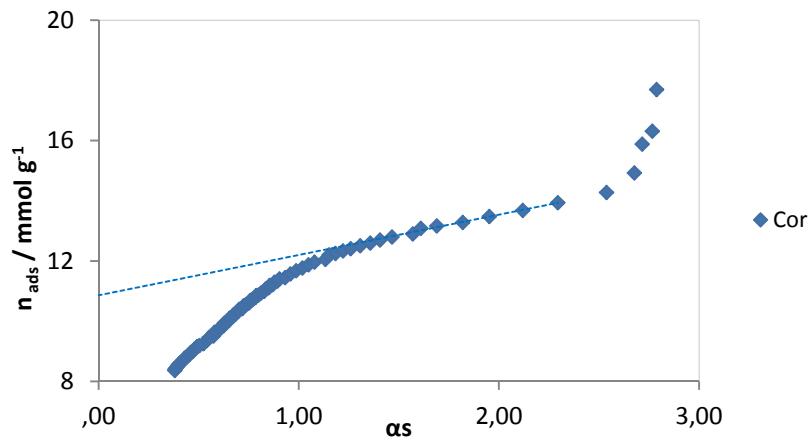
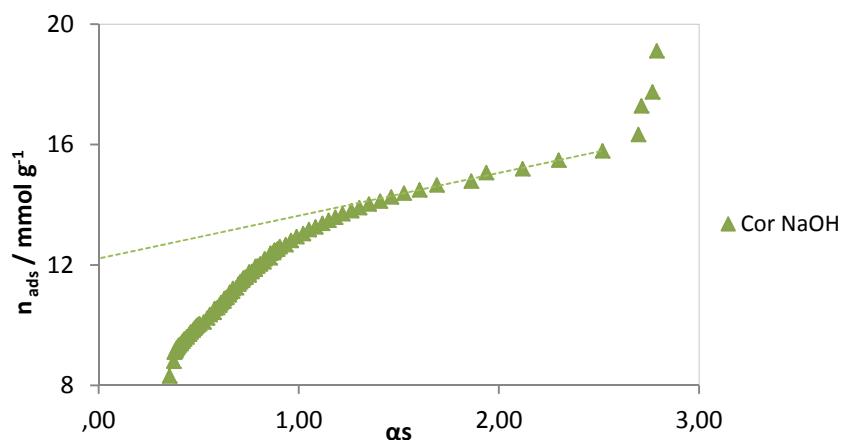
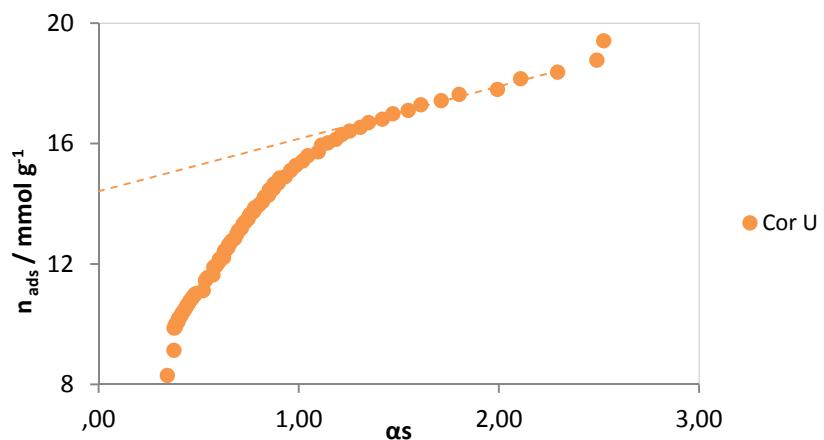


Figura 74 - Isotérmicas de adsorção de N<sub>2</sub> a 77K da amostra de TEC U.

**Anexos 3 – Representação gráfica das isotérmicas de adsorção de fenol e PNF****Figura 75 - Representação gráfica da curva  $\alpha s$  para a amostra de Cor.****Figura 76 - Representação gráfica da curva  $\alpha s$  para a amostra de Cor NaOH.****Figura 77 - Representação gráfica da curva  $\alpha s$  para a amostra de Cor U.**

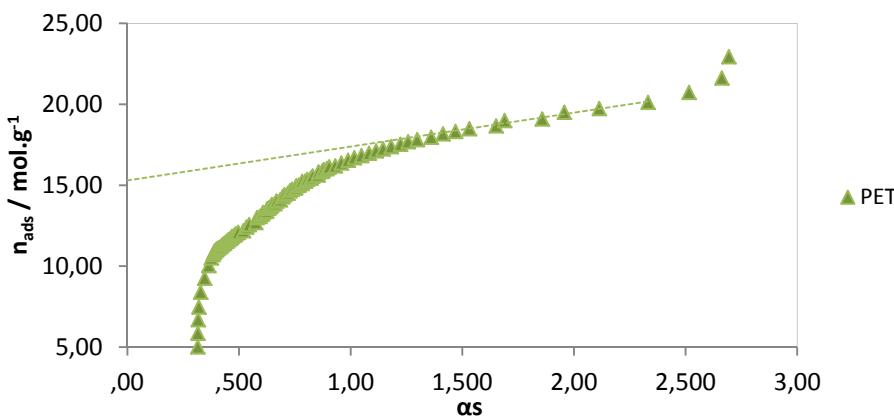


Figura 78 - Representação gráfica da curva  $\alpha s$  para a amostra de PET.

