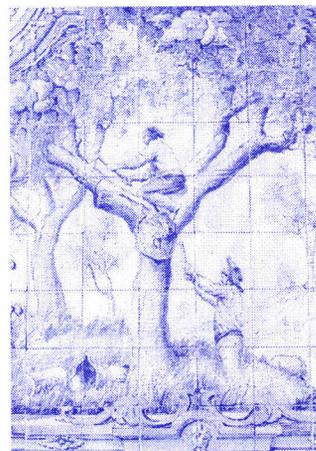




# Desenvolvimento de Carvões Activados a partir de Cortiça

Paulo Alexandre Mira Mourão

Sob orientação de  
Professor Doutor Peter Joseph Michael Carrott



«...que sse nom faça dano nos soueraes...»

2005

Esta tese não inclui as críticas e sugestões feitas pelo júri



Departamento de Química

# Desenvolvimento de Carvões Activados a partir de Cortiça

Dissertação apresentada à Universidade  
de Évora para a obtenção do grau de  
Doutor em Química

***Paulo Alexandre Mira Mourão***



165879

Sob orientação de

Professor Doutor ***Peter Joseph Michael Carrott***

**2005**

Esta tese não inclui as críticas e sugestões feitas pelo júri

## **Agradecimentos**

Nas linhas seguintes tentarei expressar o meu agradecimento a todos, pessoas e instituições, que contribuíram para o esforço conjunto do qual resultou este trabalho.

O primeiro agradecimento vai para os Professores Doutores Peter Carrott e Manuela Ribeiro Carrott pela confiança em mim depositada ao me acolherem no grupo de Química de Superfícies quando da minha entrada no departamento de Química da Universidade de Évora, e permitirem que os acompanhe nesta aventura que consiste na construção de um Grupo de Investigação cheio de vitalidade.

O meu agradecimento fundamental ao meu orientador Professor Doutor Peter Carrott pelos ensinamentos, pelo constante apoio, incentivo e orientação ao longo deste percurso, que juntos fizemos partilhando o esforço, as dúvidas e as alegrias sempre que cada objectivo era alcançado.

À Professora Doutora Manuela Ribeiro Carrott por todas as sugestões e conhecimentos transmitidos ao longo deste trabalho, e ainda pelo constante incentivo e apoio que se traduziu em muitos *diálogos* ao longo destes últimos anos sempre que as coisas não corriam como pretendíamos. Ainda um obrigado pela leitura atenta desta tese.

À Universidade de Évora, ao Departamento de Química, ao Centro de Química de Évora e à Fundação para a Ciência e Tecnologia por me terem proporcionado as condições tanto em termos de espaço físico, equipamentos, como financiamento, necessários à realização deste trabalho.

À empresa NARES, Resinas Naturais Lda., na pessoa da Eng<sup>a</sup>. Ana Teresa Leitão pela cedência da resina utilizada neste trabalho.

Uma palavra de apreço aos meus colegas e amigos de grupo, Cristina, Isabel e João.

Uma palavra muito especial ainda para o Filipe e para a Patrícia, últimos amigos a entrarem neste grupo de trabalho mas não menos importantes no incentivo à conclusão deste trabalho.

Aos companheiros de parte deste percurso Tó-Zé e Zé Eduardo.

Um obrigado aos amigos António Grilo, Josué Figueira, Paulo Neves e Sérgio Aranha pela sua disponibilidade para a resolução de certas dificuldades ao nível informático e oficial que surgiram ao longo deste percurso.

À Ana Maria e à Cristina pelo apoio e amizade demonstrados ao longo destes anos.

Um bem-haja a toda a minha família, em especial aos meus pais, aos meus sogros, ao Fortunato e ao Bruno.

Por fim, dedico este trabalho à minha mulher Lisete e ao meu filho Pedro pela paciência, incentivo e carinho permanentes, e ainda pelo exemplo que têm sido para mim na procura de alcançar os nossos objectivos sem olhar a esforços, principalmente pela forma exemplar como nos mantivemos juntos mesmo quando meio Oceano Atlântico insistia em nos separar.

Obrigado Lisete e Pedro

## Resumo

Esta tese de doutoramento é constituída pelos estudos de preparação, caracterização e aplicação de carvões activados produzidos a partir de desperdícios de cortiça.

Estes materiais de carbono foram preparados tanto por activação física com dióxido de carbono e vapor de água, como por activação química com ácido fosfórico, hidróxido de potássio, hidróxido de sódio, carbonato de sódio e carbonato de potássio. Na activação física foram testados parâmetros como a taxa de aquecimento, temperatura máxima de activação e tempo de activação. No processo de activação química experimentaram-se duas vias, a via húmida ou impregnação, e a via seca ou mistura física. A primeira consistiu na impregnação dos desperdícios do precursor com soluções dos vários agentes químicos, enquanto a segunda passou pela mistura directa do agente activante com esses desperdícios. Os parâmetros analisados na activação química incluíram, a temperatura máxima de activação, a concentração de impregnação do agente químico e a razão mássica entre a massa do agente químico e a massa do precursor. Nos diferentes processos de activação avaliou-se ainda o efeito da dimensão do precursor. Da combinação de todas estas variáveis, foi possível preparar materiais com um conjunto de características bastante diversificadas, confirmadas por várias técnicas.

As propriedades estruturais, morfológicas e químicas, destes materiais porosos foram avaliadas por adsorção de azoto a 77K, adsorção de benzeno a 298K, microscopia electrónica de varrimento, espectroscopia de infravermelho, composição elementar e determinação do ponto de carga zero. As isotérmicas experimentais de azoto e benzeno foram analisadas recorrendo aos métodos de Brunauer-Emmett-Teller (BET),  $\alpha_s$  e Dubinin-Radushkevich (DR). No caso da activação com CO<sub>2</sub> a adsorção de azoto revelou amostras com áreas superficiais externas maioritariamente em torno de 10 e 40m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, volumes microporosos máximos (>0.35cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>) para um grau de queima superior a 50% e precursor de menor dimensão, e ainda uma largura média de poro entre 0.74 e 1.8nm. Da activação química ficou clara a possibilidade de preparar carvões activados com

elevado volume poroso ( $0.5$  a  $0.7\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ ) e simultaneamente controlar e variar a largura média de poro entre  $0.7$  e  $2.2\text{nm}$ . Tendo em conta estes resultados e comparando-os com os valores presentes na literatura, percebe-se a versatilidade da cortiça como precursor de carvões activados. Assim, se os resultados obtidos por activação física, quer com  $\text{CO}_2$  quer com vapor de água, se enquadram nos valores normais para este tipo de precursores, já alguns dos resultados obtidos por activação química claramente se destacam pela positiva devido à possibilidade de obtenção de carvões activados com elevado volume poroso, mantendo a microporosidade. As imagens de microscopia electrónica de varrimento mostraram que a estrutura característica da cortiça, *favo de mel*, é mantida durante o processo de activação física, sendo no entanto, destruída durante a activação química pelo ataque dos vários agentes químicos.

O potencial destas amostras no domínio da adsorção em fase líquida, ficou demonstrado pelos resultados de adsorção de compostos fenólicos obtidos num conjunto de amostras representativo dos vários processos de activação e que foram idênticos aos alcançados com carvões comerciais. A análise das várias isotérmicas experimentais pelas equações de Langmuir, McKay, Freundlich, Dubinin-Radushkevich-Kaganer e Redlich-Peterson, conduziu na maioria das situações a resultados concordantes, embora com aplicabilidades ligeiramente diferentes. Neste domínio, os factores fundamentais foram o número de parâmetros (2 ou 3) da equação e a gama de concentrações (maior ou menor concentração de equilíbrio) em que foi aplicada a equação. Ficou ainda claro que no caso das amostras activadas fisicamente o volume poroso comanda o processo de adsorção, enquanto que na activação química o tipo de superfície química do carvão activado tem o papel decisivo. Por outro lado, da comparação das várias amostras, parece ser evidente que também o tamanho de poro influencia o processo de adsorção, notando-se uma maior capacidade de adsorção e uma interacção mais forte entre o carvão e o composto fenólico sempre que a largura de poro diminui.

Uma última referência para os resultados interessantes obtidos na preparação de materiais compósitos com base nos carvões produzidos em laboratório.

## Abstract

This thesis describes the preparation, characterisation and application of activated carbons prepared from cork wastes.

The carbon materials were prepared both by physical activation with carbon dioxide and water vapour, and by chemical activation with phosphoric acid, and potassium and sodium hydroxides and carbonates. In the physical activation experimental parameters such as heating rate, final heat-treatment temperature and activation time were tested. In the process of chemical activation two different methods, referred to as wet or impregnation, and dry or physical mixture, were tested. The first consisted in the impregnation of cork wastes with different chemical agent solutions, while in the second the cork wastes were directly mixed with the different solid chemical agents. The parameters analysed in the chemical activation were maximum temperature, absolute concentration, the impregnant and mass ratios between chemical agent and cork. In both processes the effect of the precursor particle size was also evaluated. From the combination of all the experimental variables, we prepared a wide variety of materials with quite different characteristics, confirmed by several techniques.

The structural, morphological and chemical properties of these porous materials were evaluated by nitrogen adsorption at 77K, benzene adsorption at 298K, scanning electron microscopy, infrared spectroscopy, elemental analysis and point of zero charge. The experimental adsorption isotherms of nitrogen and benzene were analysed by the Brunauer-Emmett-Teller (BET),  $\alpha_s$  and Dubinin-Radushkevich (DR) methods. In the case of activation with CO<sub>2</sub> the nitrogen adsorption shows samples with external surface area mainly between 10 and 40m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, maximum micropore volume (>0.35cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>) for burn-off greater than 50% and a precursor of smaller size, and a mean pore width between 0.74 and 1.8nm. By chemical activation it is possible to prepare activated carbons with higher pore volume (0.5 to 0.7cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>) and simultaneously to control and to vary the mean pore width between 0.7 and 2.2nm.

On the basis of these results, and comparing them with values presented in the literature, we show the versatility of cork waste as a precursor for preparing activated carbons. The results obtained by physical activation with CO<sub>2</sub> and water vapour are normal for this type of precursor, whereas some of the results obtained by chemical activation clearly stand out due to the possibility of obtaining activated carbons with high pore volume and very narrow micropore size. The SEM images showed that the characteristic honeycomb structure of the cork is maintained during the process of physical activation. On the other hand, this characteristic structure is destroyed by the attack of the chemical agents.

The potential of these samples in the field of adsorption from the liquid phase was demonstrated by the results of adsorption of phenolic compounds, obtained using a group of samples representative of the several activation processes. The results were identical to those achieved with commercial activated carbons. The analysis of the experimental isotherms by the Langmuir, McKay, Freundlich, Dubinin-Radushkevich-Kaganer and Redlich-Peterson Equations, leads in the majority of cases to coherent results, although with slightly different applicability. In this respect, the fundamental factors were the number of equation parameters (2 or 3) and the range of concentrations (high or low equilibrium concentration) used to fit the equation. It was clear that in the case of physically activated samples the pore volume commands the process of adsorption while in the case of chemically activated samples the type of chemical surface has the decisive role. On the other hand, from the comparison of the several samples, it seems to be evident that the pore size also influences the adsorption process. It was found that there was a larger adsorption capacity and a stronger interaction between the activated carbon and the phenolic compound, when the mean pore width decreases.

A last reference is for the interesting results obtained in the preparation of composite materials with the activated carbons produced in our laboratory.

## Résumé

Cette thèse de doctorat est constituée par des études de préparation, caractérisation et application de charbons actifs obtenus avec des restes de liège.

Ces matériaux de charbon ont été préparés ayant recours à l'activation physique avec le dioxyde de carbone et vapeur d'eau et par activation chimique avec l'acide phosphorique, hydroxyde de potassium, hydroxyde de sodium, carbonate de sodium et carbonate de potassium. Pendant l'activation physique certains paramètres ont été étudiés comme le taux de chauffage, la température finale d'activation et la durée de l'activation. Dans l'activation chimique, deux voies ont été essayées; la voie humide et la voie sec ou mélange physique. La première passait par l'imprégnation du précurseur dans des solutions de différents agents chimiques, à l'envers la deuxième se faisait par un mélange direct du précurseur avec l'agent activant. Les paramètres étudiés pendant l'activation chimique étaient la température maximale d'activation, la concentration pour l'imprégnation de l'agent chimique et le ratio massique entre la quantité de l'agent chimique et la quantité du précurseur. En tous les processus d'activation l'effet de la dimension des particules du précurseur a été évalué. La combinaison de toutes ces variables a permis la préparation des matériaux avec des caractéristiques très divers qui ont été confirmées par plusieurs techniques.

Les propriétés structurales, morphologiques et chimiques ont été menées à bon terme par l'adsorption de l'azote à 77K, adsorption de benzène à 298K, microscopie électronique de balayage, spectroscopie de l'infra rouge, la composition élémentaire et la détermination du point de zéro charge.

Les isothermes de l'azote et benzène obtenues expérimentalement ont été analysées en ayant recours aux méthodes de Brunauer-Emmett-Teller (BET),  $\alpha_s$  et Dubinin-Radushkevich (DR). En ce que concerne l'activation avec le CO<sub>2</sub>, l'adsorption de l'azote a mis en évidence des matériaux avec une aire superficielle extérieure aux alentours de 10 et 40m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, des volumes microporeux maximales (>0.35cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>) pour un degré de brûlure supérieur à 50% et le précurseur avec la

plus petite dimension et encore une largeur de pore entre 0.74 et 1.8nm. L'activation chimique a mis en relief la possibilité de préparer des charbons actifs avec un volume poreux élevé ( $0.5 \text{ à } 0.7 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) et contrôler et varier la largeur de pore entre 0.7 et 2.2nm. En considérant ces résultats tout en les comparant avec ceux qui sont présent dans la littérature, on ressort la versatilité du liège comme un bon précurseur pour la préparation des charbons actifs. Si les résultats obtenus par activation physique avec le  $\text{CO}_2$  ou avec la vapeur d'eau sont considérés normaux pour ce genre de précurseur, par contre quelques uns des résultats obtenus par activation chimique se démarquent par la positive car ils présentent un volume poreux élevé tout en préservant la taille des micropores. Les images obtenus par microscopie électronique de balayage démontrent que la structure caractéristique du liège, rayon de miel, est préservé pendant l'activation physique par contre celle-ci est détruite pendant l'activation chimique.

Les potentialités de ces matériaux dans le domaine de l'adsorption en phase liquide, a été démontré par les résultats de l'adsorption de composés phénoliques obtenus dans un ensemble d'échantillons représentatif des divers processus d'activation et qui ont été très semblables à ceux obtenus avec des charbons commerciaux. L'analyse des différentes isothermes ayant recours à des équations de Langmuir, McKay, Freundlich, Dubinin-Raduskevich-kaganer et Redlich-Peterson a conduit dans la plupart des cas à des résultats concordants entre eux, malgré l'applicabilité légèrement différent. Dans ce domaine, les facteurs principaux ont été le nombre de paramètres (2 ou 3) de l'équation et la gamme des concentrations dans laquelle l'équation a été appliquée. Pour ce que concerne les échantillons obtenus par activation physique c'est le volume poreux qui commande le processus d'adsorption, par contre dans l'activation chimique c'est plutôt les groupes superficiels qui déterminent l'adsorption. De l'autre côté, la comparaison entre plusieurs échantillons fait ressortir le fait que la largeur des pores influence le processus d'adsorption en augmentant la capacité d'adsorption et l'interaction entre le charbon et le composé phénolique quand la largeur des pores diminue.

Une dernière remarque pour les résultats intéressant obtenus dans la préparation des matériaux composites basés en charbons produits en laboratoire.

## Lista de símbolos<sup>1</sup>

$\eta_{\text{carbonização}}$	Rendimento do processo de carbonização
$m_{\text{carbonizado}}$	Massa do carbonizado
$m_{\text{precursor}}$	Massa do precursor
$G.Q.$	Grau de queima
$m_{\text{activado}}$	Massa da amostra após activação
IUPAC	União internacional de química pura e aplicada
BET	Brunauer-Emmett-Teller
DR	Dubinín-Radushkevich
DA	Dubinín-Astakhov
DS	Dubinín-Stoeckli
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
HK	Horvath-Kawazoe
SEM	Microscopia electrónica de varrimento
TEM	Microscopia electrónica de transmissão
HRTEM	Microscopia electrónica de transmissão de alta resolução
AFM	Microscopia de força atómica
STM	Microscopia de varrimento de efeito de túnel
SAXS	Dispersão de raios X de pequenos ângulos de incidência
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier
DRIFTS	Espectroscopia de infravermelho no modo de reflectância difusa
XPS	Espectroscopia fotoelectrónica de raios X
TPD	Desadsorção a temperatura programada
$L_c$	Altura média das microcristalites
$L_a$	Largura média das microcristalites
$\beta_L$	Largura da banda a meia altura
$\lambda$	Comprimento de onda
$\theta$	Ângulo
$L_{hkl}$	Tamanho médio dos domínios cristalinos
$k$	Parâmetro de Scherrer
$d_{002}$	Espaçamento interplanar
$N_p$	Número médio de folhas aromáticas
BDDT	Brunauer, Deming, Deming and Teller
BET	Brunauer, Emmett e Teller
$p$	Pressão de equilíbrio do adsorvido
$p^0$	Pressão de saturação de vapor do adsorvido
$n_{\text{ads}}$	Quantidade adsorvida por unidade de massa de adsorvente
$n_m$	Capacidade da monocamada
$C_{\text{BET}}$	Constante BET
$A_{\text{BET}}$	Área BET (área específica aparente)
$\sigma$	Área efectiva ocupada de uma molécula na monocamada
$L$	Constante de Avogadro
DR	Dubinín e Raduskevich
$\alpha_s$	Variável reduzida do método alfa-s
TVFM	Teoria do preenchimento volumico de microporos
$R$	Constante dos gases ideais

<sup>1</sup> Por ordem sequencial no texto.