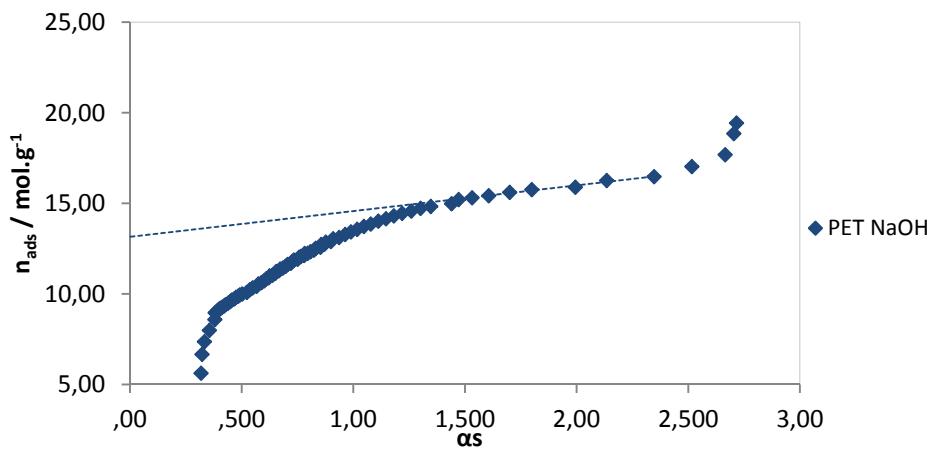


Figura 79 - Representação gráfica da curva  $\alpha s$  para a amostra de PET NaOH.

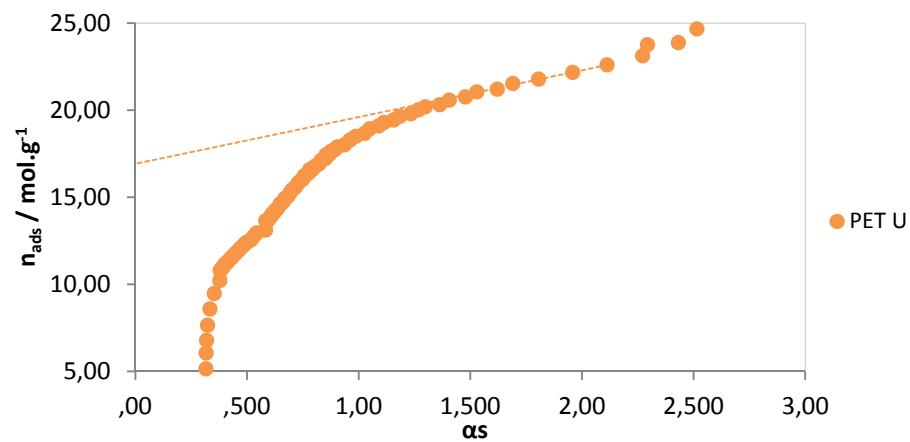


Figura 80 - Representação gráfica da curva  $\alpha s$  para a amostra de PET U.

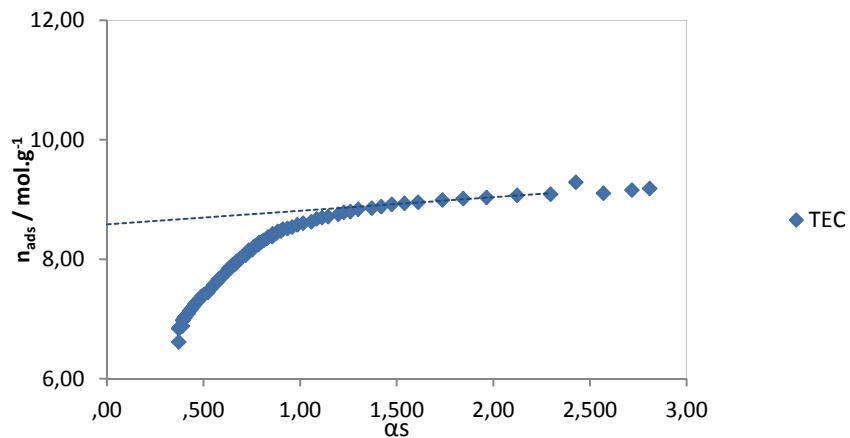


Figura 81 - Representação gráfica da curva  $\alpha_S$  para a amostra de TEC.