$\beta$	Coefficiente de afinidade do adsorativo
$E_0$	Energia característica de adsorção
DA	Dubinin e Astakhov
$n_{mic}$	Capacidade dos microporos
T	Temperatura
$V_0$	Volume microporoso
$L_0$	Largura média de poro
DRS	Dubinin, Radushkevich e Stoeckli
DA	Dubinin e Astakhov
$n_{ads0,4}$	Quantidade adsorvida à pressão relativa de 0.4
$M$	Massa molar do adsorativo
$\rho$	Densidade do adsorvato
$V_s$	Volume microporoso (pelo método $\alpha_s$ )
$A_s$	Área externa (pelo método $\alpha_s$ )
$A_{ref}$	Área de referência
$V_0$	Volume microporoso (pelo método DR)
$V_s$	Volume microporoso (pelo método $\alpha_s$ )
pcz	Ponto de carga zero
$K_F$	Constante de Freundlich
$C_{eq}$	Concentração de equilíbrio
$n_F$	Expoente de Freundlich
$K_L$	Constante de Langmuir
DRK	Dubinin-Radushkevich-Kaganer
$C^*$	Concentração de saturação do adsorativo
$C$	Concentração
$E_S$	Energia característica da adsorção na equação DRK
$K_{MK}$	Constante de McKay
$K_R$	Constante de Redlich-Peterson
$a_R$	Expoente de Redlich-Peterson
$\beta_R$	Factor de heterogeneidade
R	Razão mássica
c.d.o.	Comprimento de onda
$K_e$	Coefficiente de absorvidade molar
$n_{mL}$	Capacidade de monocamada (equação de Langmuir)
$n_{mMK}$	Capacidade de monocamada (equação de McKay)
$n_{mDRK}$	Capacidade de monocamada (equação de DRK)

# Índice

<b>Agradecimentos</b>	i
<b>Resumo</b>	iii
<b>Abstract</b>	v
<b>Résumé</b>	vii
<b>Lista de símbolos</b>	ix
<b>Índice de Figuras</b>	xvi
<b>Índice de Tabelas</b>	xxiii
<b>1 – Introdução</b>	<b>1</b>
1.1 – Introdução geral	3
1.2 – O caso especial da cortiça no mundo dos materiais agro-florestais	4
1.3 – Carvões Activados	10
1.4 – Preparação de carvões activados	11
1.4.1 – Preparação do precursor	12
1.4.2 – Carbonização	12
1.4.3 – Activação física	14
1.4.4 – Activação química	17
1.5 - Caracterização estrutural	20
1.5.1 – Estrutura física e química dos carvões activados	20
1.5.2 – Adsorção simples?	27
1.6 – Adsorção em fase líquida	39
1.6.1 – Importância da adsorção em fase líquida	39
1.6.2 - Adsorvivos/Adsorvatos mais utilizados	40
1.6.3 – Comportamento de algumas variáveis na adsorção em fase líquida	41
1.6.4 – Equações utilizadas no tratamento das isotérmicas experimentais	43
1.6.4.1 – Equação de Freundlich	43
1.6.4.2 – Equação de Langmuir	44
1.6.4.3 – Equação DRK	45
1.6.4.4 – Equação de McKay	46
1.6.4.5 – Equação Redlich-Peterson	47
1.6.5 – Regeneração de carvões activados	48
1.7 – Preparação de materiais compósitos	48

<b>2 – Parte Experimental</b>	<b>51</b>
<b>2.1 - Equipamento, reagentes e gases</b>	<b>53</b>
2.1.1 - Produção de carvões activados e materiais compósitos	53
2.1.2 - Adsorção de azoto a 77K	55
2.1.3 - Adsorção de benzeno a 298K	55
2.1.4 - Adsorção em fase líquida de compostos fenólicos	57
2.1.5 - Doseamento dos compostos fenólicos	57
2.1.6 - Análise elementar	57
2.1.7 - Análise termogravimétrica	58
2.1.8 - Determinação do teor de cinzas	58
2.1.9 - Determinação do ponto de carga zero	58
2.1.10 - Difracção de raios X	58
2.1.11 - Espectroscopia de infravermelho	59
2.1.12 - Microscopia electrónica de varrimento	59
2.1.13 - Equipamento comum	59
<b>2.2 – Procedimentos experimentais</b>	<b>60</b>
2.2.1 - Produção de carvões activados	60
2.2.1.1 – Preparação e características do precursor	60
2.2.1.2 - Activação física	61
2.2.1.3 – Activação química	64
2.2.2 - Adsorção de azoto a 77K	65
2.2.3 - Adsorção de benzeno a 298K	66
2.2.4 - Adsorção em fase líquida de compostos fenólicos	67
2.2.4.1 - Doseamento do compostos fenólicos	67
2.2.4.2 – Determinação das isotérmicas de adsorção	67
2.2.4.3 - Estudos Cinéticos de adsorção em fase líquida	68
2.2.4.4 - Reutilização de carvões em adsorção em fase líquida	68
2.2.5 - Análise elementar	68
2.2.6 - Análise termogravimétrica	70
2.2.7 - Determinação do teor de cinzas	70
2.2.8 - Determinação do ponto de carga zero	70
2.2.9 - Difracção de raios X	71
2.2.10 - Espectroscopia de infravermelho	71
2.2.11 - Microscopia electrónica de varrimento	72
2.2.12 - Produção de compósitos	72

<b>3 - Resultados e Discussão</b>	<b>75</b>
3.1 – Análise termogravimétrica do precursor	77
3.2 – Caracterização dos carvões activados	78
3.2.1 – Activação física	78
3.2.1.1 – Avaliação das condições de carbonização e activação física	78
3.2.1.2 – Análise elementar	84
3.2.2 – Activação química	87
3.2.2.1 – Rendimento do processo de activação química	87
3.2.2.2 – Análise elementar	88
3.3 - Ponto de carga zero	91
3.4 - Espectroscopia de infravermelho	92
3.4.1 - Activação física	93
3.4.2 - Activação química	94
3.4.2.1 - Activação química por impregnação	94
3.4.2.2 - Activação química por mistura física	99
3.5 - Microscopia electrónica de varrimento na activação física e química	102
3.6 - Estrutura porosa	108
3.6.1 - Adsorção de azoto a 77K	108
3.6.1.1 - Adsorção de azoto nas amostras activadas fisicamente	108
3.6.1.2 - Adsorção de azoto nas amostras activadas quimicamente	118
3.6.1.2.1 – Análise global da adsorção de azoto nas amostras activadas quimicamente	118
3.6.1.2.2 - Activação por via húmida com ácido fosfórico	124
3.6.1.2.3 - Activação por via húmida e via seca com hidróxido de potássio	125
3.6.1.2.4 - Activação por via húmida e via seca com hidróxido de sódio	126
3.6.1.2.5 - Activação por via húmida e via seca com carbonato de sódio	128
3.6.1.2.6 - Activação por via seca com carbonato de potássio	129
3.6.2 - Adsorção de benzeno a 298K	129
3.7 - Uma incursão pela activação com vapor de água	132
3.7.1 - Caracterização da amostra activada com vapor de água	132
3.7.2 – Adsorção de azoto na amostra activada com vapor de água	134
3.8 - Difraccção de raios X nos carvões activados	136
3.8.1 - Utilização da difraccção de raios X na caracterização estrutural de amostras activadas fisicamente	136

3.8.2 - Utilização da difracção de raios X na caracterização estrutural de amostras activadas quimicamente	141
3.8.3 - Os resultados da difracção de raios X e as características estruturais das amostras activadas fisicamente e quimicamente	143
3.9 - Adsorção em fase líquida de compostos fenólicos	146
3.9.1 - Curvas de calibração	146
3.9.1.1 - Determinação do comprimento de onda característico	146
3.9.1.2 - Determinação das curvas de calibração	149
3.9.2 - Qual o valor de pH para proceder à adsorção?	152
3.9.3 - Adsorção em fase líquida nos carvões preparados a partir dos desperdícios de cortiça	154
3.9.3.1 - Adsorção em amostras activadas fisicamente e carbonizado	154
3.9.3.2 - Adsorção em amostras activadas quimicamente	159
3.9.3.3 - Adsorção numa amostra activada com vapor de água	163
3.9.4 - Análise das isotérmicas de adsorção em fase líquida utilizando diferentes modelos	166
3.9.4.1 - Análise das isotérmicas de adsorção em fase líquida de amostras activadas fisicamente	166
3.9.4.2 - Análise das isotérmicas de adsorção em fase líquida de amostras activadas quimicamente	173
3.9.4.3 - Análise da isotérmica de adsorção em fase líquida da amostra activada com vapor de água	178
3.9.5 - Isotérmicas teóricas e experimentais, um exemplo para adsorção de <i>p</i> -cresol em carvões activados	182
3.9.6 - Estudos cinéticos da adsorção de compostos fenólicos	189
3.9.7 - Reutilização	193
3.9.7.1 - Reutilização em fase líquida de amostras representativas das activações física, química e com vapor de água	193
3.9.7.2 - Análise por espectroscopia de infravermelho das amostras utilizadas na readsorção de compostos fenólicos	198
3.10 - Materiais compósitos	201
3.10.1 - Análise termogravimétrica da resina NARPRINT 792	201
3.10.2 - Obtenção de materiais compósitos baseados em carvões activados	203
3.10.3 - Caracterização de materiais compósitos baseados em carvões activados	203
3.10.4 - Microscopia electrónica de varrimento nos materiais compósitos baseados em carvões activados	210

<b>3.10.5 - Adsorção em fase líquida de compostos fenólicos nos materiais compósitos baseados em carvões activados</b>	<b>213</b>
<b>4 – Conclusões Finais</b>	<b>217</b>
<b>5 – Trabalho Futuro</b>	<b>225</b>
<b>Anexos</b>	
<b>Anexo I – Algumas isotérmicas de azoto a 77K de amostras representativas</b>	<b>229</b>
<b>Anexo II – Difractogramas após análise</b>	<b>235</b>
<b>Anexo III – Um exemplo de aplicação das equações de Langmuir, McKay, Freundlich e DRK</b>	<b>245</b>
<b>Bibliografia</b>	<b>249</b>

## Índice de Figuras

<b>Figura 1.1</b> - Estrutura possível para a suberina (adaptado de [10]).	5
<b>Figura 1.2</b> – Estrutura possível para a lenhina e respectivos precursores (álcoois a) <i>p</i> -hidroxicinâmico b) coniferílico c) sinapílico) (adaptado de [11,12]).	6
<b>Figura 1.3</b> - Estrutura possível para a celulose e hemicelulose respectivamente a) e b) (adaptado de [14,15]).	7
<b>Figura 1.4</b> - Representação da parede celular da cortiça (adaptado de [8]).	8
<b>Figura 1.5</b> – Principais grupos oxigenados superficiais de carácter ácido e básico presentes num carvão activado.	24
<b>Figura 1.6</b> – Tipificação da adsorção de acordo com a IUPAC.	30
<b>Figura 2.1</b> - Instalação utilizada na produção de carvões e compósitos.	53
<b>Figura 2.2</b> – Resina comercial NARPRINT 792.	54
<b>Figura 2.3</b> - Instalação de vácuo gravimétrica utilizada na adsorção de benzeno.	56
<b>Figura 2.4</b> – Precursor cortiça A e cortiça C.	61
<b>Figura 2.5</b> - Etapas na preparação de carvões activados fisicamente (— N <sub>2</sub> e — CO <sub>2</sub> ).	62
<b>Figura 2.6</b> – Amostras representativas de activação física (com origem no precursor de dimensão A e C).	63
<b>Figura 2.7</b> - Instalação utilizada na produção de carvões activados com vapor de água.	63
<b>Figura 2.8</b> - Amostra representativa de activação química.	65
<b>Figura 2.9</b> – Exemplo de material compósito.	73
<b>Figura 2.10</b> – Célula para adsorção de azoto em compósitos.	74
<b>Figura 3.1</b> – Análise termogravimétrica do precursor (— curva diferencial).	77
<b>Figura 3.2</b> – Variação do rendimento, R, em função da temperatura final a) e taxa de aquecimento b).	79
<b>Figura 3.3</b> – Variação do grau de queima, G.Q., em função da temperatura final a) e taxa de aquecimento b).	83
<b>Figura 3.4</b> – Variação do G.Q. em função do tempo de activação.	84
<b>Figura 3.5</b> – Representação da composição elementar de duas séries de amostras 8.700 e 8.800, respectivamente a) e b), para diferentes dimensões de precursor.	86
<b>Figura 3.6</b> – Espectros de infravermelho para uma série de amostras de dimensão B com grau de queima diferenciado e respectivo carbonizado.	94

<b>Figura 3.7</b> – Espectros de infravermelho para uma série de amostras de dimensão A activadas por via húmida com ácido fosfórico, em diferentes condições de concentração de agente químico, razão mássica e temperatura máxima de activação.	96
<b>Figura 3.8</b> – Espectros de infravermelho para uma série de amostras de dimensão A activadas por via húmida com hidróxido de potássio, em diferentes condições de concentração de agente químico, razão mássica e temperatura máxima de activação.	97
<b>Figura 3.9</b> – Espectros de infravermelho para uma série de amostras de dimensão A activadas por via húmida com hidróxido de sódio, em diferentes condições de razão mássica e temperatura máxima de activação.	98
<b>Figura 3.10</b> – Espectros de infravermelho para uma série de amostras de dimensão C activadas por via seca com hidróxido de potássio e hidróxido de sódio, a temperaturas máximas de activação diferentes.	100
<b>Figura 3.11</b> – Espectros de infravermelho para uma série de amostras de dimensão C activadas por via seca com carbonato de sódio e carbonato de potássio, a temperaturas máximas de activação diferentes.	101
<b>Figura 3.12</b> – Imagens obtidas por SEM com uma tensão de 20kV e ampliação 250x, numa amostra representativa da activação física, segundo a orientação paralela (tangencial) e perpendicular (radial ou transversal) ao tronco, respectivamente, a), b).	102
<b>Figura 3.13</b> – Imagens obtidas por SEM com uma tensão de 20kV e ampliação 250x, numa série de amostras activadas fisicamente e respectivo carbonizado, C8.700, C8.700-14, C8.700-35 e C8.700-64, respectivamente, a), b), c) e d).	103
<b>Figura 3.14</b> – Imagens obtidas por SEM com uma tensão de 20kV e ampliação 30x, numa amostra representativa do precursor A (a)), e dos precursores B e C (b)).	104
<b>Figura 3.15</b> - Imagens obtidas por SEM com uma tensão de 20kV e ampliação 250x, nas amostras A7/H3PO4/1, A7/KOH/1, A7/NaOH/2, C/KOH/2/450, a), b), c) e d). As imagens foram obtidas com uma tensão de 20kV e uma ampliação de 500x.	106
<b>Figura 3.16</b> – Evolução do processo de activação com H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> assistido por SEM.	107
<b>Figura 3.17</b> – Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K em carbonizados de dimensão A, B e C, preparados a uma taxa de aquecimento de 8°Cmin <sup>-1</sup> e uma temperatura máxima de 800°C e do precursor C.	110
<b>Figura 3.18</b> – Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K e representações $\alpha_s$ e DR, respectivamente a), b) e c), da série A8.800.	112

<b>Figura 3.19</b> – Variação da área superficial externa em função do grau de queima para os precursores A, B e C.	113
<b>Figura 3.20</b> – Variação do volume microporoso total em função do grau de queima para os precursores A, B e C.	114
<b>Figura 3.21</b> – Variação da largura média de poro em função do grau de queima para os precursores A, B e C.	115
<b>Figura 3.22</b> – Representação da área específica aparente BET em função do grau de queima.	117
<b>Figura 3.23</b> - Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K e representações $\alpha_s$ e DR, respectivamente a), b) e c), de amostras representativas da activação por impregnação.	121
<b>Figura 3.24</b> - Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K, de amostras activadas por via húmida com $H_3PO_4$ .	124
<b>Figura 3.25</b> - Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K, das amostras A7/KOH/1/700 e C/KOH/2/700 activadas, respectivamente, por impregnação e mistura física.	125
<b>Figura 3.26</b> - Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K, das amostras C4/NaOH/2 e C/NaOH/2/700 activadas, respectivamente, por impregnação e mistura física.	127
<b>Figura 3.27</b> - Isotérmica de adsorção de azoto a 77K, da amostra C/Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /2/700 activada por mistura física.	128
<b>Figura 3.28</b> - Isotérmica de adsorção de azoto a 77K, da amostra C/K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /2/700 activada por mistura física.	129
<b>Figura 3.29</b> - Isotérmicas de adsorção de benzeno a 298K e representações $\alpha_s$ e DR, respectivamente a), b) e c), das amostras B8.800, B8.800-55, C4/H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /2 e C4/KOH/2.	130
<b>Figura 3.30</b> – Espectro de infravermelho da amostra activada com vapor de água C8.750/H <sub>2</sub> O/30.	133
<b>Figura 3.31</b> – Isotérmica de adsorção de azoto a 77K e representações $\alpha_s$ e DR, respectivamente a), b) e c), da amostra C8.750/H <sub>2</sub> O/30.	135
<b>Figura 3.32</b> – Difractograma de raios X representativo das amostras preparadas em laboratório (C8.700).	137
<b>Figura 3.33</b> – Difractogramas de raios X após <i>smoothing</i> pela via <i>adjacent averaging</i> dos valores experimentais, das amostras presentes na tabela 3.12.	139
<b>Figura 3.34</b> – Difractogramas de raios X após <i>smoothing</i> e subtracção da linha de fundo aos difractogramas originais das amostras presentes na tabela 3.12, com sobreposição das riscas características de CaCO <sub>3</sub> , Mg <sub>x</sub> Ca <sub>y</sub> CO <sub>3</sub> , CaO e Ca(OH) <sub>2</sub> .	140

<b>Figura 3.35</b> – Difractogramas de raios X após <i>smoothing</i> pela via <i>adjacent averaging</i> dos valores experimentais, das amostras representativas da activação química com H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , KOH e NaOH, com igual concentração de agente químico e razão mássica (agente químico/precursor), após a subtracção da linha de fundo.	142
<b>Figura 3.36</b> – Relação entre o número médio de folhas aromáticas por camada ou microcristalite (N <sub>p</sub> ) e o volume microporoso (V <sub>s</sub> ) e a largura média de poro (L <sub>o</sub> ), para amostras activadas fisicamente e quimicamente, respectivamente, a) e b).	144
<b>Figura 3.37</b> – Variação de L <sub>c</sub> e L <sub>a</sub> com o grau de queima para amostras activadas fisicamente.	145
<b>Figura 3.38</b> – Representação da variação da fracção molar da espécie ionizada em função do pH para PNF, PCF, F e PC.	146
<b>Figura 3.39</b> – Espectros de absorção UV-Vis em meio ácido, inalterado e básico de PNF, PCF, F e PC respectivamente a), b), c) e d), incluindo um espectro completo entre 200 e 700 nm; [o espectro de PNF na figura a) corresponde a uma concentração diferente das do PNF com HCl e NaOH].	148
<b>Figura 3.40</b> – Rectas de calibração UV-Vis para PNF, PCF, F e PC respectivamente a), b), c) e d), para os c.d.o. característicos principais (a contínuo na tabela 3.15); os gráficos no canto superior direito representam as rectas de calibração para c.d.o. característicos secundários (a tracejado na tabela 3.14).	151
<b>Figura 3.41</b> – Isotérmicas experimentais de adsorção de PNF num carvão activado fisicamente a diferentes valores de pH do meio de adsorção (pH <sub>MA</sub> ).	152
<b>Figura 3.42</b> – Ilustração figurativa da interacção entre o PNF e o carvão a diferentes valores de pH do meio de adsorção (pH <sub>MA</sub> ).	153
<b>Figura 3.43</b> – Isotérmicas experimentais de adsorção de PNF, PCF, F e PC respectivamente a), b), c) e d), nas amostras activadas C8.750-48, C8.750-23 e C8.750.	156
<b>Figura 3.44</b> – Isotérmicas experimentais de adsorção de PNF, PCF, F e PC respectivamente a), b), c) e d), nas amostras activadas C2/H3PO4/2 e C4/H3PO4/2.	161
<b>Figura 3.45</b> – Isotérmicas experimentais de adsorção de PNF, PCF, F e PC sobre amostra activada com vapor de água C8.750/H2O/30.	163
<b>Figura 3.46</b> – Fragmento das isotérmicas experimentais de adsorção de PNF, PCF, F e PC sobre amostra activada com vapor de água C8.750/H2O/30.	165
<b>Figura 3.47</b> – Isotérmicas experimentais de adsorção de PNF sobre diferentes carvões.	165

<b>Figura 3.48</b> – Isotérmicas experimentais e calculadas com as equações de Langmuir, Freundlich, DRK, McKay, e Redlich-Peterson na adsorção de PC em C8.750-48, C2/H3PO4/2 e C8.750/H2O/30, respectivamente, a), b) e c).	184
<b>Figura 3.49</b> – Algumas relações entre parâmetros calculados com as equações de Langmuir, McKay, Freundlich e Redlich-Peterson para as amostras submetidas a adsorção de PCF, PNF, F e PC em fase líquida.	188
<b>Figura 3.50</b> – Variação normalizada da concentração de <i>p</i> -nitrofenol, <i>p</i> -clorofenol, fenol e <i>p</i> -cresol, respectivamente, a), b), c) e d), em função do tempo de contacto com as amostras C2/H3PO4/2, C8.750/H2O/30 e C8.750-23 em fase líquida.	192
<b>Figura 3.51</b> – Isotérmicas experimentais de adsorção e duas readsorções de PNF, PCF, F e PC respectivamente, a), b), c) e d), na amostra activada fisicamente.	195
<b>Figura 3.52</b> – Representação do alinhamento dos pontos de equilíbrio na adsorção e readsorção de PCF e F na amostra activada fisicamente, com os valores de concentração inicial das respectivas soluções.	196
<b>Figura 3.53</b> – Representação da capacidade de adsorção relativa após a 1ª e 2ª readsorção, indexada à primeira quantidade adsorvida, nas amostras activadas com CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O e H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> para os quatro compostos <i>p</i> -nitrofenol, <i>p</i> -clorofenol, fenol e <i>p</i> -cresol.	197
<b>Figura 3.54</b> – Espectros de infravermelho para uma série de amostras pós-adsorção de compostos fenólicos submetidas a lavagem, resultantes de um carvão activado com ácido fosfórico.	200
<b>Figura 3.55</b> – Espectros de infravermelho para uma série de amostras pós-adsorção de compostos fenólicos submetidas a lavagem, resultantes de um carvão activado com vapor de água.	200
<b>Figura 3.56</b> – Análise termogravimétrica do aglomerante (— curva diferencial).	202
<b>Figura 3.57</b> – Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K, de amostras envolvendo os carvões Norit SX Plus, activado fisicamente e activado quimicamente, respectivamente, a), b) e c).	205
<b>Figura 3.58</b> – Representação $\alpha_s$ de amostras envolvendo os carvões Norit SX Plus, activado fisicamente e activado quimicamente, respectivamente, a), b) e c).	206
<b>Figura 3.59</b> – Representação DR de amostras envolvendo os carvões Norit SX Plus, activado fisicamente e activado quimicamente, respectivamente, a), b) e c).	207
<b>Figura 3.60</b> – Representação das intensidades relativas (indexadas aos valores das amostras de carvão de partida) das características estruturais A <sub>BET</sub> , V <sub>s</sub> e V <sub>0</sub> dos compósitos.	209