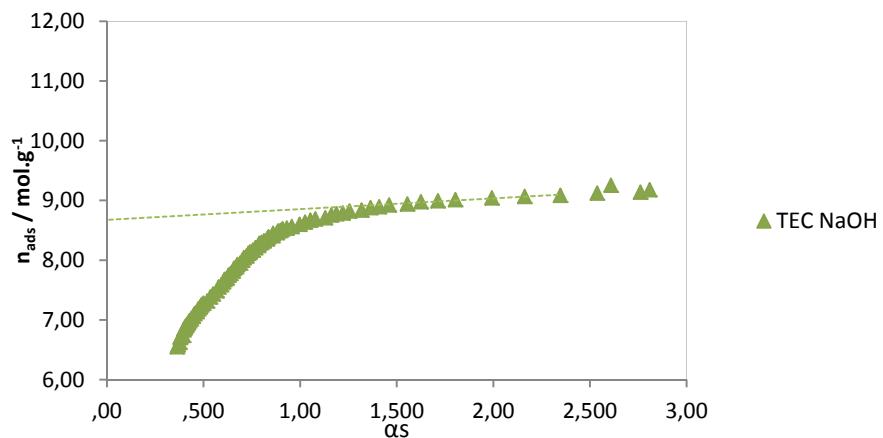


Figura 82 - Representação gráfica da curva  $\alpha_S$  para a amostra de TEC NaOH.

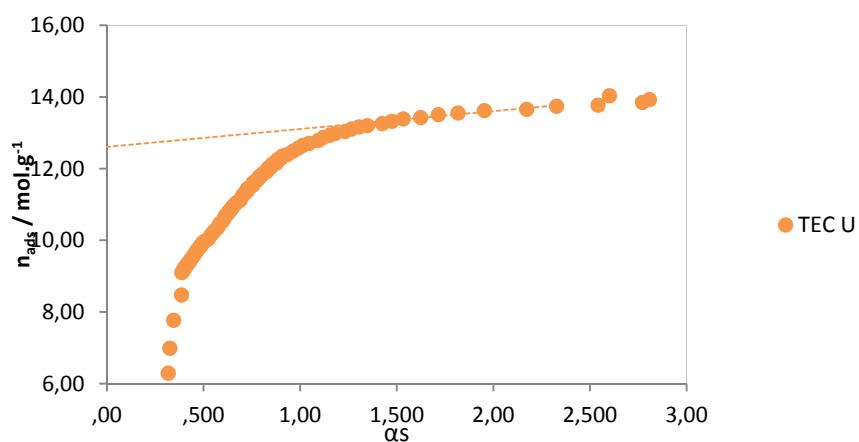
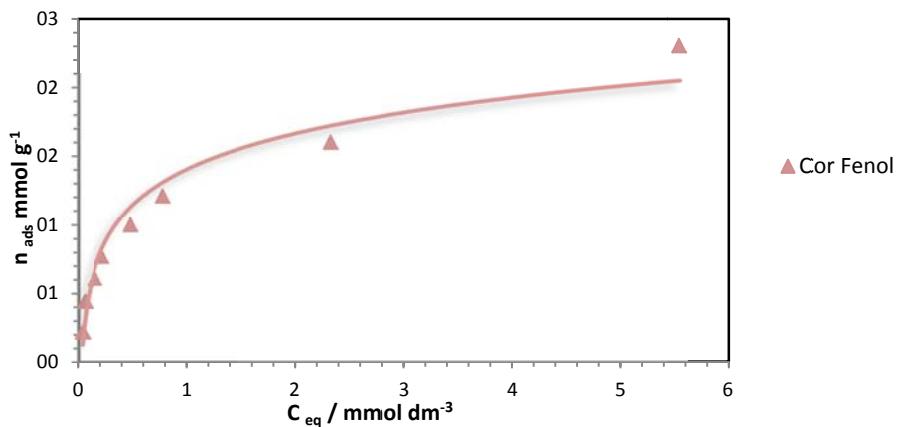
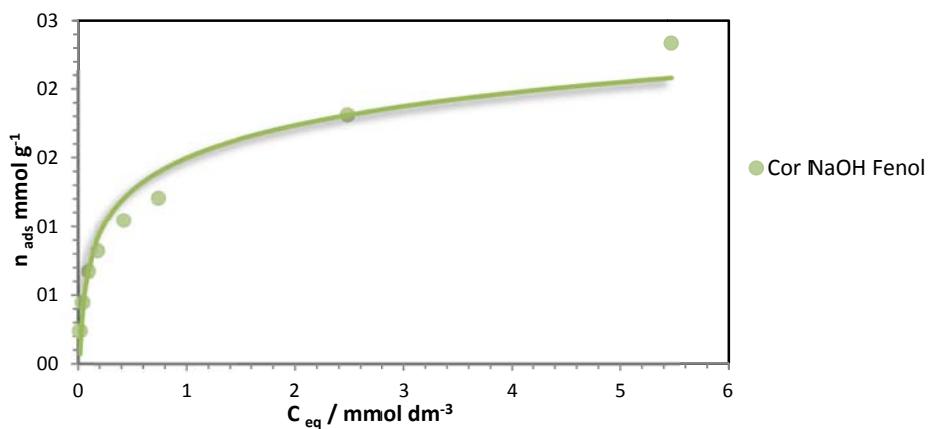
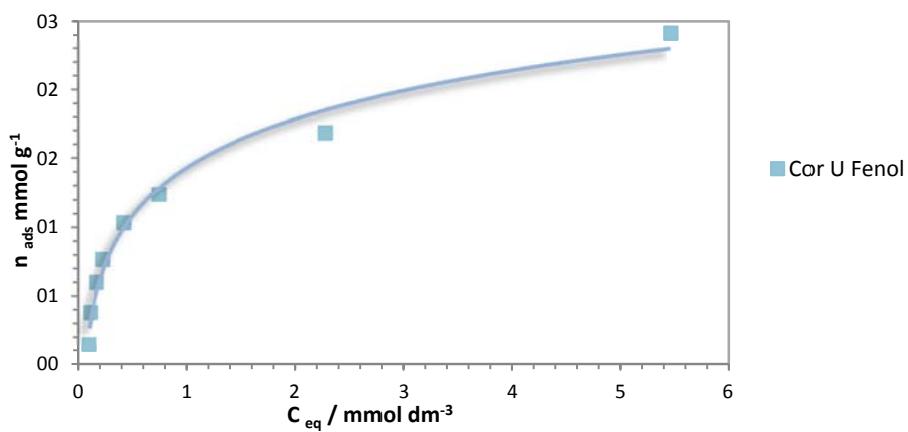