<b>Figura 3.61</b> – Imagem obtida por SEM para as amostras C70, C70-R1 e C70-R2, respectivamente a), b) e c) (20kV, 500x).	211
<b>Figura 3.62</b> – Imagem obtida por SEM para as amostras Q45 e Q45-R4, respectivamente a) e b) (20kV, 500x).	212
<b>Figura 3.63</b> – Representação das quantidades adsorvidas de F, PC, PCF e PNF pela resina NARPRINT 792 carbonizada à temperatura de 450 e 750°C, respectivamente R450 e R750, numa gama de $C_{eq}$ em torno de $0.005\text{mol dm}^{-3}$ .	213
<b>Figura 3.64</b> – Representação das quantidades adsorvidas de PC e PCF, pelo carvão, compósito C75-R1 e resina NARPRINT 792, preparados a uma temperatura máxima de 750°C, numa gama de $C_{eq}$ em torno de $0.005\text{mol dm}^{-3}$ .	214
<b>Figura A1.1</b> – Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K de amostras preparadas com o precursor A.	231
<b>Figura A1.2</b> – Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K de amostras preparadas com o precursor B.	231
<b>Figura A1.3</b> – Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K de amostras preparadas com o precursor C à temperatura de 700°C.	232
<b>Figura A1.4</b> – Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K de amostras preparadas com o precursor C à temperatura de 750°C.	232
<b>Figura A1.5</b> – Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K de amostras activadas com $\text{H}_3\text{PO}_4$ .	233
<b>Figura A1.6</b> – Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K de amostras activadas com KOH.	233
<b>Figura A1.7</b> – Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K de amostras activadas com NaOH.	234
<b>Figura A1.8</b> – Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K de amostras activadas por mistura física.	234
<b>Figura A11.1</b> – Difractograma de raios X da amostra C8.700.	237
<b>Figura A11.2</b> – Difractograma de raios X da amostra C8.700-14.	237
<b>Figura A11.3</b> – Difractograma de raios X da amostra C8.700-35.	238
<b>Figura A11.4</b> – Difractograma de raios X da amostra C8.700-64.	238
<b>Figura A11.5</b> – Difractograma de raios X da amostra C8.800.	239
<b>Figura A11.6</b> – Difractograma de raios X da amostra A5/H3PO4/1.	239
<b>Figura A11.7</b> – Difractograma de raios X da amostra A7/H3PO4/1.	240
<b>Figura A11.8</b> – Difractograma de raios X da amostra A15/H3PO4/1.	240
<b>Figura A11.9</b> – Difractograma de raios X da amostra A7/H3PO4/2.	241
<b>Figura A11.10</b> – Difractograma de raios X da amostra C4/H3PO4/2.	241
<b>Figura A11.11</b> – Difractograma de raios X da amostra A7/NaOH/1.	242
<b>Figura A11.12</b> – Difractograma de raios X da amostra C4/NaOH/2.	242
<b>Figura A11.13</b> – Difractograma de raios X da amostra A7/KOH/1.	243
<b>Figura A11.14</b> – Difractograma de raios X da amostra C4/KOH/2.	243

<b>Figura AIII.1</b> – Aplicação da equação de Langmuir ao sistema C8.750-48/ <i>p</i> -nitrofenol.	247
<b>Figura AIII.2</b> – Aplicação da equação de McKay ao sistema C8.750-48/ <i>p</i> -nitrofenol.	247
<b>Figura AIII.3</b> – Aplicação da equação de Freundlich ao sistema C8.750-48/ <i>p</i> -nitrofenol.	248
<b>Figura AIII.4</b> – Aplicação da equação de DRK ao sistema C8.750-48/ <i>p</i> -nitrofenol ( $C^*$ concentração de saturação).	248

## Índice de Tabelas

<b>Tabela 2.1</b> – Método típico para análise elementar.	69
<b>Tabela 3.1</b> – Condições de carbonização e rendimento dos carbonizados.	78
<b>Tabela 3.2</b> – Condições utilizadas na preparação das amostras carbonizadas e activadas fisicamente, com respectiva denominação e correspondente grau de queima.	81
<b>Tabela 3.3</b> – Composição elementar de amostras carbonizadas e amostras activadas fisicamente, expressos em termos de % massa/massa.	85
<b>Tabela 3.4</b> – Composição elementar e rendimentos de amostras activadas quimicamente por impregnação.	89
<b>Tabela 3.5</b> – Composição elementar de amostras activadas quimicamente por mistura física.	90
<b>Tabela 3.6</b> – Ponto de carga zero de amostras representativas da activação física e da activação química.	92
<b>Tabela 3.7</b> – Características estruturais obtidas por análise das isotérmicas de adsorção de azoto a 77K de amostras activadas fisicamente. $A_{BET}$ área específica aparente BET, $A_s$ área externa, $V_s$ volume microporoso, $V_0$ volume microporoso, $E_0$ energia característica e $L_0$ largura média de poros.	109
<b>Tabela 3.8</b> – Características estruturais obtidas por análise das isotérmicas de adsorção de azoto a 77K de amostras activadas quimicamente por impregnação. $A_{BET}$ área específica aparente BET, $A_s$ área externa, $V_s$ volume microporoso, $V_0$ volume microporoso, $E_0$ energia característica e $L_0$ largura média de poros.	119
<b>Tabela 3.9</b> – Características estruturais obtidas por análise das isotérmicas de adsorção de azoto a 77K de amostras activadas quimicamente por mistura física. $A_{BET}$ área específica aparente BET, $A_s$ área externa, $V_s$ volume microporoso, $V_0$ volume microporoso, $E_0$ energia característica e $L_0$ largura média de poros.	120
<b>Tabela 3.10</b> – Características estruturais obtidas por análise das isotérmicas de adsorção de benzeno a 298K. $A_{BET}$ área específica aparente BET, $A_s$ área externa, $V_s$ volume microporoso, $V_0$ volume microporoso, $E_0$ energia característica e $L_0$ largura média de poros.	131
<b>Tabela 3.11</b> – Características estruturais obtidas por análise da isotérmica de adsorção de azoto a 77K da amostra C8.750/H2O/30. $A_{BET}$ área específica aparente BET, $A_s$ área externa, $V_s$ volume microporoso, $V_0$ volume microporoso, $E_0$ energia característica e $L_0$ largura média de poros.	134

<b>Tabela 3.12</b> – Parâmetros, $L_c$ altura das microcristalites, $L_a$ largura das microcristalites, $d_{002}$ espaçamento interplanar, $N_p$ número médio de folhas aromáticas por camada ou microcristalite, para um conjunto de amostras activadas fisicamente e respectivos carbonizados.	137
<b>Tabela 3.13</b> – Parâmetros, $L_c$ altura das microcristalites, $L_a$ largura das microcristalites, $d_{002}$ espaçamento interplanar, $N_p$ número médio de folhas aromáticas por camada ou microcristalite, para um conjunto de amostras activadas quimicamente.	142
<b>Tabela 3.14</b> – Comprimentos de onda característicos de PNF, PCF, PC e F, e pH da solução em que foram obtidos.	149
<b>Tabela 3.15</b> - Ordenação da capacidade adsortiva para PNF, PCF, F e PC em duas amostras activadas fisicamente e um carbonizado para duas concentrações de equilíbrio.	157
<b>Tabela 3.16</b> - Ordenação da capacidade adsortiva para PNF, PCF, F e PC nas amostras activadas quimicamente C2/H3PO4/2 e C4/H3PO4/2 para duas concentrações de equilíbrio.	162
<b>Tabela 3.17</b> - Ordenação da capacidade adsortiva para PNF, PCF, F e PC na amostra activada com vapor de água para duas concentrações de equilíbrio.	164
<b>Tabela 3.18</b> – Parâmetros obtidos pela aplicação das equações de Langmuir, McKay, Freundlich e DRK às isotérmicas de adsorção em fase líquida de amostras activadas fisicamente (capacidade de monocamada ( $n_{mL}$ ) e constante de Langmuir ( $K_L$ ), capacidade de monocamada ( $n_{mMK}$ ) e constante de McKay ( $K_{MK}$ ), constante de Freundlich ( $K_F$ ) e expoente de Freundlich ( $n_F$ ), capacidade de monocamada ( $n_{mDRK}$ ) e energia característica ( $E_s$ )).	170
<b>Tabela 3.19</b> – Parâmetros obtidos pela aplicação da equação de Redlich-Peterson às isotérmicas de adsorção em fase líquida de amostras activadas fisicamente ( $(K_R)$ , $(a_R)$ e factor de heterogeneidade ( $\beta_R$ )).	172
<b>Tabela 3.20</b> – Parâmetros obtidos pela aplicação das equações de Langmuir, McKay, Freundlich e DRK às isotérmicas de adsorção em fase líquida de amostras activadas quimicamente (capacidade de monocamada ( $n_{mL}$ ) e constante de Langmuir ( $K_L$ ), capacidade de monocamada ( $n_{mMK}$ ) e constante de McKay ( $K_{MK}$ ), constante de Freundlich ( $K_F$ ) e expoente de Freundlich ( $n_F$ ), capacidade de monocamada ( $n_{mDRK}$ ) e energia característica ( $E_s$ )).	174

<b>Tabela 3.21</b> – Parâmetros obtidos pela aplicação da equação de Redlich-Peterson às isotérmicas de adsorção em fase líquida de amostras activadas quimicamente ( $(K_R)$ , $(a_R)$ e factor de heterogeneidade ( $\beta_R$ )).	177
<b>Tabela 3.22</b> – Parâmetros obtidos pela aplicação das equações de Langmuir, McKay, Freundlich e DRK à isotérmica de adsorção em fase líquida da amostra activada com vapor de água (capacidade de monocamada ( $n_{mL}$ ) e constante de Langmuir ( $K_L$ ), capacidade de monocamada ( $n_{mMK}$ ) e constante de McKay ( $K_{MK}$ ), constante de Freundlich ( $K_F$ ) e expoente de Freundlich ( $n_F$ ), capacidade de monocamada ( $n_{mDRK}$ ) e energia característica ( $E_s$ )).	179
<b>Tabela 3.23</b> – Parâmetros obtidos pela aplicação da equação de Redlich-Peterson à isotérmica de adsorção em fase líquida da amostra activada com vapor de água ( $(K_R)$ , $(a_R)$ e factor de heterogeneidade ( $\beta_R$ )).	181
<b>Tabela 3.24</b> – Composição elementar de amostras envolvidas na preparação de compósitos.	204
<b>Tabela 3.25</b> – Características estruturais de amostras, $A_{BET}$ área específica aparente BET, $A_s$ área externa, $V_s$ volume microporoso, $V_0$ volume microporoso, $E_0$ energia característica e $L_0$ largura média de poros, e resistência física.	208





# 1 - Introdução



## 1 - Introdução

### 1.1 – Introdução geral

Na actualidade é cada vez mais necessário responder a questões práticas, quer do ponto de vista de resolução de problemas do quotidiano, quer de questões tecnológicas, económicas ou sociais e em especial quando esses desafios se colocam no meio em que nos inserimos. Na mesma linha, sempre que a tentativa de solucionar esses problemas se associa à utilização de recursos locais e em particular, quando os mesmos são desperdícios, tudo ganha maior relevância.

Olhando esta abordagem, estavam reunidas todas as condições para iniciar um trabalho que envolvesse a utilização de desperdícios provenientes de uma árvore, o sobreiro (*Quercus suber*, L.), que juntamente com a azinheira, sustentam a estabilidade do ecossistema mediterrânico tradicional [1]. Num estudo preliminar o aproveitamento destes desperdícios passou pela preparação de materiais de valor acrescentado, *carvões activados*, a partir das matérias lenho-celulósicas e suberícolas, ou seja, ramos compostos de madeira e cortiça virgem resultantes das podas e outros tratamentos culturais, e ainda dos pedaços de cortiça adulta [2]. Em face dos resultados interessantes que foram obtidos, decidiu-se levar a cabo um estudo pormenorizado da cortiça, com a vantagem de no futuro poder alargar as fontes de matéria prima ao pó de cortiça, gerado no processamento industrial da cortiça, em especial no fabrico de rolhas.

Com este precursor cumprem-se duas das fundamentais exigências para a produção de carvões activados, nomeadamente a existência de precursores em grandes quantidades e de baixo<sup>1</sup> valor comercial. A exequibilidade de um empreendimento desta natureza poderá representar uma nova visão do montado alentejano em que, aquilo que era uma despesa e desperdício, será no futuro uma fonte de rendimento adicional, anual e não de

---

<sup>1</sup> Apenas e só enquanto desperdício agrícola ou industrial.

nove em nove<sup>2</sup> anos como actualmente. Reúnem-se as condições para um forte empenho na manutenção, rejuvenescimento e crescimento do sobreiral, agora que a ameaça paira cada vez mais sobre a cortiça, na forma de rolhas de não cortiça, bastante mais baratas e apetecíveis pelo mercado. Percebe-se assim, que a cortiça está refém do seu elevado<sup>3</sup> valor de mercado e da insuficiente produção (quando comparada com as necessidades de mercado), factores que têm obrigado à sua substituição ou tentativa de substituição, em muitas das inatas aplicações.

## 1.2 – O caso especial da cortiça no mundo dos materiais agro-florestais

No domínio dos materiais agro-florestais, podemos considerar como caso único aquele em que a casca de uma árvore, o sobreiro (*Quercus suber*, L.), apresenta um conjunto de características únicas, resultantes de propriedades físicas e químicas ímpares [3]. De entre estas destacamos a sua baixa densidade, elevada compressibilidade (sem a usual dilatação lateral) e elasticidade, diminuta condutividade térmica, acústica e eléctrica, e ainda o facto de ser um material hidrófugo e imputrescível [4]. Entre as características químicas surge a sua composição muito específica constituída maioritariamente e em quantidades decrescentes por suberina, lenhina, polissacáridos, taninos e ceróides [4-7]. Outros constituintes presentes em menor quantidade, mas não menos importantes para as suas características específicas, são a água, a glicerina e alguns minerais [4-6].

A figura 1.1 mostra que a suberina é composta por monómeros de glicerol e de compostos alifáticos com cadeias longas, que vão desde 16 a 30 átomos de carbono. As cadeias hidrocarbonadas apresentam nos carbonos terminais dois grupos ácidos ou um grupo ácido e um grupo hidroxilo. As cadeias com 18 átomos de carbono são as mais abundantes, apresentando alterações a meio da cadeia, atribuídas à presença de um grupo epóxido, ou dois hidroxilos ou mesmo uma insaturação. Das múltiplas ligações do glicerol

---

<sup>2</sup> O descortiçamento em condições de desenvolvimento normal e numa árvore adulta, é feito de nove em nove anos.

<sup>3</sup> Enquanto matéria prima adequada à produção de materiais de elevado valor comercial e tecnológico, tais como rolhas e materiais aeroespaciais.

às cadeias alifáticas nasce uma estrutura glicero-alifática, pontuada por ligações a grupos fenol [8,9].

A figura 1.2 apresenta uma possível estrutura para a lenhina, composto de elevada massa molecular. Consiste numa estrutura entrecruzada ainda não completamente esclarecida, proveniente de três monómeros álcoois: Coniferílico, *p*- Hidroxicinâmico e Sinapílico [9,13]. A diversidade estrutural da lenhina resulta da abundância relativa de cada um destes monómeros.

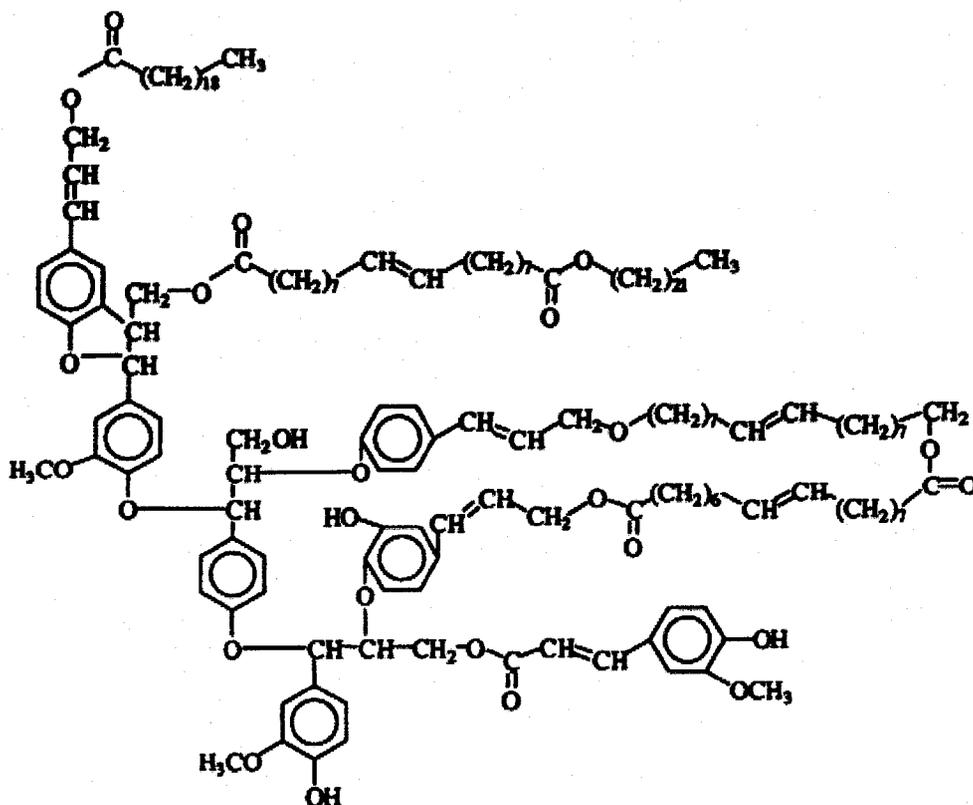


Figura 1.1 - Estrutura possível para a suberina (adaptado de [10]).

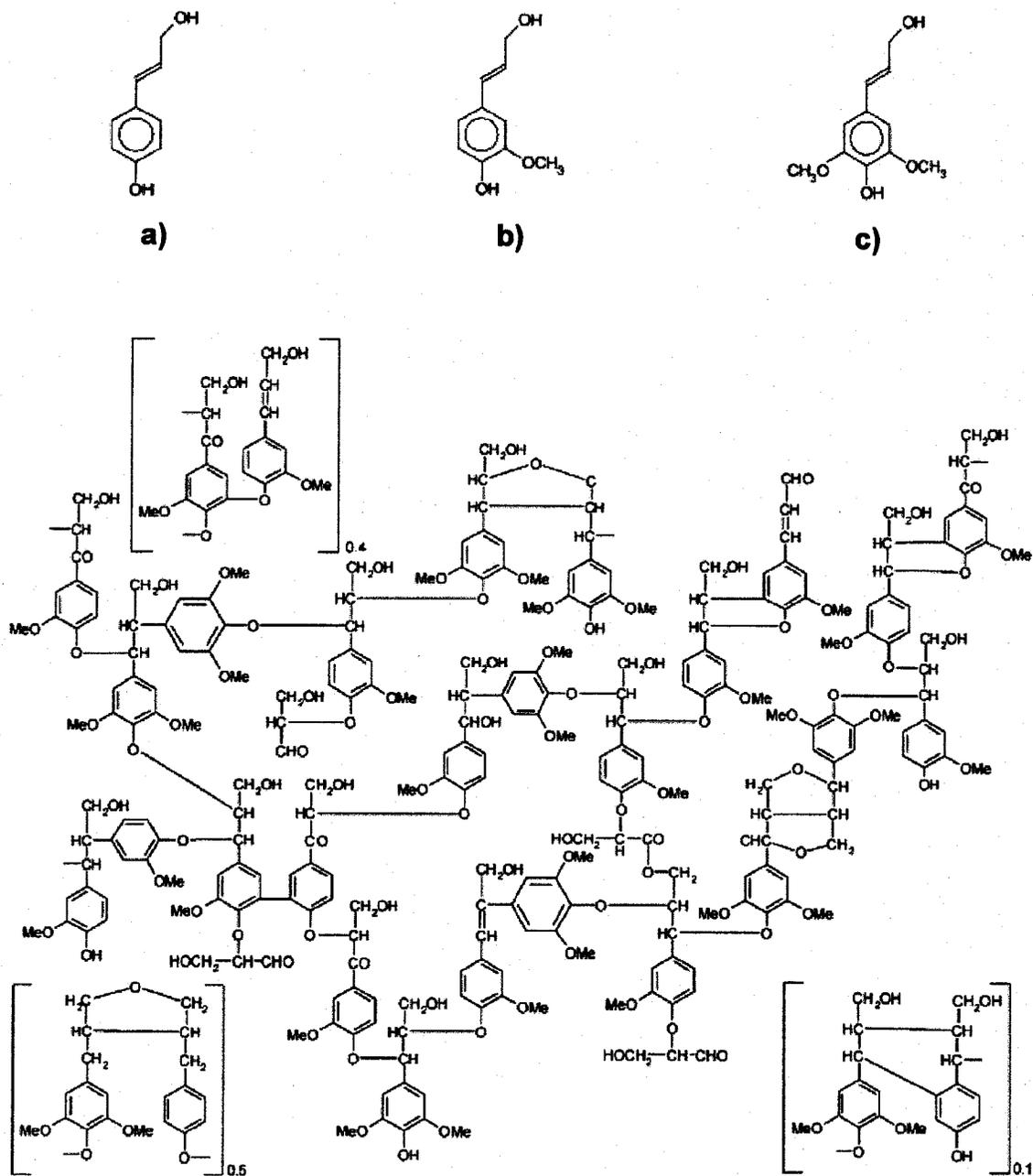
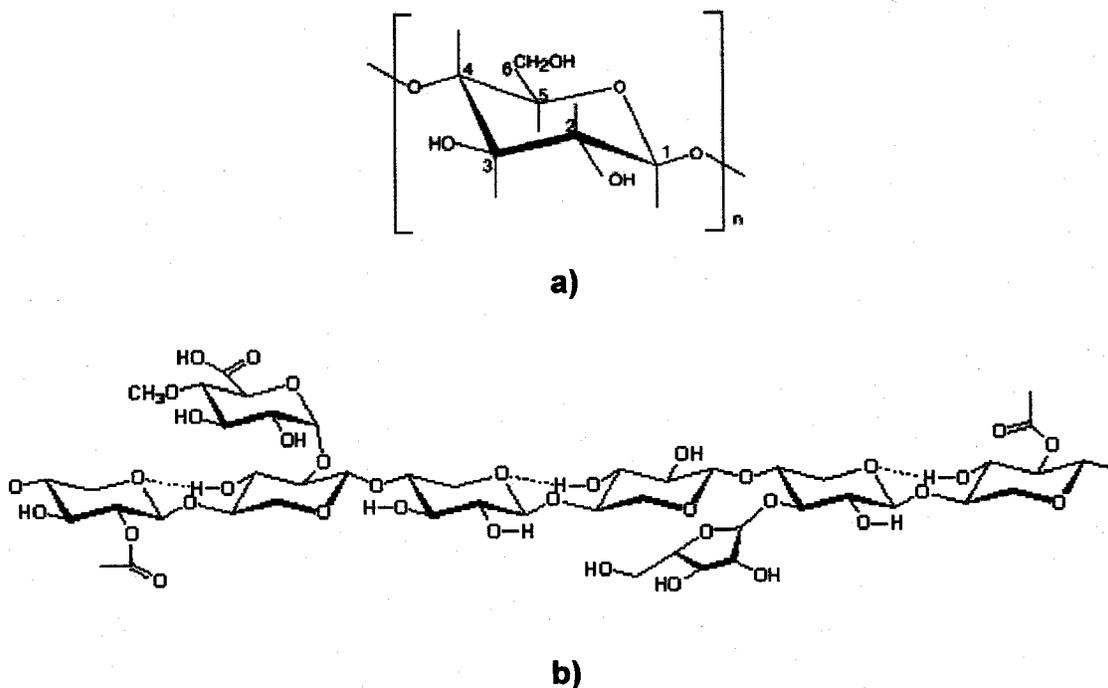


Figura 1.2 – Estrutura possível para a lenhina e respectivos precursores (álcoois a) *p*-hidroxicinâmico b) coniferílico c) sinapílico) (adaptado de [11,12]).

Na figura 1.3 surgem representações da celulose e hemicelulose, componentes principais dos polissacáridos. Esses homopolímeros e heteropolímeros, respectivamente, são compostos no primeiro caso, por uma estrutura de monómeros de  $\beta$ -D-glucopiranosose, e no segundo as hexoses e pentoses ligam-se à celulose e à lenhina [13].

Os taninos, compostos polifenólicos como por exemplo o catecol, dividem-se em hidrolisáveis e condensados. Os primeiros resultam dos ésteres de glucose e do ácido 3,4,5-trihidroxibenzóico entre outros, enquanto os segundos surgem por policondensação de monómeros do tipo flavonóide [8].

Por fim, os ceróides que devido à baixa polaridade justificam algumas das características físicas da cortiça, entre elas a elevada impermeabilidade, englobam alcanos, alcanóis e triterpenóides [8].



**Figura 1.3 - Estrutura possível para a celulose e hemicelulose respectivamente a) e b) (adaptado de [14,15]).**

As quantidades destas classes de constituintes da cortiça e normalizados ao seu componente principal, suberina, que representa aproximadamente 45% da composição total, são cerca de 0.6, 0.3, e 0.1, respectivamente para a lenhina, os polissacáridos, taninos e ceróides. É também a suberina a grande responsável pelas propriedades de potencial tecnológico que tanto valorizam a cortiça.

Em termos simples, a cortiça não é mais do que um tecido vegetal composto por células mortas de forma poliédrica mais ou menos perfeita e em média com 14 faces, correspondendo a cada célula uma vizinhança de 14 outras micro-células. A parede celular é composta por uma lamela média sobre a qual assenta uma parede primária, rígida devido à presença de grande quantidade de lenhina, seguindo-se uma parede secundária flexível e elástica composta por camadas alternadas de suberina e ceróides, e na parte mais externa uma parede terciária composta por duas finas camadas de lenhina e celulose (figura 1.4). Esta disposição traduz-se na presença de cerca de 40 milhões de células num  $\text{cm}^3$  deste tecido vegetal, encontrando-se o volume interno acessível, em torno de 90%, preenchido por uma mistura gasosa de elevado teor em azoto [8,16,17].

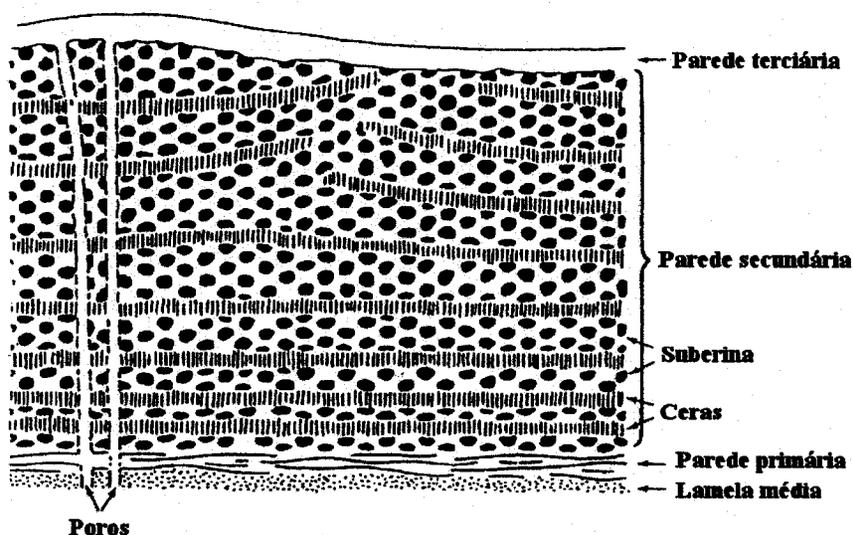


Figura 1.4 - Representação da parede celular da cortiça (adaptado de [8]).

Note-se a particularidade de, na periderme<sup>4</sup> (*casca do sobreiro*) do *Quercus suber*, L, o felogénio<sup>5</sup> ser sempre o mesmo, residindo aqui a justificação para o crescimento contínuo da estrutura de células suberificadas, atingindo espessuras variáveis entre 2.5 e 5cm, decorridos 9 anos.

A resposta ao aumento de temperatura deste material pode ser subdividida em várias fases, à semelhança do que acontece também com os materiais lenhocelulósicos [18]. Levando em linha de conta análises de degradação térmica ao ar [19] e fazendo a transposição para a degradação em atmosfera inerte, verifica-se que a diminuição de massa inicial (na gama da temperatura ambiente até 150°C), resulta da perda de água adsorvida, seguindo-se a libertação da água estrutural da celulose (150 a 300°C) acompanhada da degradação dos polissacáridos em torno de 250°C, com o desaparecimento de hemicelulose e a degradação em larga escala da celulose, seguindo-se, para temperaturas mais elevadas, a degradação da suberina (próximo de 350°C) e lenhina (280 a 500°C). O reflexo destas transformações passa pela ruptura das cadeias e despolimerização e consequente quebra das ligações C-O e C-C (240 a 400°C), seguindo-se a aromatização a partir de 400°C pela formação de camadas de tipo grafitico [19]. Do ponto de vista físico, o aumento de temperatura provoca um incremento do tamanho das células acompanhado de uma tendência para o endireitamento das paredes e consequente perda das ondulações e enrugamentos iniciais [19].

### ***Os desperdícios de cortiça como matéria prima***

No mundo, a produção de cortiça está concentrada na Península Ibérica, norte de África, Argélia e Marrocos, intrometendo-se entre estes dois países a Itália. Em termos de área agrícola (tipicamente de montado de sobreiro) e quantidade de cortiça produzida, Portugal domina, com valores na ordem de  $725 \times 10^3$  hectares e  $185 \times 10^3$  toneladas/ano, representando isso, 33 e 54% respectivamente das quotas mundiais, e reflectindo-se na balança de

<sup>4</sup> A periderme engloba o súber, o felogénio e o feloderme. Corresponde à pele no homem.

<sup>5</sup> O felogénio ou felogene, ou o ainda geralmente designado câmbio subero-felodérmico é um caso especial na botânica, primeiro pela sua longevidade e segundo por proporcionar um crescimento muito reduzido para o interior e ao invés elevadas quantidades de súber para o exterior.

exportações com um montante em torno de 716 milhões de euros (em 1998) [20]. Reduzindo a análise ao nosso país, só o Alentejo é responsável por uma área de 66% do todo nacional e uma produção de 20% da quota mundial, ressaltando destes números a importância desta cultura na nossa região.

A quantidade de desperdícios produzidos tanto no campo agrícola, aquando da colheita, como nas outras operações culturais, exemplo das podas e desbastes, assim como na preparação do produto, prancha de cortiça, e numa segunda fase na sua transformação nas unidades industriais em produtos derivados, como rolhas e aglomerados, revela-se de enorme dimensão (só no domínio florestal rondará  $400 \times 10^3$  toneladas/ano [21], enquanto que como subproduto industrial só em pó de cortiça são produzidos  $35 \times 10^3$  toneladas/ano [9]).

Uma análise atenta, de todas estas variáveis conduziu obviamente ao desafio da produção de carvões activados a partir destes desperdícios.

### **1.3 – Carvões Activados**

De entre os vários materiais porosos, os carvões activados, pelas suas propriedades e múltiplas aplicações, representam um domínio de investigação fundamental, tanto ao nível de caracterização como de produção, como uma breve pesquisa bibliográfica pode demonstrar [22,23].

Tudo começa com o aproveitamento do carvão como combustível [22]. No entanto, rapidamente se passa para outras utilizações em domínios que vão desde a electroquímica à catálise, passando pela produção de materiais compósitos e fibras de carbono, pela indústria automóvel tanto na recuperação de gases poluentes como no armazenamento de gás natural, ou por baterias de ião lítio, entre outras, de um vastíssimo leque de aplicações [22-24].

O denominador comum à maioria destas aplicações reside na capacidade que o carvão activado tem de adsorver na sua superfície determinadas moléculas. Esta adsorção pode ser de natureza física e/ou

química, resultando no primeiro caso de interações do tipo de van der Waals e no segundo de ligações químicas. A sua aplicabilidade e eficiência dependem de vários factores. Contudo, como determinantes temos a natureza química da superfície e a distribuição do tamanho de poros. Assim sendo, podemos definir um carvão activado como um material sólido com uma boa capacidade de adsorção, determinada pelo seu volume poroso e os grupos funcionais presentes na sua superfície [22,23].

A articulação destas características, quer naturais quer arquitectadas, vai balizar as principais aplicações destes carvões, que incidem na purificação, descoloração e desodorização de líquidos, do ar, de produtos químicos e de alimentos, entre outros [22-24]. Entre os líquidos destacam-se a água para consumo humano, as águas residuais e industriais, licores de açúcar e outras bebidas [22-24].

Relativamente às matérias-primas para a fabricação de carvões activados observa-se uma diversidade talvez só comparável com o grau de possíveis aplicações, a saber: madeiras, carvão mineral e vegetal, lenhite, casca de frutos secos, caroços de frutos, turfa, fibras sintéticas, pneus, lamas residuais, penas de frango e muitos outros. As de origem vegetal são aquelas que dominam. No entanto, urge mesmo neste domínio recorrer a novas fontes, que passam cada vez mais pelos desperdícios. Estes apresentam vantagens do ponto de vista económico e ao nível de produção e aplicação, maximizando-se isto quando se reúne num só ponto a obtenção do desperdício, produção do carvão activado e imediata utilização.

#### **1.4 – Preparação de carvões activados**

A produção de carvões activados pode ser dividida em três grandes fases: preparação do material de partida (precursor), carbonização e activação. Dependendo do precursor e da forma de activação, assim poderão surgir sub-fases, simultaneidade e/ou a omissão de alguma das fases já referidas. Neste ponto vamos tentar cingir-nos aos materiais de origem vegetal, a principal fonte

de matéria prima na obtenção de carvões activados e, sempre que se revelar essencial, ao caso dos desperdícios de cortiça em particular.

#### **1.4.1 – Preparação do precursor**

Na preparação do precursor pode ser necessário separar os desperdícios das impurezas, e de seguida triturar a matéria prima, dimensionando as partículas daí resultantes via peneiração.

Uma outra operação frequente consiste na impregnação do precursor com uma solução, habitualmente ácida, para a diminuição do conteúdo em cinzas, durante alguns dias, seguido de lavagem, avançando-se então para uma das outras fases [25]. Esta sub-fase é tão mais importante quanto maior for o conteúdo em cinzas do precursor.

#### **1.4.2 - Carbonização**

A carbonização da amostra ou pirólise, decorre numa atmosfera inerte, normalmente azoto, sendo o precursor submetido à elevação de temperatura, segundo uma taxa de aquecimento fixa, uma temperatura máxima final definida e um tempo de residência a essa mesma temperatura, obtendo-se um material de carbono sólido. Isto implica que a degradação térmica do precursor seja acompanhada pela libertação de compostos voláteis, ricos em oxigénio e hidrogénio, com carbono, algum azoto e enxofre quando presentes. Disto resulta um emaranhado compacto de folhas aromáticas, rico em carbono mas com uma microporosidade extremamente rudimentar, resultado do entupimento total ou parcial dos espaços entre folhas, pelo alcatrão, outros produtos da decomposição térmica e do carbono desorganizado. Este material desinteressante, com baixo volume poroso e diminuta área superficial é, no entanto, o ponto de passagem para um material que mediante activação se tornará interessante tanto em termos de porosidade como de química superficial.

Além dos factores térmicos controláveis já referidos acima, existe um conjunto de outros intrínsecos aos precursores, tais como a sua composição química e consequente tipo de decomposição térmica, a condutividade térmica dependente do tamanho da partícula e não menos importante dos tratamentos prévios (físicos e/ou químicos) a que foi submetido quer já em laboratório quer na indústria quando aí reside a sua origem.

Detalhando um pouco mais a influência de cada uma destas variáveis temos que:

- i) de uma maior ou menor taxa de aquecimento resultará uma quantidade superior ou inferior de compostos voláteis e por conseguinte um maior ou menor afastamento da estrutura original do precursor;
- ii) a temperatura máxima de aquecimento influenciará decisivamente o rendimento e os grupos químicos presentes na superfície;
- iii) o tempo de residência necessário à temperatura máxima está dependente da condutividade térmica, de forma a estabelecer-se um equilíbrio e homogeneização da temperatura nas partículas do precursor;
- iv) a diminuição do conteúdo em cinzas, alteração da superfície e mesmo das características térmicas do material, prévio à activação, mesmo que ligeiramente, pode ser alcançado com tratamentos preliminares, em fase líquida ou gasosa.

Sempre que o último item seja cumprido, o ciclo de influência dos restantes parâmetros anteriores terá que ser reavaliado.

É neste ponto do processo que se estabelece o seu rendimento:

$$\eta_{\text{carbonização}} = \frac{m_{\text{carbonizado}}}{m_{\text{precursor}}} \times 100 \quad (1.1)$$

Em suma, nesta fase ocorre libertação de compostos voláteis, enriquecimento em carbono, desenvolvimento de algum volume interno (alguma porosidade) acessível, confirmação de um material sólido resultado do entrançado de folhas aromáticas, e um aumento do grau de aromatização com a elevação da temperatura.

### 1.4.3 – Activação física

Esta fase tem como objectivos o desenvolvimento da porosidade e/ou da área superficial, reflectindo-se a combinação destes factores numa adsorção selectiva de moléculas com diferentes dimensões e polaridade. Há uma diminuição de massa que se traduz numericamente no grau de activação ou taxa de activação correntemente designado por grau de queima,  $G.Q.$ <sup>6</sup>, definido como:

$$G.Q. = \frac{m_{\text{carbonizado}^{\circ}} - m_{\text{activado}}}{m_{\text{carbonizado}^{\circ}}} \times 100 \quad (1.2)$$

Independentemente do tipo de activação e agente utilizado, esta pode ser vista como um ataque deste ao carbonizado, passando este último, numa primeira etapa, pela remoção do carbono desordenado abrindo assim caminho ao agente activante até às folhas aromáticas, surgindo então uma estrutura microporosa. Com alguns precursores a continuidade deste ataque pode provocar a diminuição da microporosidade e o incremento da mesoporosidade, em resultado do alargamento dos microporos iniciais e ainda da eliminação das paredes de alguns destes pequenos poros [26]. Note-se que nalguns processos a carbonização e a activação ocorrem em simultâneo, podendo por vezes coexistir a activação física e química [27].

A activação recorrendo à gaseificação parcial com dióxido de carbono, vapor de água, ar ou mesmo misturas contendo algum oxigénio, num intervalo

---

<sup>6</sup> Note-se que neste caso a massa de carbonizado ( $m_{\text{carbonizado}^{\circ}}$ ) é a expectável a partir da massa de precursor inicial tendo por base o rendimento já calculado.

de temperatura entre 700 e 1000°C, conduz ao desenvolvimento da estrutura porosa e alterações na superfície do precursor ou carbonizado, denominando-se este procedimento por activação física [22,23]. Nestas condições o material é sujeito a uma atmosfera oxidante, sob a qual ocorre a eliminação de átomos de carbono na forma de monóxido de carbono. Em simultâneo forma-se hidrogénio molecular [22,23].

As reacções envolvidas nesta oxidação são de natureza endotérmica, apresentando a seguinte estequiometria:

i) dióxido de carbono



ii) vapor de água



No caso do vapor de água e na presença de monóxido de carbono e para uma temperatura próxima de 800°C, torna-se possível o equilíbrio [23]:



Pelo facto das reacções anteriores serem endotérmicas, todo o processo será intensificado se o contacto entre o carbono e o agente oxidante for maximizado e ocorrer a temperaturas elevadas originando, no entanto, monóxido de carbono e hidrogénio molecular que poderão ser um problema, uma vez que actuam como inibidores no processo de activação (resultado de uma maior estabilidade das espécies superficiais C(CO) e C(H), e consequente bloqueio dos centros activos). A solução para este problema pertinente quando a temperatura de activação diminui, passa pela sua oxidação, mediante introdução de oxigénio na montagem experimental:

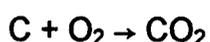


$$\Delta H_{25^\circ\text{C}} = - 285 \text{ kJmol}^{-1}$$



$$\Delta H_{25^\circ\text{C}} = - 238 \text{ kJmol}^{-1}$$

O processo de combustão do carbono prossegue pela reacção traduzida por:



$$\Delta H_{25^\circ\text{C}} = - 406 \text{ kJmol}^{-1}$$

Esta análise puramente termoquímica, deverá levar em linha de conta considerações como: o facto das moléculas dos agentes activantes possuírem dimensões diferentes (a de dióxido de carbono é maior que a de água, o que trará problemas de difusão no material em activação e, conseqüentemente, cinéticas diferentes); a intensidade com que o agente activante ataca o material ser bastante diferente (por exemplo, próximo de 800°C a reacção com oxigénio é cerca de 100 vezes mais rápida que com a água e o dióxido de carbono [22,28]); embora a activação por água e dióxido de carbono seja idêntica no início (aumento de microporosidade), provoca aumentos diferenciados de mesoporosidade com maior intensidade quando o grau de queima se eleva (com predominância no caso do vapor de água).

A interpretação desta etapa deverá levar em linha de conta a perspectiva da transferência de massa, baseada na difusão do agente activante do volume gasoso externo ao carvão para próximo da sua superfície, seguida pela sua difusão nos poros e subsequente adsorção química. Reunidas as condições térmicas inicia-se o ataque ao carbono, surgindo os produtos desta reacção, que obviamente terão que realizar o percurso inverso ao do agente activante. Juntando isto ao conhecimento da decomposição térmica do material em activação e jogando com as variáveis térmicas controláveis, podemos orientar a velocidade do processo nestas sub-etapas. Tentando interpretar este fenómeno existem já publicações em que se modelou

a velocidade de reacção do carbono com vários agentes activantes gasosos [29,30].