Figura 83 - Representação gráfica da curva  $\alpha_S$  para a amostra de TEC U.

**Anexos 4 – Isotérmicas de adsorção de fenol e PNF, nos vários carvões ativados em estudo****Figura 84 - Isotérmica de adsorção de fenol para a amostra de Cor.****Figura 85 - Isotérmica de adsorção de fenol para a amostra de Cor NaOH.****Figura 86 - Isotérmica de adsorção de fenol para a amostra de Cor U.**

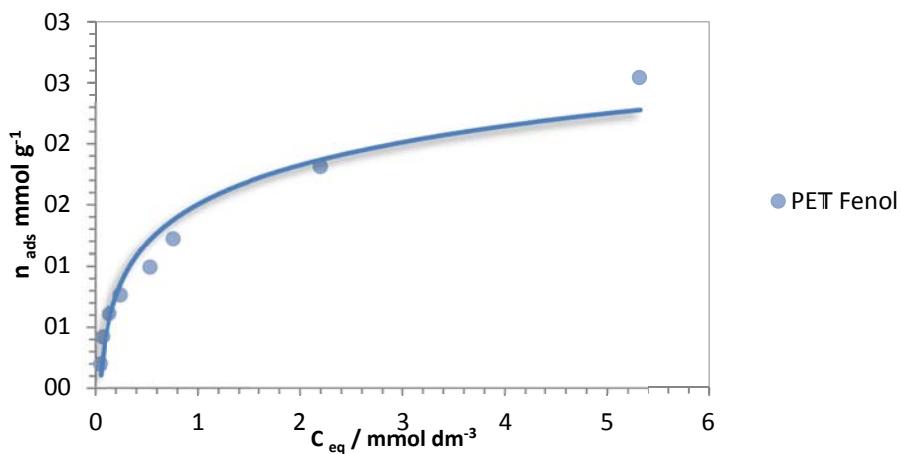


Figura 87 - Isotérmica de adsorção de fenol para a amostra de PET.

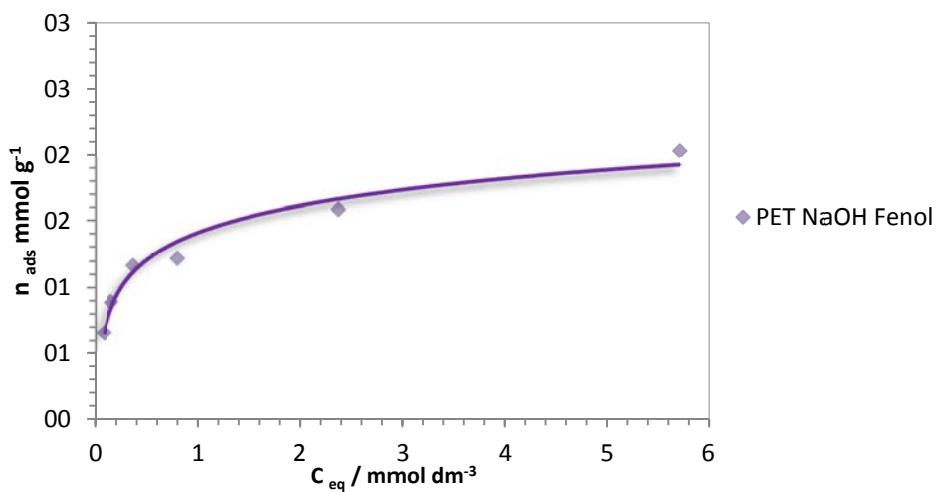


Figura 88 - Isotérmica de adsorção de fenol para a amostra de PET NaOH.

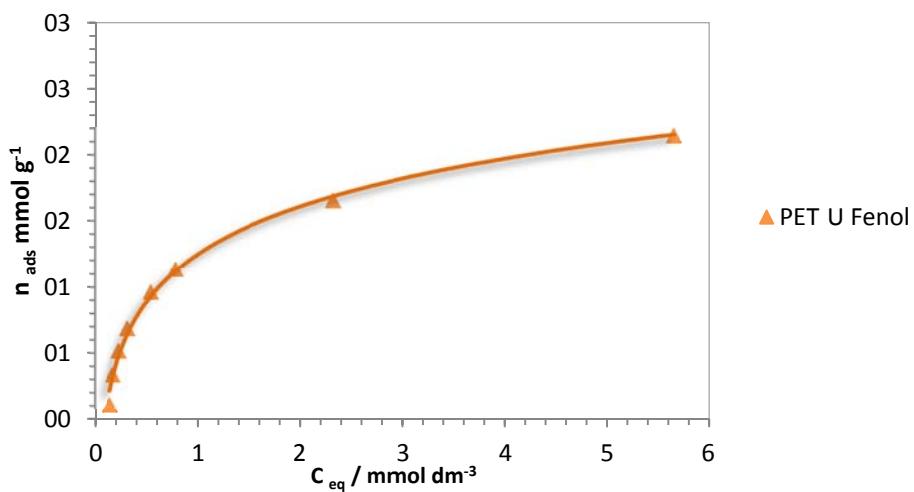


Figura 89 - Isotérmica de adsorção de fenol para a amostra de PET U.