### ***Exemplos de carvões activados preparados por activação física de materiais lenho-celulósicos***

Os primeiros exemplos da aplicação neste domínio, surgem com a utilização da madeira na preparação de carvões, descrita em documentos que datam da época do antigo Egipto, como agentes de purificação e limpeza [31,32]. Depois disto surgem exemplos pontuais de continuação de utilização de madeira e outras matérias orgânicas naturais, com origem vegetal e animal, mas só no século XIX, com a necessidade de descolorar várias soluções, surgem as primeiras patentes na Inglaterra [22]. No entanto, o entendimento deste processo como hoje é conhecido, surge no início do século XX, com a utilização de uma montagem envolvendo um forno e recorrendo ao vapor de água e a dióxido de carbono [22]. Ao longo deste século tudo evoluiu muito rapidamente com o conhecimento das possíveis aplicações deste novo produto, tornando este campo apetecível para a Indústria (Calgon Carbon, Carbotech, Chemviron, Norit, Pica, Takeda, entre muitos outros) [33], que ao entrar nesta corrida vai despoletar um desenvolvimento sem paralelo em conjunto com a investigação nas Universidades de todo o Mundo. Nos últimos anos foram publicados resultados interessantes em carvões activados com dióxido de carbono a partir de madeiras de vários tipos (oliveira, eucalipto, sobreiro e outras), cascas de coco e amêndoa, caroços de azeitona, pêsego, ameixa, cereja e damasco; ramos de videira, bagos de uva, bagaço de cana de açúcar, palha [2,34-44]. Ainda neste domínio surgem trabalhos com carvões preparados por activação com vapor de água [45-50] e ar [51], entre outros.

#### **1.4.4 – Activação química**

Outra forma de activação consiste em misturar o material a activar com um agente químico e mediante a conjugação da acção deste e a escolha de condições térmicas adequadas, promover o desenvolvimento da estrutura porosa [22-24]. Importa salientar que neste tipo de activação o material sujeito

à acção do agente químico, designado vulgarmente e adiante por precursor, pode ser um não carbonizado (precursor de variada origem), ou um carbonizado ou mesmo um carvão pré-activado. Neste tipo de activação como a carbonização e activação se processam em simultâneo é possível calcular o rendimento do processo mas não o grau de queima da amostra.

Entre os compostos químicos, tanto de carácter ácido como básico, os mais utilizados são o ácido fosfórico, ácido sulfúrico, hidróxido de sódio, hidróxido de potássio e cloreto de zinco, este último em desuso devido aos problemas ambientais resultantes da utilização de zinco. A viabilidade deste modo de activação está totalmente dependente da capacidade de recuperação do agente activante, sua reciclagem e problemas ambientais relacionados.

Dependendo do sistema composto pelo precursor e agente químico e das características estruturais e químicas a atingir no carvão, assim se adopta um dos vários sub-tipos de activação química, que se distinguem e classificam essencialmente pelo modo de procedimento. Antes de optar por um deles é frequente recorrer a uma pré-impregnação do precursor, entendida como uma lavagem com uma solução ácida, normalmente de ácido sulfúrico e/ou clorídrico [25,52,53] , seguida da lavagem para sua remoção e recuperação, em conjunto com as cinzas e outras impurezas inorgânicas, alcançando-se valores finais de cinzas inferiores a 1%.

Podemos subdividir a activação química em dois modos principais:

i) impregnação

o material na dimensão adequada é misturado com uma solução de concentração e razão mássica (agente químico/precursor) conhecidas; em continuação faz-se a pré-secagem da mistura, sendo aquecida em atmosfera inerte em condições térmicas de taxa de aquecimento, temperatura final e tempo de residência pré-definidas; o produto final é então lavado para completa remoção do agente activante seguido da sua recuperação.

## ii) mistura-física

o agente químico no estado sólido é misturado com o material previamente dimensionado, seguindo-se o aquecimento da mistura nas condições térmicas pretendidas, seguido da lavagem do carvão final e recuperação do químico utilizado.

Em ambos os casos torna-se necessário secar o carvão activado final e moê-lo, pois frequentemente o material surge na forma de agregados de dimensão irregular.

Normalmente esta activação permite obter uma multiplicidade de resultados muito interessantes em termos de estrutura porosa e área superficial. Pode por vezes apresentar ainda vantagens a nível energético, uma vez que com alguns impregnantes, como o  $H_3PO_4$ , é possível utilizar temperaturas finais inferiores às utilizadas na activação física. Nestes casos, a evolução da temperatura ao longo do tempo ganha relevância, dependendo desta muitas das características finais do carvão activado. Relativamente ao rendimento deste tipo de activação, os resultados são bastante diferenciados: i) na activação com  $H_3PO_4$  a temperaturas baixas os valores de rendimento são superiores aos da activação física; ii) enquanto que na activação com KOH a temperatura elevada surgem valores inferiores. No que toca à largura de poro e sua distribuição, geralmente resultam poros de maior dimensão e distribuições mais largas no caso da activação com  $H_3PO_4$ , verificando-se o contrário na activação com KOH.

No caso dos materiais lenho-celulósicos, a acção de alguns agentes químicos tal como o  $H_3PO_4$ , classificados como desidratantes, consiste em promover a desidratação do material celulósico e ao mesmo tempo inibir a formação de alcatrão, conduzindo à queima de carbono desordenado e aromatização da estrutura de carbono, com o despontar da estrutura porosa [22-26,54,55]. Esta resistência à produção de alcatrão justifica os valores mais elevados no rendimento.

## **Exemplos de carvões activados preparados por activação química de materiais lenho-celulósicos**

A activação química com cloreto de zinco foi a mais utilizada até à década de 70 do século XX, porém, devido a problemas ambientais relacionados com a fraca capacidade de recuperação do agente activante, problemas de corrosão e residência de zinco no carvão activado final, verificou-se uma diminuição da sua utilização nos nossos dias [22,25,53,56,57]. Isto levou à alteração das activações químicas dos vários precursores lenho-celulósicos, incluindo casca de noz, coco e avelã, polpa de maçã, ramos de algodoeiro, caroços de pêssego, várias madeiras (carvalho, choupo), lenhina e trigo, para outros agentes químicos. Utilizou-se preferencialmente o ácido fosfórico (à data já utilizado), mas também ácido sulfúrico, hidróxidos de sódio e de potássio, e carbonatos de potássio e sódio [53,54,56,58-64].

### **1.5 - Caracterização estrutural**

#### **1.5.1 - Estrutura física e química dos carvões activados**

Os carvões activados apresentam uma estrutura física, que determina de forma capital a capacidade de adsorção, estando esta totalmente dependente dos espaços existentes entre as folhas aromáticas mais ou menos organizadas que compõem este material. O carbono constrói estas estruturas, ocorrendo ao longo delas heteroátomos de oxigénio e hidrogénio, e outros que em conjunto com a matéria mineral estão na génese das irregularidades apresentadas no arranjo definitivo de folhas aromáticas resultante da acção do agente activante, gasoso ou líquido, sobre o precursor.

Esta estrutura é descrita na bibliografia como semelhante à da grafite, embora neste caso os planos basais de distinta dimensão se encontrem a distâncias desiguais entre si e da grafite, e ainda com diferente orientação espacial e número de planos, com uma organização muito aquém da grafite. A imagem do carvão será próxima de uma amarrotado mais ou menos

pronunciado de folhas poliaromáticas, sempre dependente do material de partida, do agente químico utilizado na activação, das condições térmicas de preparação e do seu grau de activação.

Esta rede de orifícios e canais adopta diversas configurações, determinadas em grande medida pela forma do poro (cilíndrica, fenda, etc) e sua dimensão. Em termos de largura média podemos dividi-los em três grandes categorias, de acordo com a definição da IUPAC [65,66]:

- Microporos: largura inferior a 2 nm

- |   |              |
|---|--------------|
| - primários ou ultramicroporos <sup>7</sup>   | até 0.7 nm   |
| - secundários ou supermicroporos <sup>7</sup> | 0.7 a 2.0 nm |

- Mesoporos: largura entre 2 e 50 nm

- Macroporos: largura superior a 50 nm

O interesse no carvão não será só dependente do tamanho do poro, mas também da proporção relativa das diferentes classes de poros, pois normalmente um carvão activado em função do grau de activação pode apresentar as três gamas de poros em quantidades diferenciadas. Em geral, na activação física quando o grau de queima é baixo dominam os microporos, atingindo normalmente o seu máximo quando aquele ronda os 50%. Para este valor de grau de queima a mesoporosidade começa ser significativa, em resultado do aparecimento de poros de maior dimensão, tendo muitos deles origem no alargamento dos microporos. Em regra os macroporos despontam quando são alcançados valores extremos de grau de activação. Note-se que este esquema de desenvolvimento de porosidade varia substancialmente com o precursor e a metodologia aplicada ao longo da activação.

---

<sup>7</sup> A divisão dos microporos em 2 subtipos não consta da classificação da IUPAC, mas antes é sugerida nas recomendações publicadas em [65,66].

O conhecimento da estrutura física dos carvões é alcançado mediante a adsorção de vários adsorptivos a temperaturas específicas (em especial o azoto a 77K, adsorptivo mais usado) e posterior análise das isotérmicas recorrendo a métodos como:

- Brunauer-Emmett-Teller, BET	[67-71]
- Dubinin-Radushkevich, DR	[68,70-77]
- Dubinin-Astakhov, DA	[74-76]
- Dubinin-Stoeckli, DS	[75,78]
- método $\alpha_s$	[68,70-73]
- método t	[70]
- Barrett-Joyner-Halenda, BJH	[68]
- Horvath-Kawazoe, HK	[68,70,75]
- modelação molecular de adsorção	[78,79]

Obviamente que a aplicabilidade destes métodos não é indiferente ao tipo de poros e sua distribuição, não se esgotando a informação pretendida na aplicação de um só, sendo necessário recorrer a vários que se complementam, interpretando os resultados à luz dos pressupostos dos métodos e/ou modelos não descurando o adsorptivo.

As diferentes técnicas de microscopia desempenham um papel fundamental e complementar na caracterização deste tipo de estrutura, com destaque para a tradicional microscopia electrónica de varrimento, SEM, [80], e outras como a de transmissão, TEM, [81], de transmissão de alta resolução, HRTEM, [82], de força atómica, AFM, [83], de varrimento de efeito de túnel, STM, [83,84], a espectroscopia de Raman [85], e ainda a dispersão de raios X de pequenos ângulos de incidência, SAXS, [86]. Outra técnica utilizada quando poros de maiores dimensões estão presentes é a porosimetria de mercúrio [87].

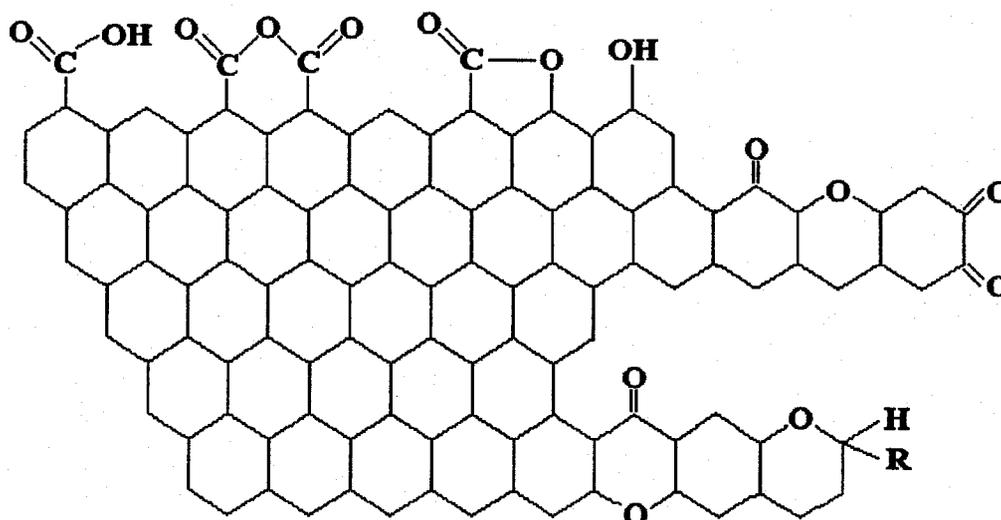
Contudo, o carvão não é apenas essa rede porosa, são também todos os grupos funcionais que vão pontuando a rede de carbono, com maior ou menor densidade e variabilidade, função do precursor, do processo de activação e das variáveis externas da pirólise. Em mais detalhe, esta estrutura

química é composta por centros activos contendo oxigénio, por vezes azoto e hidrogénio e algum enxofre [88]. A maioria destes heteroátomos é função do precursor e em resultado de uma deficiente carbonização passa a incorporar a estrutura química do carvão (anéis heterocíclicos), podendo ainda surgir na superfície (complexos superficiais) como resultado da activação ou tratamentos específicos.

Tudo se complexa quando a activação é de natureza química, ficando os grupos funcionais totalmente dependentes do agente químico utilizado. Assim, a presença de agentes oxidantes, tanto em fase gasosa como líquida, origina complexos oxigenados, responsáveis por diferentes grupos superficiais o que se reflecte na carga superficial e no potencial zeta destes carvões [88-90]. Estes agentes oxidantes originam carvões desgaseificados tanto de carácter ácido como básico, referindo a bibliografia que há propensão para a formação dos primeiros quando o contacto com o oxigénio ocorre a temperaturas entre 200 e 700°C, enquanto os segundos surgem quando há arrefecimento do carvão numa atmosfera isenta de oxigénio, ou na sua presença mas a temperaturas inferiores a 200°C ou superiores a 700°C [22,23,91].

A maioria dos estudos centram-se nas ligações entre o carbono e o oxigénio, pois estas dominam largamente o espectro superficial do carvão activado e ainda na determinação e caracterização da matéria inorgânica, normalmente óxidos de metais, dos quais depende a quantidade de cinzas presente no carvão.

Se o carácter ácido prevalece, o carvão é declaradamente hidrófilo, diminuindo o pH em solução aquosa, aumentando a densidade de carga na sua superfície [23,92]. Os grupos mais comuns e responsáveis pelo carácter ácido são o carbóxico, anidrido, lactona, fenol, carbonilo, éter e quinona. São representados na figura 1.5 da esquerda para a direita, surgindo os que apresentam normalmente maior carácter ácido na primeira camada de anéis benzénicos. O comportamento básico está associado aos centros de Lewis, essencialmente resultantes dos electrões  $\pi$  presentes nos planos poliaromáticos e ainda de grupos pirona e cromeno [93-96]. Estes grupos surgem na parte inferior da figura 1.5.



**Figura 1.5** – Principais grupos oxigenados superficiais de carácter ácido e básico presentes num carvão activado.

Note-se que o carácter ácido ou básico de cada um destes grupos funcionais, é fortemente dependente da sua posição e, conseqüentemente, dos grupos que o rodeiam assim como da sua carga. Logo, é normal encontrar valores diferentes para carvões distintos.

Obviamente, do balanço destas duas tendências surgirá um comportamento global do carvão ao longo de toda a escala de pH, o que em geral permite definir o carvão como um material anfotérico, desde fortemente ácido a básico, passando pelo equilíbrio entre essas duas forças.

Em muitas situações é vantajoso alterar a *porta* de acesso à estrutura porosa, i.e., a largura de poro, mantendo o mais possível a elevada capacidade de adsorção. Para tal, uma das formas frequentes consiste na deposição de carbono no carvão já activado, mediante a pirólise de hidrocarbonetos a temperaturas elevadas, com o objectivo de reduzir a entrada do poro, tendo isso impacto também ao nível da química de superfície [97-99], obtendo-se desta forma os chamados peneiros moleculares. Outra forma de obter carvões activados com elevada selectividade, mediante o estreitamento de poro, consistiu na irradiação do mesmo, com raios  $\gamma$  emitidos pelo  $^{60}\text{Co}$  [100].

De entre as várias técnicas passíveis de utilizar para um melhor conhecimento da estrutura química temos, titulações ácido-base [101-109], titulações mássicas [110-117]; diversas técnicas espectroscópicas: i) infravermelho, FTIR [102,118-124], ii) fotoelectrónica de raios X, XPS [103,109,125]; desadsorção a temperatura programada, TPD [124,126,127]; análise elementar [128]; análise termogravimétrica [103]; ainda outras como, a adsorção em solução aquosa de compostos como o fenol [129,130]; calorimetria de imersão [78,131,132]; cromatografia gasosa [133-135] e voltametria cíclica [136-138].

Só o entendimento completo da estrutura porosa e da natureza química da superfície do carvão poderá permitir uma compreensão satisfatória do processo de adsorção, tanto em fase gasosa como líquida, e consequentemente das suas aplicações. Esta será a plataforma de sustentação do desenvolvimento de carvões com capacidades de adsorção predefinidas, selectivos ao tamanho da molécula e funcionando como peneiros moleculares, ou com grupos superficiais específicos indispensáveis à maximização da interacção com determinados compostos de vital importância nas aplicações em catálise (como suporte no caso de áreas elevadas e/ou efeito de selectividade semelhante mesmo ao dos zeolitos), ou na adsorção de diversos poluentes no domínio do tratamento de águas potáveis e residuais, ou ainda no campo alimentar e farmacêutico, entre outros [22-24,139,140].

### ***Caracterização estrutural por difracção de raios X***

Sendo uma das técnicas utilizadas na análise da estrutura física dos materiais, entre eles também os carvões activados, e apesar da escassa informação obtida quando isoladamente, não deixa de representar uma forma de inferir a estrutura turboestrática do carbono e simultaneamente funcionar como uma medida comparativa entre materiais [140]. A presença de alguma ordem local reflecte-se na obtenção de difractogramas com duas bandas com forma Gaussiana aproximadamente, posicionadas a  $2\theta$  próximo de  $25^\circ$  e de  $42^\circ$ , correspondentes respectivamente aos planos (002) e (10 $\bar{2}$ ) [141,142]. A



última surge da sobreposição de outras duas resultantes dos planos (100) e (101).

As dimensões desses domínios, caracterizadas por uma certa ordem local, podem ser calculadas com base na aplicação das equações de Warren aos planos (002) e (10ℓ) [143,144]. Por analogia com as microcristalites temos, altura ( $L_c$ ) e largura ( $L_a$ ):

$$L_c = \frac{0.90\lambda}{\beta_L \cos\theta_{002}} \quad L_a = \frac{1.84\lambda}{\beta_L \cos\theta_{10l}} \quad (1.3/1.4)$$

correspondendo  $\beta_L$  à largura da banda a meia altura (corrigida do alargamento instrumental),  $\lambda$  ao comprimento de onda dos raios X e  $\theta$  ao ângulo de Bragg entre o feixe e o respectivo plano.

Estas formulações têm origem na equação de Debye-Scherrer [143,144]:

$$L_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta_L \cos\theta_{hkl}} \quad (1.5)$$

representando  $L_{hkl}$  o tamanho médio dos domínios cristalinos,  $k$  o parâmetro de Scherrer ou parâmetro de forma (reflexo da forma dos cristais) e  $\beta_L$  largura da banda em função do tamanho dos cristais.

Particularizando a lei de Bragg para a banda associada ao plano (002) é possível estimar o espaçamento interplanar, indicativo do espaçamento médio entre folhas aromáticas:

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2\text{sen}(\theta_{002})} \quad (1.6)$$

Importa reter que estes valores são estimativas, pois estamos perante carvões activados, em que as folhas aromáticas apresentam alguma desordem resultado da estrutura heterogénea e imperfeita destes materiais. Assim, também a determinação do número de folhas aromáticas surge afectado por essa indefinição:

$$N_p = \frac{L_c}{d_{002}} + 1 \quad (1.7)$$

### 1.5.2 – Adsorção simples?

Obviamente que a resposta a esta questão é não; estamos perante um processo complexo. No entanto, da aplicação de um conjunto de técnicas e do tratamento de resultados com elas obtidos, e mediante a aplicação de alguns modelos, emerge uma visão global mais ou menos complexa de todo este fenómeno. É sobre este processo e alguns dos métodos utilizados neste trabalho que os pontos seguintes se referem.

#### ***Adsorção e alguns métodos de caracterização***

A adsorção pode ser entendida como um fenómeno de interface, em que uma espécie, quer na fase gasosa quer na fase líquida, interactua com o sólido de forma a adoptar a posição energeticamente mais favorável, designando-se a espécie adsorvida por adsorvato<sup>8</sup> e o sólido por adsorvente; ou como o processo que consiste no enriquecimento de um ou mais componentes na camada interfacial e conseqüentemente no aumento da densidade do fluido na vizinhança da interface [23,66,67,145].

---

<sup>8</sup> Designação da espécie quando adsorvida; antes de adsorvida designa-se por adsortivo.

A adsorção tem na sua base interacções e ligações de ordem física e química, resultando daqui as designações de adsorção física e química, que se caracterizam respectivamente por:

- interacções não específicas (independentes da polaridade do adsorvente e do adsorvato) compostas pelas forças de dispersão atractivas (forças de London) e de repulsão de curta distância;
- interacções específicas (forças de Keesom, Debye e interacções por pontes de Hidrogénio);
- presente na formação da multicamada;
- o adsorvato é igual no início e no fim da adsorção (elevada reversibilidade);
- é exotérmica (energia da ordem de grandeza da de condensação do adsorvato, excepto em ultramicroporos);
- equilíbrio rápido;
- determinação da área superficial e tamanho de poro.
- ligações químicas do tipo covalente ou iónico;
- limitada à monocamada;
- inevitavelmente o adsorvato sofre alteração;
- energia semelhante à envolvida na congénere reacção química;
- pode ser necessário uma energia de activação; o processo pode nunca ultrapassar um estado de quasi-equilíbrio;
- determinação de centros activos e cinética de reacção na superfície.