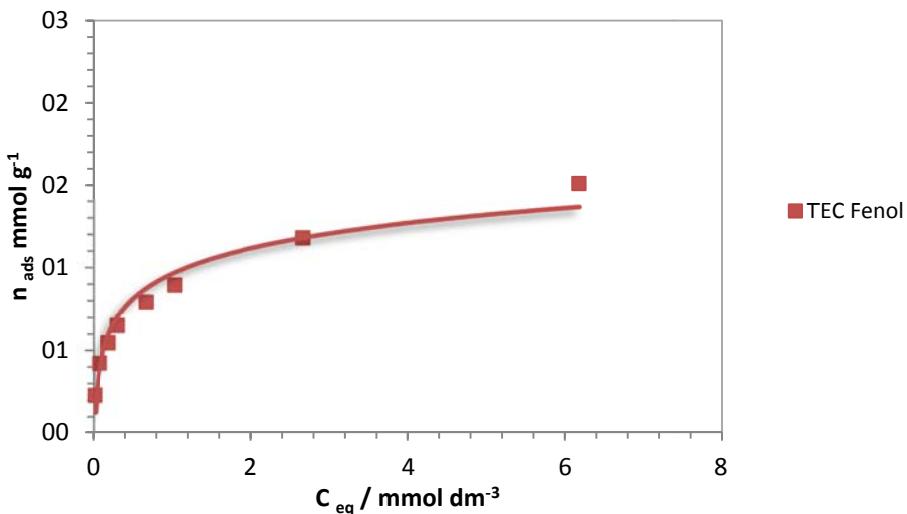


Figura 90 - Isotérmica de adsorção de fenol para a amostra de TEC.

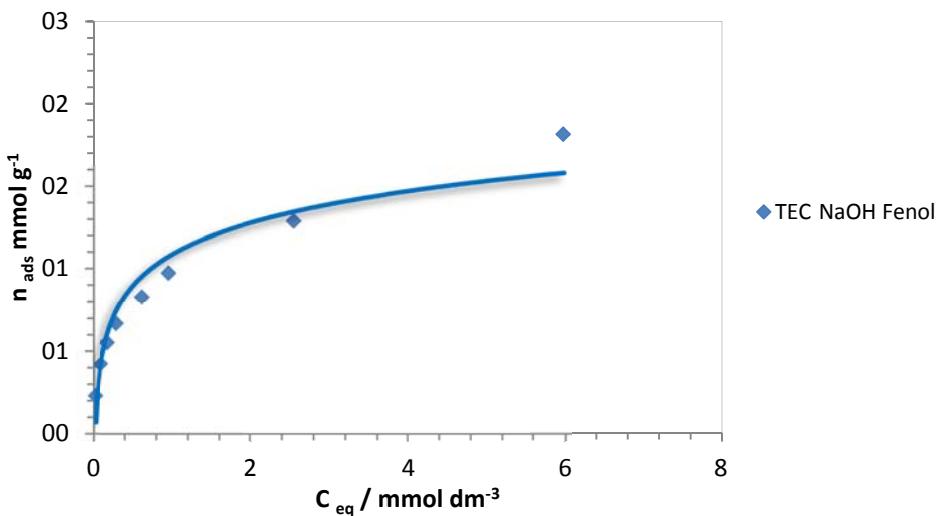


Figura 91 - Isotérmica de adsorção de fenol para a amostra de TEC NaOH.

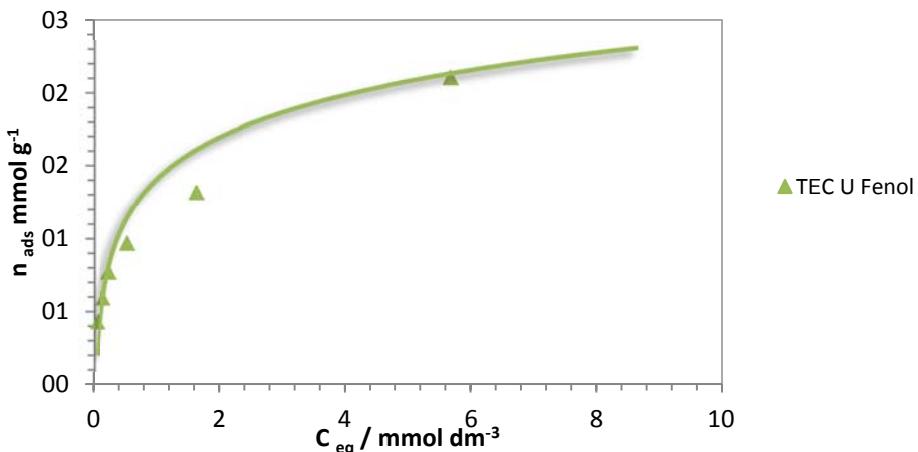


Figura 92 - Isotérmica de adsorção de fenol para a amostra de TEC U.

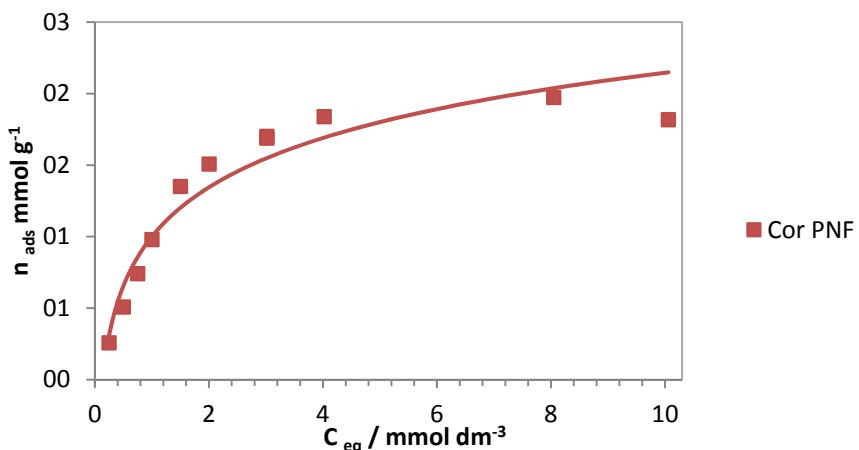


Figura 93 - Isotérmica de adsorção de PNF para a amostra de Cor.

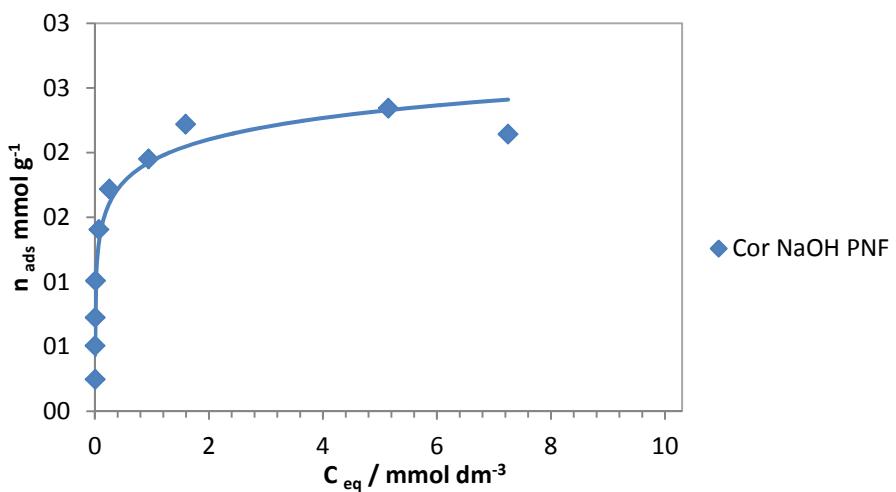


Figura 94 - Isotérmica de adsorção de PNF para a amostra de Cor NaOH.

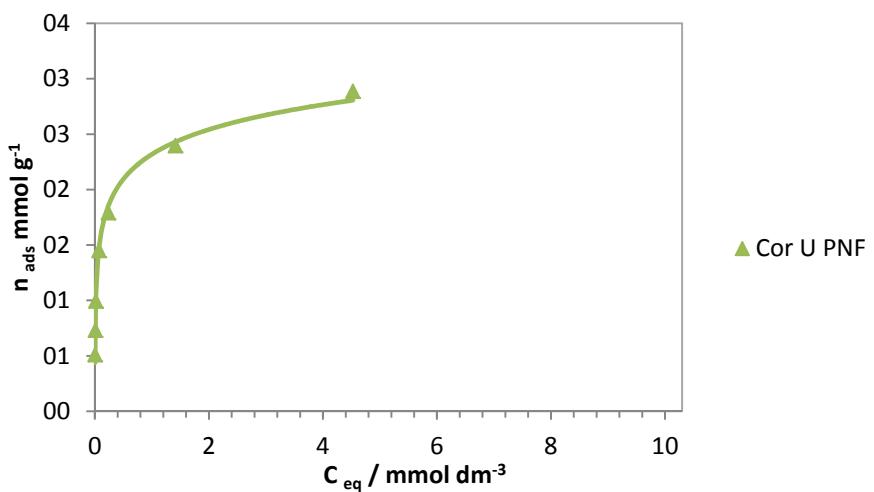


Figura 95 - Isotérmica de adsorção de PNF para a amostra de Cor U.