O processo de adsorção está inteiramente dependente das características químicas e físicas do adsorvente. Assim, no caso de um material de carbono não poroso, a adsorção apresenta uma primeira fase simples, correspondente ao preenchimento da monocamada. No entanto, à medida que se progride na formação da multicamada, um outro factor entra em jogo assumindo mesmo o papel principal, designadamente as interações adsorvato-adsorvato [146,145]. Por outro lado, no caso de um material microporoso e olhando cada microporo individualmente, observa-se uma sobreposição dos potenciais das suas paredes, conduzindo a um incremento na energia de interacção entre o adsorvato e o adsorvente [145,146]. Esta intensificação reflecte-se no completo preenchimento desses poros ainda a pressões relativas baixas [147]. Quando no carvão existem também mesoporos, surge o fenómeno de condensação do adsorvato por condensação capilar, que poderá resultar no aparecimento de um ciclo de histerese na desadsorção [145,146]. Em conjunto com os mesoporos, os macroporos desempenham papel fundamental como *auto-estradas* e *estradas* de acesso às *ruas*, que constituem os microporos, por onde circulam os *veículos* adsorptivo.

A presença de um ou vários tipos de poros, e respectiva distribuição, reflecte-se na forma da isotérmica de adsorção, permitindo conjecturar quando não é conhecido à partida o tipo de sólido e o tipo de interações presentes na adsorção. A primeira classificação tipificada de isotérmicas foi proposta em 1940 por Brunauer, Deming, Deming and Teller, BDDT, [148], incluindo cinco tipos, I a V, mais tarde aceite pela IUPAC que viria a acrescentar um tipo VI [66,67]. Na figura 1.6 representam-se as isotérmicas tipo correspondentes a cada uma destas classificações.

A isotérmica de tipo I, é das mais comuns nos carvões activados, sendo característica de materiais declaradamente microporosos e com áreas externas muito reduzidas, como prova o reduzido declive do patamar que se estende desde muito baixas pressões relativas (sinónimo de que o preenchimento de microporos comanda o processo de adsorção) até  $p/p^0 \cong 1$ .

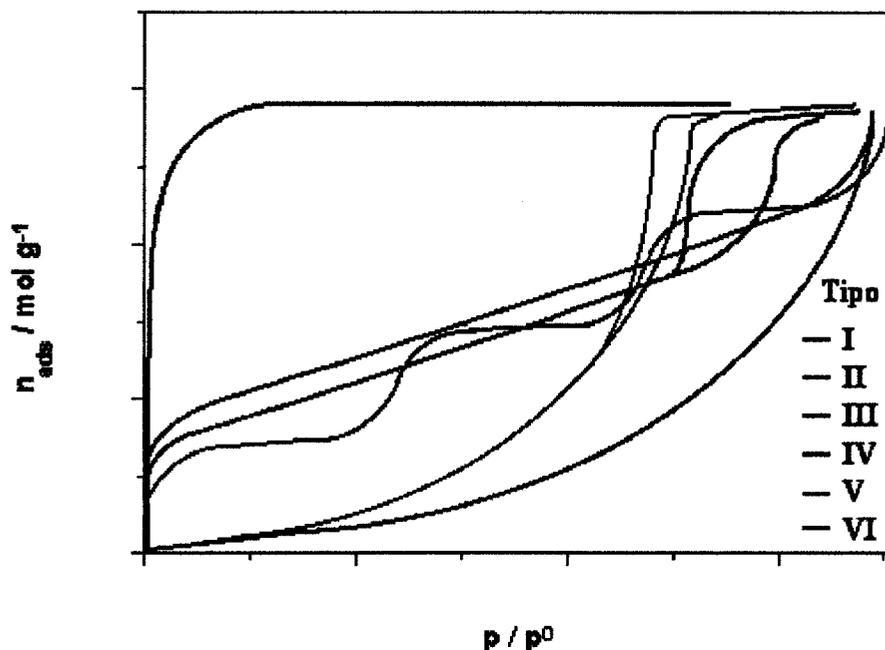


Figura 1.6 – Tipificação da adsorção de acordo com a IUPAC.

Simultaneamente da mais ou menos extensa curvatura da isotérmica tipo I é possível inferir uma maior ou menor distribuição da largura de poros e/ou da maior ou menor largura de poro. Por vezes nestas isotérmicas surge um pequeno ciclo de histerese ao longo da desadsorção que nem sempre se estende até baixas pressões relativas e que é característico da presença simultânea de alguns poros de maiores dimensões.

Neste seguimento foram mesmo propostos por Rouquerol e Sing dois sub-tipos para a isotérmica de tipo I, designados por Ia e Ib [145,149]. O primeiro normalmente associado a materiais compostos na íntegra por microporos de reduzida dimensão (ultramicroporos), enquanto o segundo é característico de materiais com largura de microporos superior (supermicroporos), chegando mesmo por vezes a existir adsorção em monocamada antes de ocorrer o preenchimento dos poros.

Em continuação, surge uma sucinta caracterização de cada um dos seis tipos de isotérmicas:

- I
  - característica de materiais microporosos;
  - área externa reduzida;
  - se presente, a adsorção em multicamada é reduzida.
  
- II
  - característica de materiais não porosos ou macroporosos;
  - adsorção em mono e multicamada;
  - permite determinar a capacidade da monocamada e a área superficial.
  
- III
  - reflexo de uma interacção adsorvato-adsorvente inferior à interacção adsorvato-adsorvato;
  - difícil separar mono e multicamada, impossibilitando a determinação da capacidade de monocamada;
  - efeito cooperativo entre moléculas de adsorvato impede a completa formação da monocamada.
  
- IV
  - semelhante ao tipo II no início, diferenciando-se pelo ciclo de histerese (nalguns casos pode não ocorrer);
  - a irreversibilidade surge associada a processos de condensação/evaporação, envolvendo também por vezes um efeito de percolação.
  
- V
  - a baixas pressões relativas é semelhante ao tipo III;
  - para pressões relativas intermédias há um forte incremento da quantidade adsorvida (função do tamanho de poro);
  - surge um patamar a pressões relativas elevadas (não presente no tipo III).
  
- VI
  - característico da adsorção de moléculas não polares em superfícies homogéneas;
  - preenchimento sucessivo de camadas reflecte-se na formação consecutiva de pequenos degraus.

Após a obtenção experimental da isotérmica coloca-se outra questão: “à luz de que teoria e aplicando que modelo, se fará a interpretação dos resultados experimentais?”. A resposta mais uma vez não pode ser simplista, pois só a complementaridade de vários métodos, uns mais adequados do que outros, permitirá uma caracterização do processo de adsorção de determinado gás sob a formação porosa do sólido.

Normalmente, uma das primeiras caracterizações dos materiais porosos é feita recorrendo a um método desenvolvido na década de trinta do século XX por Brunauer, Emmett e Teller, BET [150]. Trata-se essencialmente de um instrumento comparativo entre materiais porosos, mediante o cálculo da área superficial, que frequentemente constitui o *cartão-de-visita* de um dado sólido poroso relativamente a um dado adsorvivo [145]. Com este modelo avança-se para a análise da multicamada, extrapolando a análise da monocamada idealizada por Langmuir [151], assumindo que a superfície do adsorvente é energeticamente homogénea, que para todas as camadas, exceptuando a primeira, o calor de adsorção é igual ao calor molar de condensação do adsorvivo, quando  $p/p^0$  tende para 1 ocorre a condensação do adsorvivo tendendo o número de camadas para infinito, não levando em conta as interações adsorvato-adsorvato.

Com base nas condições anteriores estabeleceu-se a relação:

$$\frac{p}{n_{ads}(p^0 - p)} = \frac{1}{n_m C_{BET}} + \frac{(C_{BET} - 1)}{n_m C_{BET}} \frac{p}{p^0} \quad (1.8)$$

Nesta representação linear da equação BET,  $p$  e  $p^0$  representam respectivamente a pressão de equilíbrio e a pressão de saturação do adsorvivo à temperatura de adsorção, enquanto  $n_{ads}$  e  $n_m$  correspondem à quantidade adsorvida e à capacidade da monocamada, sendo  $C_{BET}$  uma constante relacionada com a energia de adsorção na primeira camada (intensidade das interações adsorvato-adsorvente).

Esta relação linear na maioria dos casos é muito limitada, sendo obedecida apenas para baixas pressões relativas, com o limite máximo em torno do primeiro terço da escala de pressão relativa [145,146,150,152,153]. Nesta gama de valores, é possível estimar o valor de  $C_{BET}$  e de  $n_m$ , permitindo este último calcular a área superficial específica do sólido, comumente designada por área BET,  $A_{BET}$ , pela relação:

$$A_{BET} = n_m \sigma L \quad (1.9)$$

em que  $\sigma$  corresponde à área média ocupada por cada molécula na monocamada completa e  $L$  a constante de Avogadro [145,154]. Facilmente se percebe que outra fonte de erro importante está na fiabilidade do valor utilizado para  $\sigma$ , que obviamente não será indiferente à superfície do sólido e por isso frequentemente difícil de determinar com a exactidão desejável. No caso do azoto a 77K o valor utilizado é de  $0.162\text{nm}^2$  [145].

Neste ponto pode-se afirmar que a existência de uma boa gama de linearidade, não é sinónimo de validade na aplicação da teoria, enquanto que o inverso pode ocorrer; assim, o factor de decisão passa por olhar o valor de  $C_{BET}$ , decidindo pela validade quando este toma valores superiores a 50 e inferiores a 150, e simultaneamente o degrau da isotérmica surge bem definido, isto no caso das isotérmicas de tipo II e IV [145]. Enquanto que no caso de materiais microporosos, isotérmica tipo I, devido a ocorrer preenchimento dos microporos, frequentemente surgem valores inflacionados de área superficial específica. Esta constatação obrigou a IUPAC a aconselhar a substituição da denominação anterior pela de área superficial aparente, à qual será sempre anexada a temperatura de adsorção e adsorativo utilizado [67]. Porém, tudo isto não invalida o estabelecimento de uma correlação entre o volume microporoso e o valor de área BET, e desta última com o tamanho de poro. Numa tentativa de encontrar o valor real de área superficial, seria necessário subtrair à capacidade de monocamada a quantidade adsorvida nos microporos.

Reconhecendo algumas dificuldades à teoria BET [131,155-157], e constatando a presença de materiais microporosos, tornou-se indispensável recorrer a outras formas de análise que passaram pela utilização da equação de Dubinin e Raduskevich, DR, e pelo método comparativo  $\alpha_s$ .

A primeira surge enquadrada na teoria do preenchimento volúmico de microporos, TVFM, proposta por Dubinin [158], na qual se abandona a hipótese de preenchimento de mono e multicamada, avançando para uma hipótese de preenchimento volúmico dos microporos. Esta conjectura foi reforçada com a explicação em termos energéticos do processo de adsorção nos *ultramicroporos* (microporos *primários*) e *supermicroporos* (microporos *secundários*), respectivamente pelo aumento do calor de adsorção associado a uma intensificação da interacção adsorvato-adsorvente, que ocorre no primeiro caso mas não no segundo, e consequentemente, justificando o preenchimento a pressões relativas muito reduzidas dos microporos mais estreitos [145,159].

A formulação deste método em termos de quantidade adsorvida é:

$$\ln(n_{ads}) = \ln(n_{mic}) - \left(\frac{RT}{\beta E_0}\right)^2 \ln^2\left(\frac{p^0}{p}\right) \quad (1.10)^9$$

Nesta representação linear da equação DR,  $n_{ads}$ ,  $p$  e  $p^0$ , foram definidos atrás, enquanto  $n_{mic}$  corresponde à capacidade dos microporos,  $R$ ,  $\beta$  e  $E_0$ , representam respectivamente, a constante dos gases ideais, o coeficiente de afinidade do adsorvato e a energia característica de adsorção e  $T$  a temperatura de adsorção. Em termos volúmicos basta substituir na equação anterior,  $n_{ads}$  por  $V$  (volume de adsorvato nos microporos) e  $n_{mic}$  por  $V_0$  (volume microporoso acessível ao adsorvato). O valor do coeficiente de afinidade do azoto é de 0.34, resultado da indexação ao valor de referência para o benzeno  $\beta = 1$ .

<sup>9</sup> Uma nota para o facto desta relação poder também representar a equação de Dubinin e Astakhov, DA,

se em vez de  $\left(\frac{RT}{\beta E_0}\right)^2 \ln^2\left(\frac{p^0}{p}\right)$  considerarmos  $\left(\frac{RT}{\beta E_0}\right)^n \ln^n\left(\frac{p^0}{p}\right)$  (um expoente variável).

A gama de linearidade assim obtida, prolongar-se-á tanto mais na gama de pressões relativas, quanto mais a distribuição de poros coincida com a zona de ultramicroporos e simultaneamente não se verifique o efeito de peneiro molecular [160,161]. Da equação desta recta retira-se  $V_0$ , e  $E_0$ , respectivamente, a partir da ordenada na origem e do seu declive. Com base no valor de  $E_0$  ( $\text{kJmol}^{-1}$ ), Stoeckli propôs a sua relação empírica com a largura média do microporo,  $L_0$ , (nm), pela expressão [74]:

$$L_0 = \frac{10.8}{E_0 - 11.4} \quad (1.11)$$

Na análise de vários materiais de carbono começaram a surgir duas gamas de possível linearidade, sempre que os mesmos apresentavam uma estrutura microporosa heterogénea (com *ultramicroporos* e *supermicroporos*), o que levou Dubinin a reorganizar a sua equação de modo a considerar este facto:

$$V_{total} = V_{ultramic} e^{\left[-\left(\frac{A}{\beta E_{ultramic}}\right)^2\right]} + V_{supermic} e^{\left[-\left(\frac{A}{\beta E_{supermic}}\right)^2\right]} \quad (1.12)$$

Com base neste princípio Stoeckli veio propor a sua extensão a toda a isotérmica, cobrindo assim todo o tipo de poros. Desta forma integrou todas as larguras de poros com base numa função gaussiana, que está na origem da equação desenvolvida por Dubinin, Radushkevich e Stoeckli, DRS [162]. Surgia assim uma equação mais abrangente do que a equação DR, que permitia obter a distribuição de tamanho de poros [162].

Outra forma de levar em consideração a heterogeneidade, passa pela utilização da equação DA, Dubinin e Astakhov. Também neste caso e recorrendo ao método de Stoeckli é possível estabelecer a distribuição de tamanho de poros. Uma nota ainda para o valor do expoente,  $n$ , que surge nesta equação e a sua relação com o tipo de sólido, assim temos:

- 1 - sólidos mesoporosos (≡equação de Freundlich)
- ≤ 2 - distribuição de poros larga (≡equação DR se n=2)
- 3 - distribuição de poros estreita

estes são apenas valores indicativos, pois frequentemente o melhor valor para  $n$ , é um valor não inteiro (neste caso o valor considerado foi de 2).

Em relação aos métodos comparativos, o método  $\alpha_s$  um dos mais utilizados, baseia-se na comparação da forma da isotérmica experimental com uma isotérmica padrão ou de referência, com a particularidade de considerar como factor de normalização, a quantidade adsorvida a uma pressão relativa constante, neste caso  $\frac{P}{P^0} = 0.4$  [163]. Com este método proposto por Sing,

consegue-se avaliar a adsorção física em qualquer sistema, independente da forma da isotérmica, sempre que exista uma isotérmica referência, obtida num sólido padrão não poroso de química superficial conhecida e idêntica ao do adsorvente. Nestas condições a interacção adsorvato-adsorvente é semelhante, podendo-se definir uma quantidade adsorvida reduzida,  $\alpha_s = \frac{n_{ads}}{n_{ads0.4}}$ . Da

representação da quantidade adsorvida pela amostra experimental em análise em função do valor de  $\alpha_s$  para a isotérmica padrão, à mesma pressão relativa, deverá resultar uma zona linear para uma gama restrita de valores de  $\alpha_s$ . Da ordenada na origem e do declive dessa recta, obtêm-se indirectamente o volume microporoso e a área externa, respectivamente.

O volume microporoso,  $V_s$ , pode ser calculado admitindo densidades iguais para o adsorvato e para o adsorvativo no estado líquido:

$$V_s = \frac{n_{mic}M}{\rho} \quad (1.13)$$

sendo  $M$  a massa molar do adsorvivo e  $\rho$  a densidade do adsorvato à temperatura de adsorção.

A partir da razão entre as áreas externas da amostra experimental,  $A_s$ , e referência,  $A_{ref}$ , e do declive da recta,  $m_{\alpha_s}$ , podemos calcular a área externa do sólido:

$$A_s = m_{\alpha_s} \left( \frac{A_{ref}}{(n_{ads})_{ref 0.4}} \right) \quad (1.14)$$

Importa salientar algumas considerações, relativamente às vantagens deste método:

- aplicabilidade a qualquer sistema de adsorção física adsorvente-adsorvivo gasoso;
- instrumento de validação de parâmetros obtidos com outros métodos, exemplo da  $A_{BET}$ ;
- identificador de mecanismos de adsorção, preenchimento de microporos, entre outros [164,165];
- distinguir o preenchimento e presença de microporos primários e secundários.

Uma ressalva para a escolha do valor de pressão relativa 0.4, que se justifica com o completo preenchimento dos microporos, conclusão da monocamada, inexistência de condensação capilar e horizontalidade da isotérmica, para esse valor de pressão [145].

### ***Algumas relações entre métodos***

No caso dos materiais de carbono não possuírem microporos observa-se concordância entre a  $A_{BET}$  e  $A_s$ , distanciando-se tanto mais quanto maior for a quantidade desses poros. Desta forma, o método  $\alpha_s$  permite validar a

aplicabilidade do método BET concluindo-se que, quando surge microporosidade apreciável, a  $A_{BET}$  não corresponde ao seu valor real porque não consegue avaliar a soma da área interna e externa.

Relativamente ao método DR, a distribuição de largura de poros será tanto maior quanto menor for a zona de linearidade ao longo da gama de pressões relativas. Assim, quanto maior for a extensão dessa linearidade maior será a proximidade entre os valores de  $V_0$  e  $V_s$ . O valor limite de pressão relativa para uma boa concordância ronda 0.05. Para valores inferiores temos  $V_0 < V_s$ , que resulta da incapacidade do método DR em quantificar os microporos secundários.

### **Adsorptivos e os carvões activados**

Para caracterizar os materiais de carbono são utilizados vários adsorptivos com dimensão, forma e polaridade diferentes. Entre os mais comuns na análise de carvões activados temos argon, azoto, benzeno, diclorometano, dióxido de carbono, hélio, kriptón, metanol, neopentano, n-butano e n-hexano, entre outros [145,156,166-171]. Os pontos a favor da utilização de um determinado adsorptivo relativamente a outro, variam com o sólido em análise (tipo de superfície, tamanho médio de poro, distribuição de poros), o método de análise, entre outros. No entanto, nas mesmas condições e se for vantajoso nessa situação em particular, levam dianteira os adsorptivos inertes relativamente ao carvão, com moléculas o mais próximo da esfericidade, de área conhecida nas condições de trabalho e acessibilidade a determinada gama de poros.

No caso particular dos materiais microporosos, o mais utilizado é o azoto, seguindo-se frequentemente o dióxido de carbono. Esta utilização surge como necessidade de conseguir avaliar adequadamente os microporos de menor e maior dimensão. O facto da adsorção de dióxido de carbono se realizar a temperaturas mais elevadas (0 e 25°C respectivamente 273 e 298K) permite uma melhor difusão do adsorptivo ao longo da estrutura porosa. Assim, e devido ao menor diâmetro cinético da molécula de dióxido de carbono

contorna-se a possível obstrução dos microporos menores aquando da adsorção de azoto a 77K [76].

Esta dicotomia de utilização é no entanto acompanhada de alguma polémica, pois enquanto alguns autores defendem que o dióxido de carbono só adsorve em microporos primários, uma vez que a acessibilidade aos microporos mais largos é vedada pela elevada pressão de saturação, outros há que não têm tanta certeza, uma vez que o dióxido de carbono será muito mais propenso a interactuar com os centros activos ao longo da superfície do sólido.

Como referido acima, também o hélio já foi utilizado, com a vantagem de ser uma molécula monoatómica, esférica, de reduzida dimensão e fraca interacção com os grupos superficiais, enquanto as desvantagens residem, na baixa temperatura de trabalho (-268.8°C), elevada condutividade térmica e a explicação da sua difusão implicar aspectos de dinâmica quântica.

## **1.6 – Adsorção em fase líquida**

### **1.6.1 – Importância da adsorção em fase líquida**

Além da adsorção em fase gasosa, outro importante domínio de investigação reside na adsorção em fase líquida, por materiais de carbono, de diferentes solutos. Os últimos anos mostram que, por exemplo, o tratamento de água potável, em termos de toxicidade, odores e sabores, implica a remoção de compostos orgânicos sintéticos e naturais (pesticidas, herbicidas, detergentes, compostos fenólicos, substâncias húmicas, entre outros) e ainda de metais pesados, passa cada vez mais pela utilização de carvões activados [32,172-174].