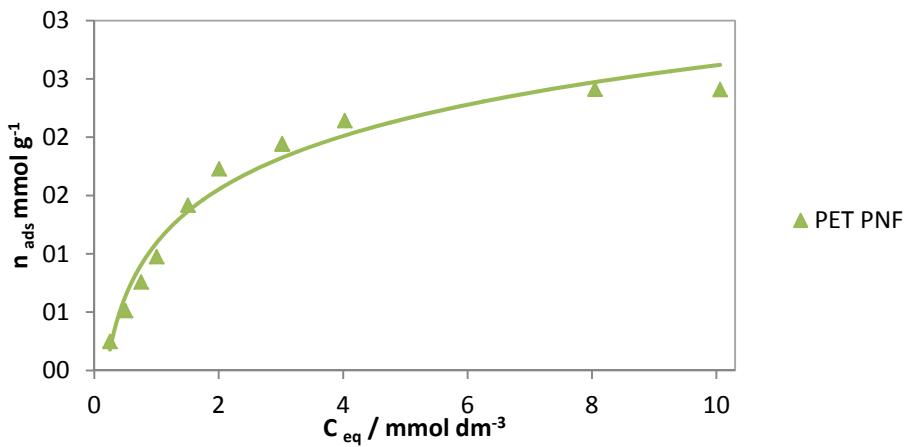


Figura 96 - Isotérmica de adsorção de PNF para a amostra de PET.

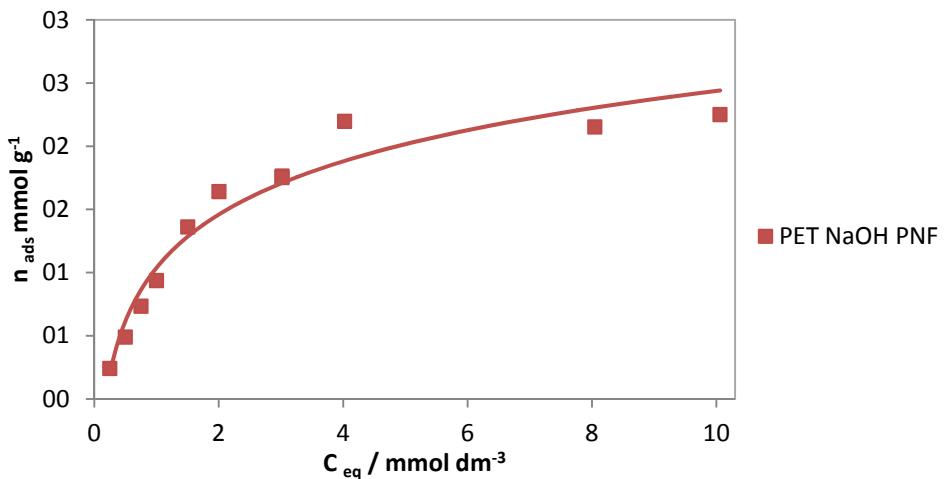


Figura 97 - Isotérmica de adsorção de PNF para a amostra de PET NaOH.

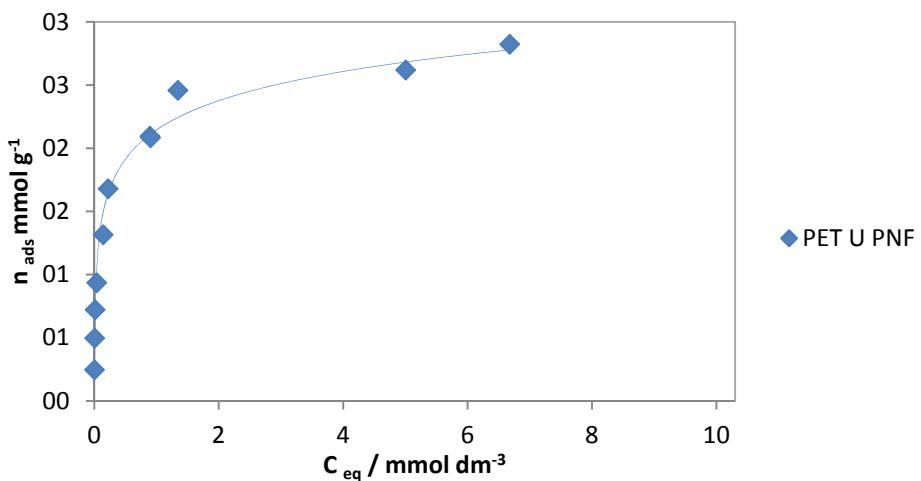


Figura 98 - Isotérmica de adsorção de PNF para a amostra de PET U.

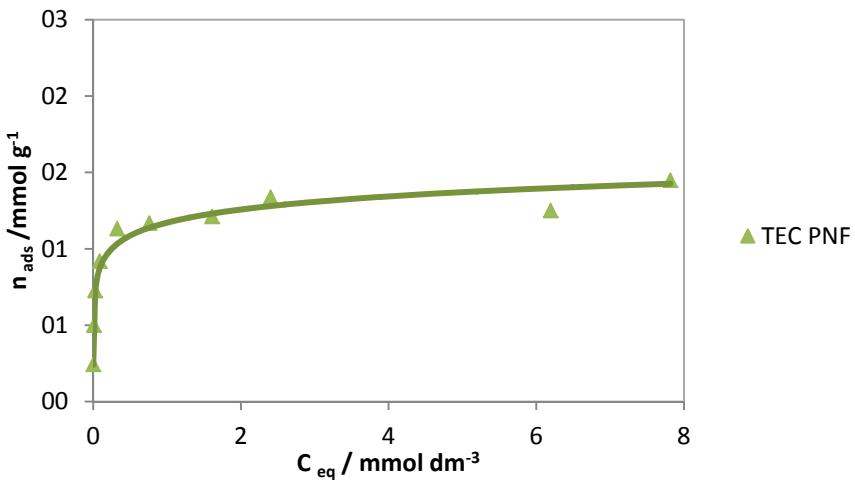


Figura 99 - Isotérmicas de adsorção de PNF para a amostra de Tec.