Assim, não só do ponto de vista da aplicabilidade, uma vez que no dia a dia muitas das utilizações destes materiais porosos ocorrem em sistemas aquosos (além da água para consumo humano, tratamento de águas residuais, efluentes industriais, indústria farmacêutica e outros), mas também do ponto de vista da uma melhor caracterização dos materiais de carbono e dos adsorvatos, mediante a adsorção de moléculas específicas e da análise dos

mecanismos de interacção adsorvato-adsorvente, esta área ganha mais interesse [32,175-178]. Vantagens como a capacidade de adsorção, selectividade, estabilidade e ainda a capacidade de regeneração e resistência ao manuseamento, favorecem os carvões activados como adsorventes relativamente a outros materiais.

Este tipo de adsorção tem cada vez mais interesse neste domínio. No entanto, antes de avançar neste campo a primeira ideia a reter é a de que, apesar dos grandes avanços tanto no domínio teórico como experimental, muito há ainda a desvendar e por explicar, em especial na presença de estruturas heterogéneas carbonosas [175,179-183].

Em contraposição com a facilidade de procedimento surge uma interpretação frequentemente complexa, em resultado de mecanismos de interacção sólido-soluto com multivariáveis, incluindo o comportamento do sólido poroso e do adsorvato em distintas condições de pH, temperatura, eventual fluxo da solução, e ainda aspectos cinéticos da adsorção do adsorvato entre outros [175,184,185].

### **1.6.2 - Adsorvatos/Adsorvatos mais utilizados**

Subjacente à escolha dos adsorvatos está frequentemente o seu interesse industrial e assim, a grande maioria envolve poluentes orgânicos como os compostos fenólicos e os corantes [173,174,186-200]. Além destes, também a adsorção de alguns metais tem merecido atenção [116,191,201-207].

O interesse nos compostos fenólicos resulta do seu impacto em termos de toxicidade no meio ambiente, em particular na vida marinha e consequentemente com a sua entrada na cadeia alimentar, acabando por ter graves consequências ao nível da saúde humana, resultado do seu carácter carcinogénico e cumulativo. A sua presença é incontornável nas águas residuais das indústrias da refinação do petróleo e óleos, das fábricas de produção de plásticos, tintas e resinas, nas indústrias farmacêutica e química, as quais funcionam como principais fontes deste tipo de compostos. Neste

processo, os carvões activados desempenham papel fundamental na retenção desses compostos ou mesmo na sua extracção de meios já contaminados impedindo a sua progressão imparável no ecossistema terrestre.

### **1.6.3 – Comportamento de algumas variáveis na adsorção em fase líquida**

Na análise da adsorção em fase líquida, além do conhecimento do adsorvente e do adsorvido, tudo se complexa quando se tenta perceber a forma de mobilidade das espécies constituintes deste último no seio do solvente e as suas mútuas interacções. Para além disto o papel do solvente na competição com o adsorvido pela superfície do adsorvente é fundamental na compreensão da adsorção.

No caso particular da adsorção de compostos fenólicos por materiais de carbono, as interacções envolvidas incluem: forças de dispersão entre electrões  $\pi$  do adsorvato e do adsorvido, transferências de electrões dos grupos superficiais contendo oxigénio nos carvões para os anéis aromáticos dos compostos fenólicos e vice-versa [175,208,209]. Além destas, são ainda essenciais as ligações por ponte de hidrogénio especialmente em sistemas aquosos.

Tal como na adsorção gás-sólido, a estrutura porosa e a natureza química do adsorvente são factores fundamentais. Entre eles podemos particularizar [176,188,210-213]:

- o seu conteúdo em oxigénio (determinante na capacidade da água em se ligar à superfície bloqueando o acesso do adsorvido);
- a sua área superficial;
- a distribuição de tamanho dos poros (alguns dos microporos de menor dimensão poderão ser inacessíveis a adsorvidos de maior dimensão).

Adiante identificamos e avaliamos a forma como alguns dos aspectos relacionados com o adsorvivo influenciam a adsorção em fase líquida [173,176,210,214-218]:

- geralmente associado a uma maior solubilidade do adsorvivo, surge uma menor capacidade de adsorção; a explicação passa pela disputa do adsorvivo por parte do carvão e do solvente, sendo isso evidente em soluções aquosas quando o adsorvivo apresenta grupos polares com elevada afinidade para a água; conseqüentemente a capacidade de adsorção do carvão diminui;
- normalmente quanto mais elevada é a massa molar do adsorvivo maiores são as quantidades adsorvidas;
- alguns trabalhos relacionam o valor da constante de acidez,  $K_a$ , com a capacidade de adsorção tendo-se verificado que a valores mais elevados de  $pK_a$ , correspondem quantidades adsorvidas superiores; deduz-se que a ionização não favorece a adsorção nos carvões activados;
- os resultados publicados mostram que a adsorção é favorecida quando decorre a temperaturas inferiores, tanto em termos quantitativos como cinéticos, o que está em completo acordo com o facto deste processo ser exotérmico;
- uma maior similitude entre o tamanho da molécula do adsorvivo e a largura do poro, favorece o processo de adsorção;
- a polaridade e localização dos grupos funcionais (determinantes do  $pcz$ ) influencia de forma diferenciada a interacção entre adsorvato e carvão activado;
- compostos com cadeias ramificadas favorecem a adsorção em comparação com compostos mais lineares;
- comparando moléculas da mesma natureza química e tamanhos diferentes, as de maior dimensão levam vantagem no processo de adsorção;
- a velocidade de agitação do sistema de adsorção, parece também influenciar a taxa de adsorção e a quantidade adsorvida, com resultados por vezes contrários dependendo do sistema em particular.

#### 1.6.4 – Equações utilizadas na análise das isotérmicas experimentais

Na literatura surgem várias teorias, equações e modelos para explicação da adsorção em fase líquida, dependendo do par adsorvato-adsorvente a adequação e qualidade dos resultados com eles obtidos. Na maioria dos casos quando se faz a representação da quantidade adsorvida em função da concentração de equilíbrio, surgem isotérmicas de tipo I, com formas distintas resultantes da conjugação da acção dos factores anteriores. Por vezes isso não se verifica, mas uma observação preliminar da isotérmica experimental, permite por si só detectar e identificar o tipo de afinidade entre o adsorvato e o adsorvente [219].

Entre os modelos mais utilizados no tratamento das isotérmicas de adsorção de monocomponentes temos as equações de Freundlich (1906), Langmuir (1918), DRK (1981), McKay (1982), Tempkin (1940), Langmuir-Freundlich (1948/Sips), Redlich-Peterson (1959) e Toth (1971) [220-224]. As expressões podem ser divididas em equações com 2 e 3 parâmetros, sendo as últimas três aquelas que não permitem um ajuste linear. Note-se, que na grande maioria destas equações as variáveis envolvidas são as mesmas ou similares, diferindo no arranjo destas.

A apresentação e explicação mais detalhada das equações utilizadas neste trabalho é feita nos pontos seguintes.

##### 1.6.4.1 – Equação de Freundlich

Subjacente à equação de Freundlich, está a ideia de que, a um aumento da concentração do adsorvato corresponderá um incremento da quantidade de adsorvato na superfície do material poroso. A sua formulação matemática é do tipo exponencial, daí resultando, matematicamente, a hipótese de uma quantidade adsorvida infinita:

$$n_{ads} = K_F (C_{eq})^{1/n_F} \quad (1.15)$$

em que  $n_{ads}$  corresponde à quantidade adsorvida por grama de sólido poroso,  $K_F$  a constante de Freundlich,  $C_{eq}$  a concentração de equilíbrio e  $n_F$  o expoente de Freundlich.

A constante de Freundlich está relacionada com a capacidade de adsorção, enquanto que o valor do expoente  $1/n_F$  reflecte a heterogeneidade da superfície do adsorvente. Este último vem permitir uma maior aproximação aos sistemas reais envolvendo carvões activados, materiais heterogéneos e consequente aplicação. A heterogeneidade da superfície é tanto maior quanto mais o valor de  $1/n_F$  se afastar de um e aproximar de zero, reflectindo-se isso na curvatura da isotérmica.

Aplicando logaritmos à expressão anterior surge:

$$\ln(n_{ads}) = \ln(K_F) + \frac{1}{n_F} \ln(C_{eq}) \quad (1.16)$$

Com base no declive da recta e na ordenada na origem, é possível obter o expoente de Freundlich e a constante de Freundlich, correspondendo  $K_F$  à quantidade adsorvida quando  $C_{eq} = 1$ .

#### 1.6.4.2 – Equação de Langmuir

Os pilares desta equação correspondem à suposição de que a superfície do adsorvente é homogénea e que a cobertura da superfície é limitada a uma monocamada, não considerando as interacções laterais entre as moléculas do adsorvato e a porosidade do adsorvente.

A expressão que a descreve é:

$$n_{ads} = \frac{n_m C_{eq} K_L}{1 + C_{eq} K_L} \quad (1.17)$$

representando  $K_L$  a constante de Langmuir. Sendo uma constante expressa em termos de energia, segundo vários autores pode ser entendida como uma medida da afinidade entre o adsorvato e o adsorvente. Um rearranjo desta equação permite obter a equação de uma recta na forma:

$$\frac{C_{eq}}{n_{ads}} = \frac{1}{n_m K_L} + \frac{1}{n_m} C_{eq} \quad (1.18)$$

sendo possível determinar a capacidade da monocamada e a constante de Langmuir a partir, respectivamente, do declive e da ordenada na origem da representação de  $\frac{C_{eq}}{n_{ads}}$  em função de  $C_{eq}$ .

Para concentrações de adsorvato diminutas esta equação reduz-se a uma relação linear do tipo Lei de Henry.

#### 1.6.4.3 – Equação DRK

Alguns trabalhos demonstraram que a adsorção de alguns compostos, entre eles os compostos fenólicos, em fase líquida podia ser explicada com base numa equação do tipo DRK, Dubinin-Radushkevich-Kaganer, [221]:

$$n_{ads} = n_m \exp \left\{ - \left[ \frac{RT}{E_S} \ln \left( \frac{C^*}{C_{eq}} \right) \right]^n \right\} \quad (1.19)$$

em que  $C^*$  corresponde à concentração de saturação do adsorvido nas condições experimentais,  $E_s$  uma energia característica da adsorção e  $n$  um expoente variável.

Rearranjando e logaritmizando a equação anterior surge a expressão:

$$\ln(n_{ads}) = \ln(n_m) + \left( -\frac{1}{(E_s)^n} \right) \left[ RT \ln \left( \frac{C^*}{C_{eq}} \right) \right]^n \quad (1.20)$$

Considerando  $n = 4$  (uma vez que este valor permitiu um ajuste numa gama mais larga de concentrações relativas  $\left( \frac{C^*}{C_{eq}} \right)$ , em trabalhos envolvendo compostos fenólicos e carvões activados), e representando  $\ln(n_{ads})$  em função de  $\left[ RT \ln \left( \frac{C^*}{C_{eq}} \right) \right]^4$ , é possível determinar a capacidade da monocamada e o valor de  $E_s$ .

#### 1.6.4.4 – Equação de McKay

Esta equação proposta por McKay em 1982, apresenta melhores resultados na gama de menores concentrações:

$$\frac{1}{n_{ads}} = \frac{1}{n_m} + \left( \frac{1}{K_{MK} n_m} \right) \frac{1}{C_{eq}} \quad (1.21)$$

Uma observação mais atenta mostra que esta expressão consiste numa forma alternativa da equação de Langmuir, sendo por isso muitas vezes denominada de equação de Langmuir II. A capacidade da monocamada e a constante de McKay,  $K_{MK}$ , obtêm-se, respectivamente, a partir da ordenada na origem e do declive da representação linear.

### 1.6.4.5 – Equação Redlich-Peterson

A percepção de que a adsorção ao longo de uma elevada gama de concentrações de equilíbrio não podia ser explicada apenas por duas variáveis e uma simples relação linear, levou-os a propor uma equação empírica com 3 parâmetros:

$$n_{ads} = \frac{K_R C_{eq}}{1 + a_R (C_{eq})^{\beta_R}} \quad (1.22)$$

sendo  $K_R$  a constante de Redlich-Peterson,  $a_R$  o expoente de Redlich-Peterson e  $\beta_R$  um factor de heterogeneidade (simultaneamente caracteriza a força da interacção adsorvato-adsorvente). O valor de  $\beta_R$ ,  $0 \leq \beta_R \leq 1$ , indicará a presença de uma superfície tanto mais heterogénea quanto mais se aproximar de um. A linearização da expressão anterior não permite a sua resolução, sendo necessário optar por outra expressão:

$$\frac{C_{eq}}{n_{ads}} = \frac{a_R}{K_R} (C_{eq})^{\beta_R} + \frac{1}{K_R} \quad (1.23)$$

Os pontos resultantes da representação de  $\frac{C_{eq}}{n_{ads}}$  em função de  $C_{eq}$ , foram sujeitos a um ajuste, com base numa função do tipo *allometric II*, fórmula geral  $y = mx^\delta + b$ , tendo por base um conjunto sucessivo de iterações até à obtenção de um coeficiente de correlação,  $R^2$ , o mais próximo de 1.

Uma observação um pouco mais atenta da equação anterior mostra que:

- quando  $\beta_R = 1$ , converte-se na equação de Langmuir;
- se a cobertura da superfície por moléculas de adsorvato é diminuta, aproxima-se da equação de uma isotérmica linear (lei de Henry);
- para concentrações elevadas de adsorvato reduz-se à equação de Freundlich.

### **1.6.5 – Regeneração de carvões activados**

Por vezes a viabilidade da utilização de carvões activados depende da possibilidade da sua reutilização. Assim, é cada vez mais importante conhecer e explorar a regeneração térmica, química e biológica destes materiais [225,226].

O entendimento deste processo como o condicionamento do carvão de forma a favorecer a desorção total ou parcial do adsorvato, recorrendo à utilização isolada ou combinada de: carbonização e/ou pirólise, oxidação, utilização de fluídos supercríticos, solventes orgânicos, surfactantes, vapor de água, processos catalíticos, electroquímicos, irradiação com microondas, entre outros, desperta cada vez mais atenção [225,227-235].

Independentemente das vantagens e desvantagens de cada um destes métodos, fortemente dependentes das características do carvão e do adsorvato envolvidos, o objectivo passa por alcançar e manter valores próximos da completa regeneração. Relativamente à forma de determinação desse valor também não existe unanimidade [236]. No entanto, a bibliografia mostra que tanto com métodos clássicos ou mais recentes são alcançados valores muito interessantes [225,234,237,238].

Após cada etapa de regeneração surge um carvão mais ou menos alterado, evoluindo frequentemente para um material com características estruturais e químicas bastante diferentes das iniciais. Estas diferenças resultam não só do processo de adsorção mas também do método de regeneração em si, em particular: retenção de algum adsorvato, perda de carbono, alteração da química de superfície, bloqueio de alguma porosidade, criação de poros de maior dimensão, diminuição da área superficial e outros.

### **1.7 – Preparação de materiais compósitos**

Na actualidade muitos dos desafios tecnológicos, em especial no domínio industrial e ambiental, podem ser total ou parcialmente solucionados

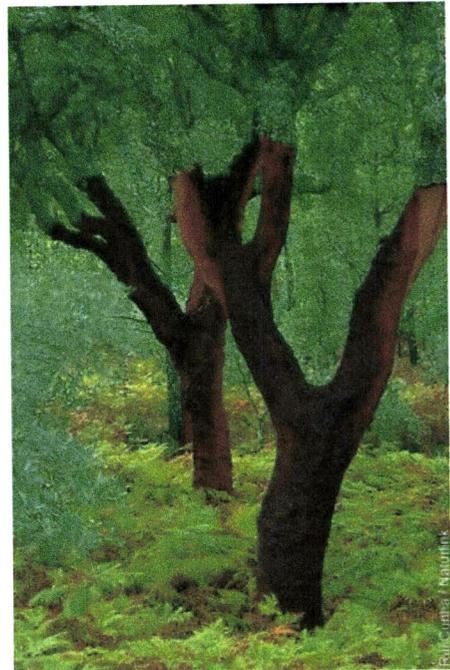
utilizando materiais porosos com as características dos carvões activados. O senão desta questão prende-se com o facto da forma tradicional de apresentação dos mesmos, em pó ou granulado, não o permitir. Surgem como possíveis aplicações nos domínios de tratamento de águas, protecção pessoal, armazenamento e/ou separação de gás, catálise, armazenamento de energia, medicina, retenção de dioxinas em fornos de queima de lixos, entre outras [239].

Trata-se muitas vezes de um problema de resistência mecânica, solucionado ou atenuado com o recurso a diversos materiais, normalmente polímeros (como espumas poliuretanas, resinas fenólicas), materiais cerâmicos ou outros mais vulgares como pó de talco e carbonato de cálcio, cujas funções principais são as de, aglomerante, reforço físico e/ou preenchimento parcial do material poroso [31]. Desta forma e partindo de carvões activados da mais diversa proveniência, fibras de carbono activadas [240,241], carvões activados de origem lenho-celulósica [242,243], surgem peças da forma mais diversa (*esferas, discos, tijolo furado, tubos*), membranas, e ainda telas e filtros, por vezes flexíveis, mas de dimensionamento estável [244-248]. O tipo de carvão, tanto em termos de dimensão (fibras curtas ou compridas, granulado ou pó) como de forma, definirá o carácter do material final, fibroso ou de partículas, com e sem orientação privilegiada. Por vezes no início do processo o material de carbono não surge ainda na forma de carvão activado, sendo antes obtido ao longo do processo de fabrico. Abundam ainda exemplos em que os materiais utilizados como aglomerantes em determinados casos, surgem noutros processos como precursores dos futuros adsorventes (carvões activados).

Da combinação dos vários materiais, da forma de condução do processo de fabrico e dos objectivos finais, assim as propriedades porosas e químicas do sólido terminal serão semelhantes ou muito diferentes das do carvão activado inicial. Entre os mais comuns temos a obtenção de peneiros moleculares via bloqueio parcial da entrada dos poros, alteração da distribuição da largura de poros, da química superficial e alteração da área superficial, o que permite utilizações em condensadores de dupla camada, armazenamento de metano, dióxido de carbono, entre outros [240,246,249].

Um dos procedimentos experimentais mais comum, consiste em misturar o carvão com o ligante previamente dissolvido, resina no nosso caso, seguindo-se uma pré-secagem e cura da resina, seguido da compressão mecânica sob vácuo desta mistura intermédia moldável, à continuação faz-se a carbonização do material intermédio (alcançando-se a estabilidade mecânica e térmica), finalmente e sempre que vantajoso, submete-se a uma activação final [250]. Além deste método húmido, há outros em que a mistura dos constituintes é feita a seco [251].

Surge então um adsorvente estável de potencial acrescido, pela utilização em situações impeditivas à partida, que no entanto mantém o seu carácter regenerável.



## **2 – Parte Experimental**



## 2 – Parte Experimental

### 2.1 - Equipamento, reagentes e gases

#### 2.1.1 - Produção de carvões activados e materiais compósitos

A preparação de carvões activados e materiais compósitos foi feita no forno horizontal tubular da marca Thermolab tipo TH, com tubo de sílica de 100cm de comprimento e porta amostra de sílica. O forno foi programado com um controlador de temperatura modelo 904 da marca Eurotherm, acoplado a um sistema medidor de caudal, utilizando azoto C45 da Gasin (pureza 99.995%) e dióxido de carbono C50L da Linde (pureza 99.999%). O dispositivo experimental surge representado na figura 2.1.

Na preparação de carvões activados quimicamente, foram utilizados os seguintes agentes químicos: ácido fosfórico a 85%, (p.a.) da Riedel-de Haën,  $H_3PO_4$ , hidróxido de potássio da Merck (p.a.), KOH, hidróxido de sódio da Pronolab (p.a.), NaOH, carbonato de sódio da J.M.G.Santos (pureza 99.5%),  $Na_2CO_3$ , carbonato de potássio da Mallinckrodt (p.a.),  $K_2CO_3$ . Todo o material precursor para activação química, foi previamente lavado com ácido sulfúrico 95-97%, p.a. da Riedel-de Haën.

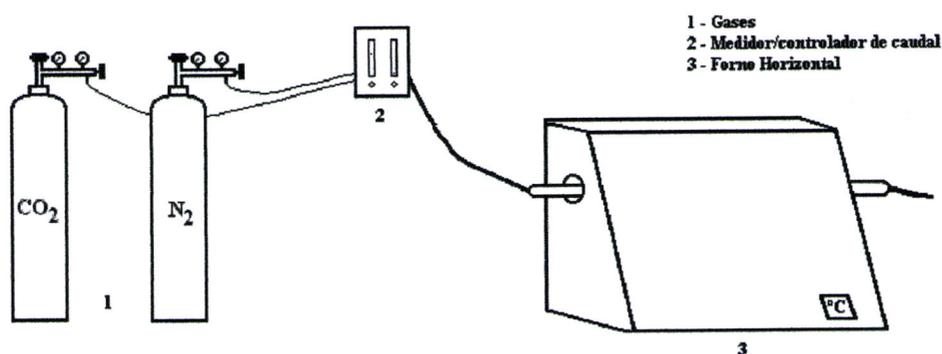


Figura 2.1 - Instalação utilizada na produção de carvões e compósitos.