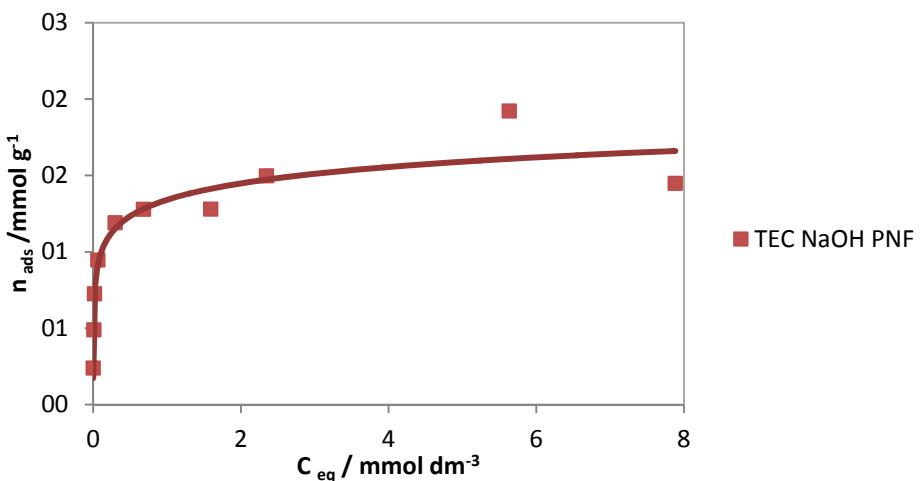


Figura 100 - Isotérmicas de adsorção de PNF para a amostra de Tec NaOH.

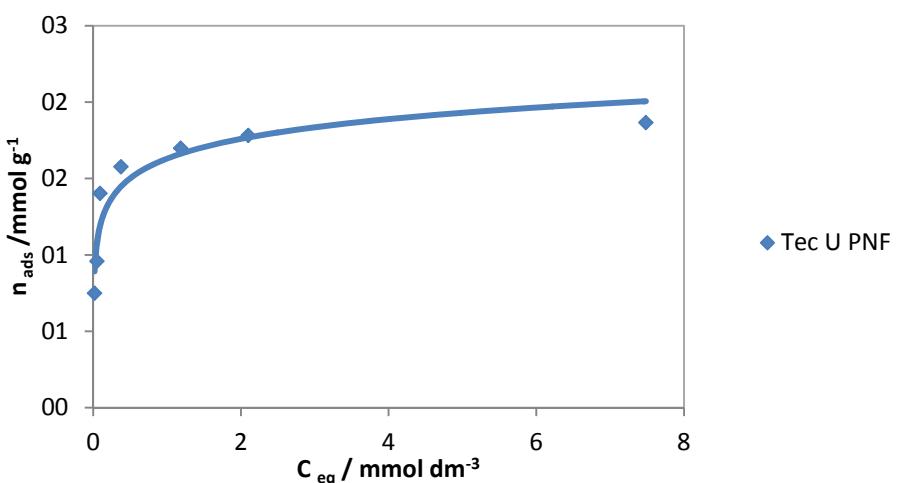
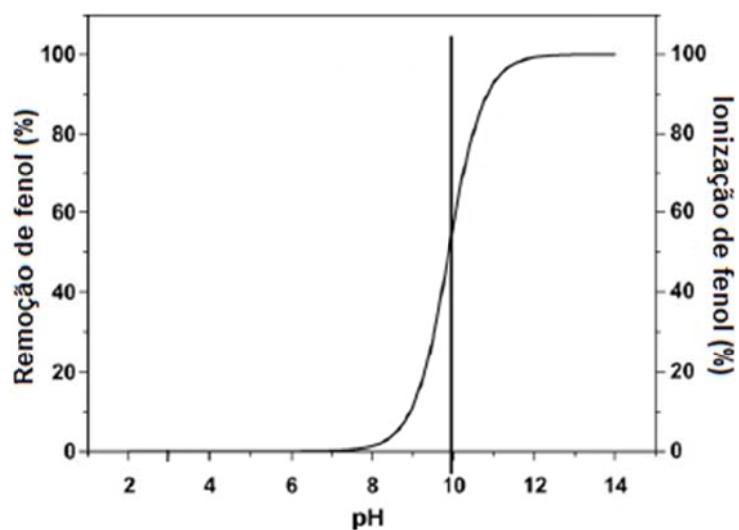


Figura 101 - Isotérmica de adsorção de PNF para a amostra de Tec U

**Anexo 5 – Diagrama de especiação para o fenol.**



**Figura 102 - Diagrama de especiação de fenol, remoção de fenol em função do pH da solução inicial.**