Na obtenção da amostra activada com vapor de água, foi necessária a utilização de uma manta de aquecimento modelo EM1000/CE MK5 da Electrothermal.

Na preparação dos compósitos foi utilizada como aglomerante uma resina do tipo fenólico ilustrada na figura 2.2, designada comercialmente por NARPRINT 792, fornecida pela empresa NARES, com uma massa molar média de  $35000 \text{ g mol}^{-1}$ , cloud point<sup>1</sup>  $140^\circ\text{C}$ , viscosidade no reómetro de  $21 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  a uma temperatura de  $23^\circ\text{C}$  e um  $\text{IA}^2$  de  $20 \text{ mg}$  de KOH por grama de resina. Em testes preliminares, utilizou-se o carvão activado comercial NORIT SX Plus, fornecido pela NORIT N.V.. Como solvente da resina, utilizou-se tolueno,  $\text{C}_7\text{H}_8$ , p.a. da Riedel-de Haën.



**Figura 2.2** – Resina comercial NARPRINT 792.

<sup>1</sup> Também chamado de ponto de névoa ou de turbidez.

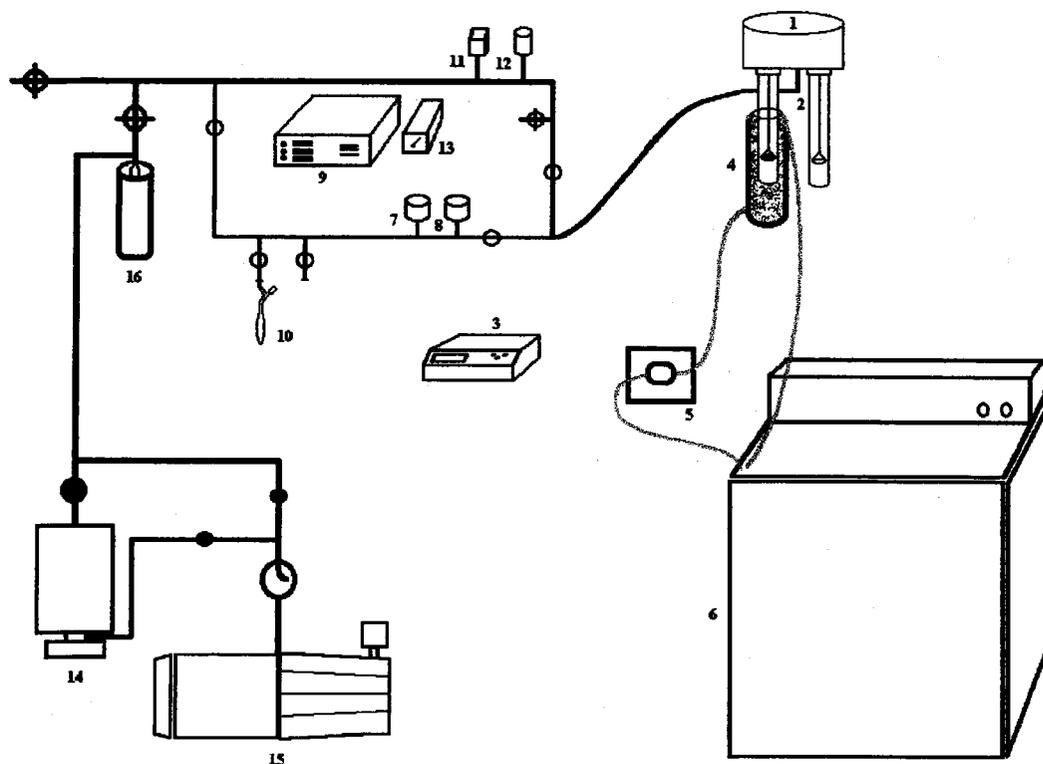
<sup>2</sup> Índice de acidez, IA, é igual ao número de miligramas de KOH necessário para neutralizar os ácidos contidos num grama de resina.

### 2.1.2 - Adsorção de azoto a 77K

As isotérmicas de adsorção de azoto foram efectuadas no equipamento automático de análise volumétrica, modelo Sorptomatic 1990, da CE Instruments, controlado informaticamente com o software Sorptomatic 1990 v.1.00., destacando-se dos seus componentes um sistema de bombas de vácuo, rotatória e turbomolecular, da marca Edwards, com um limite máximo de cerca de  $10^{-7}$  mbar. Foi também neste equipamento que se processou e controlou a desgaseificação das diferentes amostras [252]. Os gases utilizados foram azoto N50 da Air Liquide (pureza 99.999%) e hélio 5.0 da Linde (pureza 99.999%), como adsortivos, e ar industrial ( $N_2+O_2$ , “ar zero”) para movimentação do pistão.

### 2.1.3 - Adsorção de benzeno a 298K

A adsorção de benzeno foi feita pelo método gravimétrico numa instalação em pirex, equipada com uma microbalança modelo Mk2 e controlador Disbal da marca CI Electronics, com sistema de vácuo constituído por bomba rotatória modelo RV5 da Edwards e uma difusora modelo PDR250 da Alcatel, com sensores de pressão: Barocel da Edwards, modelos 622 (0-100mbar) e 600 (0-1000mbar), Pirani da Edwards modelo PRE10K e Penning da Edwards modelo CP25EK, representados na figura 2.3. A desgaseificação da amostra foi feita num forno vertical, construído no laboratório, programável pelo controlador modelo 2116 da Eurotherm. A adsorção ocorreu a temperatura controlada, com o auxílio de um banho termostaticado LTD20G da Grant e uma bomba peristáltica modelo 7521-45 da Masterflex. O benzeno foi fornecido por J.M.G.Santos (pureza 99.8%).



**Figura 2.3** - Instalação de vácuo gravimétrica utilizada na adsorção de benzeno.

- |                                       |                                 |
|---------------------------------------|---------------------------------|
| 1 - Microbalança CI Electronics       | 9 - Medidor AGC da Edwards      |
| 2 - Cestos em pirex da microbalança   | 10 - Ampola com benzeno         |
| 3 - Controlador Disbal CI Electronics | 11 - Sensor Pirani PRE10K       |
| 4 - Vaso térmico                      | 12 - Sensor Penning CP25EK      |
| 5 - Bomba peristáltica modelo 7521-45 | 13 - Medidor Pirani Edwards 502 |
| 6 - Banho termostaticado LTD20G       | 14 - Bomba difusora PDR250      |
| 7 - Sensor de pressão 100mbar         | 15 - Bomba rotatória RV5        |
| 8 - Sensor de pressão 1000mbar        | 16 - Armadilha de frio          |

### 2.1.4 - Adsorção em fase líquida de compostos fenólicos

A adsorção de compostos fenólicos em carvões activados e compósitos, decorreu nos banhos termostatizados com agitação modelo SS40-D da Grant e modelo WB14 com agitador acoplado modelo SV 1422, ambos da Memmert. Os compostos fenólicos utilizados foram *p*-nitrofenol (pureza 99+%), *p*-clorofenol (pureza 99+%), *p*-cresol (pureza 99%) e fenol (pureza 99+%), fornecidos pela Aldrich. Usou-se hidróxido de sódio da Pronolab (p.a.) e ácido clorídrico a 37% (p.a.), da Riedel-de Haën no controle do pH do meio de adsorção.

### 2.1.5 - Doseamento dos compostos fenólicos

A quantificação destes compostos foi feita recorrendo ao espectrofotómetro de Ultra Violeta-Visível, UV-Vis, modelo U-3010 da marca Hitachi, comandado pelo software UV Solutions 1.2 [253].

### 2.1.6 - Análise elementar

Para a determinação de carbono, hidrogénio, azoto, enxofre e oxigénio, CHNS e O, utilizou-se o analisador elementar da marca Eurovector, modelo EuroEA 3000, controlado informaticamente com o software Callidus™, utilizado ainda na aquisição e tratamento de resultados. Na análise de CHNS e O utilizaram-se cápsulas, 3.5x5mm, de tungsténio e de prata, respectivamente, contendo amostra, cuja massa foi determinada numa microbalança da marca Sartorius AGP Gottingen, modelo M2P, com resolução de 0.001mg. Como padrões utilizaram-se a sulfanilamida ( $C_6H_8N_2O_2S$ , 41.84% de carbono, 4.68% de hidrogénio, 16.27% de azoto, 18.62% de enxofre e 18.58% de oxigénio) para determinação de CHNS, enquanto que no doseamento de O, utilizou-se a ciclohexanona-2,4-dinitro fenil hidrazona ( $C_{12}H_{14}N_4O_4$ , 51.79% de carbono, 5.07% de hidrogénio, 20.14% de azoto e 23.00% de oxigénio) [254]. Hélio 4.6 da Linde (pureza 99.996%) foi utilizado como gás de arrasto e oxigénio 4.5 da Linde (pureza 99.995%), utilizado na combustão completa da amostra. Tanto o

tubo onde ocorre a combustão como a coluna cromatográfica para análise dos gases produzidos varia com o tipo de análise, CHNS ou O.

### **2.1.7 - Análise termogravimétrica**

Na termogravimetria utilizou-se o modelo TG 1500+ da Rheometric Scientific [255], que utilizou como gás de arrasto, azoto N50 da Air Liquide (pureza 99.9990%), controlado pelo software RSI Orchestrator versão v6.3.2.

### **2.1.8 - Determinação do teor de cinzas**

Para a determinação de cinzas utilizou-se o forno horizontal tubular da marca Thermolab tipo TH, programável por controlador de temperatura modelo 904 da marca Eurotherm, com tubo de sílica de 100cm de comprimento e porta amostra de cerâmica.

### **2.1.9 - Determinação do ponto de carga zero**

Na determinação do pcz utilizou-se o medidor de pH modelo 2002 da Crison utilizando um microeléctrodo combinado de pH da Crison modelo 52-08 com diâmetro de 3mm. A dispersão de carvão era colocada em soluções de nitrato de sódio (Riedel-de Haën (p.a.)), hidróxido de sódio (Pronolab (p.a.)) e água bidestilada (condutividade  $1.53\mu\text{Scm}^{-1}$ ), no banho termostaticado com agitação modelo SS40-D da Grant.

### **2.1.10 - Difraccção de raios X**

Os difractogramas foram executados no difractómetro da marca Bruker AXS D8 Advance, com uma fonte de radiação  $\text{CuK}\alpha$  de comprimento de onda 0.150619nm, e um espectrogoniómetro  $\theta$ - $\theta$ . Este equipamento foi controlado pelo software DIFFRAC<sup>plus</sup>, sendo os difractogramas analisados com recurso ao software Winfit, v.beta release 1.2.1 [256].

### **2.1.11 - Espectroscopia de infravermelho**

Os espectros de infravermelho foram realizados num espectrómetro modelo Paragon1000PC da Perkin-Elmer com acessório de reflectância difusa, DRIFTS, controlado pelo software Spectrum v.1.10B [257]. A secagem do carvão decorreu na estufa modelo UM 400 da Memmert.

### **2.1.12 - Microscopia electrónica de varrimento**

As imagens de microscopia electrónica foram obtidas no microscópio electrónico de varrimento da R.J. Lee Group Incorporation, modelo Personal SEM, existente no departamento de Geociências da Universidade de Évora.

### **2.1.13 - Equipamento comum**

Balança analítica modelo AG245 da Mettler Toledo com resolução de 0.1mg.

Balança Sartorius AGP Gottingen, modelo BL210S, com resolução de 0.1mg.

Balança Sartorius AGP Gottingen, modelo BP 211D, com resolução de 0.01mg.

Estufas da WTB-Binder e da Memmert modelo UE 200.

## **2.2 – Procedimentos experimentais**

### **2.2.1 - Produção de carvões activados**

#### **2.2.1.1 – Preparação e características do precursor**

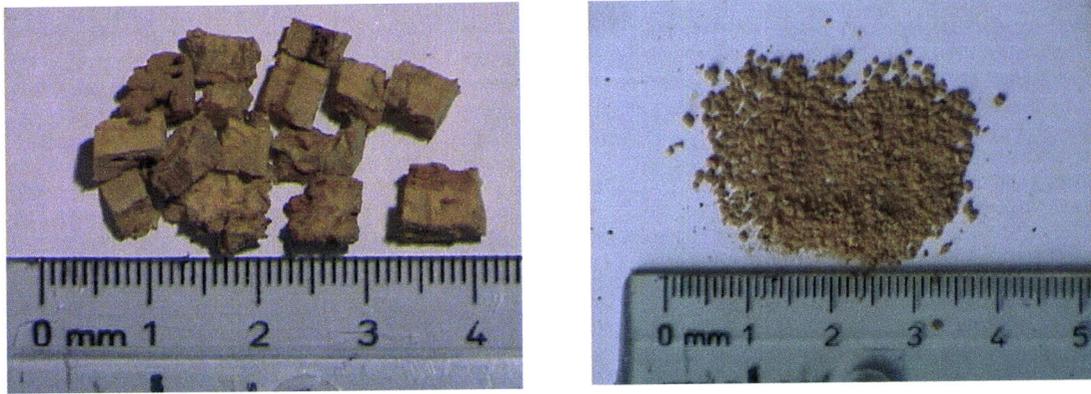
Os carvões activados preparados neste trabalho tiveram como precursor cortiça adulta, com cerca de 9 anos, proveniente de uma prancha extraída de um sobreiro (*Quercus suber* L.) com cerca de 70 anos, pertencente à Herdade da Provença, localizada a cerca de 12km de Évora.

A cortiça foi seccionada em pequenos pedaços, separados e classificados em três categorias de acordo com a sua dimensão, a saber:

- cerca de 5mm (cortiça A);
- em média 1.5mm (cortiça B);
- menor que 1mm (cortiça C).

Na figura 2.4 surgem exemplos para o precursor A e C.

As características do nosso precursor são semelhantes às já referenciadas na bibliografia [4,8]: um material leve, elástico, de origem vegetal, constituído por um empacotamento de células mortas na forma de prisma hexagonal, sendo cada uma delas rodeada normalmente por 14 células vizinhas, o que corresponde, em média, a 10 milhões de células num  $\text{cm}^3$  de cortiça. A análise deste empacotamento pode ser feita segundo três direcções relativamente ao tronco, a axial, a radial e a tangencial.



**Figura 2.4** – Precursor cortiça A e cortiça C.

Na perspectiva radial observa-se uma estrutura tipo favo de mel irregular, em que cada célula apresenta normalmente seis lados, tendo cada uma delas um diâmetro de cerca de  $15\mu\text{m}$  e paredes com espessura entre 1 e  $2\mu\text{m}$  [6,17]. Na direcção transversal, surge uma estrutura do tipo parede de tijolo enrugada, com células rectangulares, de comprimento e largura média, de 10 a  $40\mu\text{m}$  e  $15\mu\text{m}$ , respectivamente, e espessura entre 1 e  $2\mu\text{m}$  [6,17].

Em termos de composição química, apresenta cerca de 45% de suberina (material polimérico com funcionalidades éster e fenólicas), 27% de lenhina, 12% de polisacáridos (celulose e holocelulose), 6% de taninos, 5% de ceróides e 5% de constituintes diversos (água, glicerina e alguns minerais entre outros) [6,7,17].

### 2.2.1.2 - Activação física

Na zona de temperatura constante do forno horizontal tubular, colocou-se uma barquinha de cerâmica, contendo cerca de 2 a 3g de cortiça, a qual foi submetida a aquecimento sob atmosfera inerte de azoto, com um caudal de  $85\text{cm}^3\text{min}^{-1}$ .

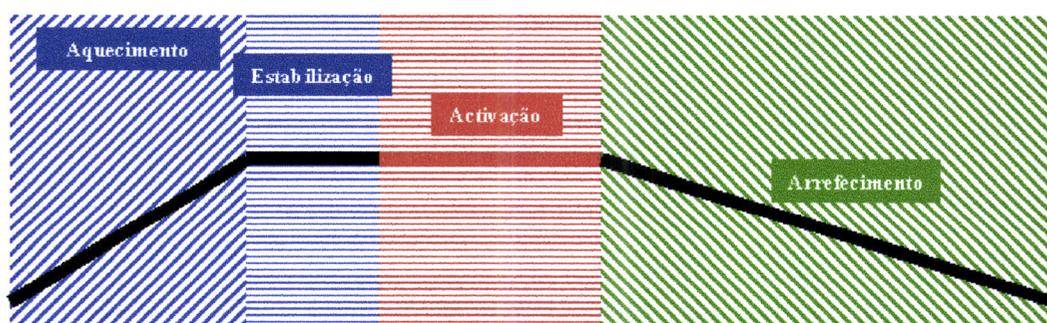
A carbonização inicial do precursor regeu-se por diferentes parâmetros, nomeadamente em termos de taxa de aquecimento ( $1, 4, 8^\circ\text{Cmin}^{-1}$ ), e temperatura máxima de aquecimento ( $700, 750, 800^\circ\text{C}$ ), sendo apenas

constante o tempo que a amostra permaneceu a essa temperatura, 30 minutos. Com esta combinação de variáveis foi possível analisar o rendimento do processo de carbonização,  $\eta_{carbonização}$ , (definido previamente pela equação 1.1).

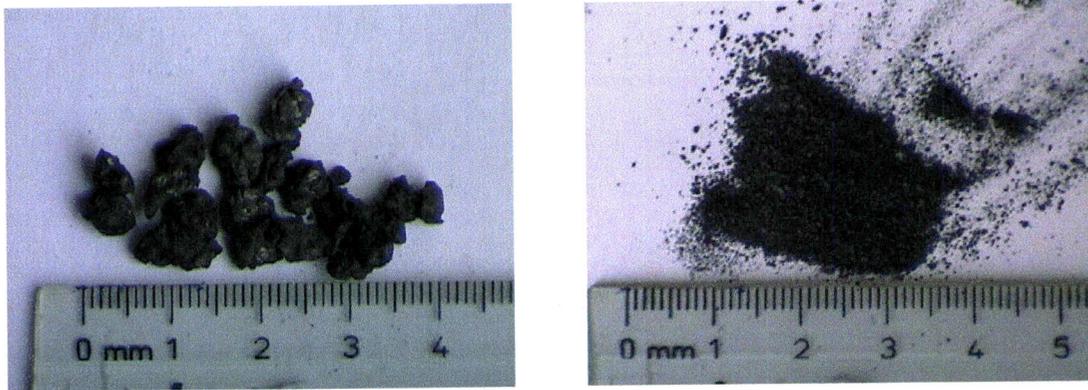
Numa segunda fase iniciou-se a activação do precursor, tendo a metodologia sido alterada no sentido de, quando alcançada a temperatura máxima, o expor ao agente de activação, neste caso dióxido de carbono, caudal de  $83\text{cm}^3\text{min}^{-1}$ , tanto ou mais tempo quanto o necessário para alcançar diferentes graus de queima,  $G.Q.$ , (definido anteriormente pela equação 1.2). Em termos concretos, o procedimento consistiu em trocar o fluxo de azoto pelo de dióxido de carbono, no fim dos primeiros trinta minutos de permanência à temperatura máxima de aquecimento, sendo no final do tempo de exposição desejada, novamente restituída a atmosfera inerte de azoto, até ao arrefecimento da amostra próximo da temperatura ambiente.

Em termos esquemáticos, todo este procedimento pode ser sintetizado de acordo com a figura 2.5.

A denominação das amostras foi feita com base na sequência, precursor (A, B, C), taxa de aquecimento (1, 4, 8), temperatura máxima de aquecimento (700, 750, 800)- $G.Q.$ , exemplo: A8.800-54.



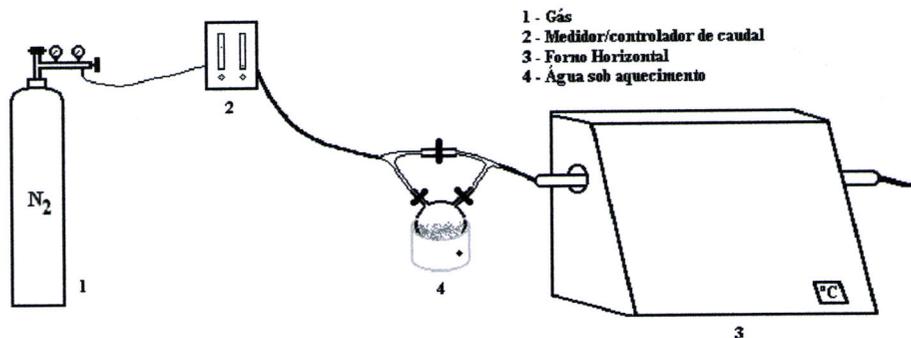
**Figura 2.5** - Etapas na preparação de carvões activados fisicamente (—  $\text{N}_2$  e —  $\text{CO}_2$ ).



**Figura 2.6** – Amostras representativas de activação física (com origem no precursor de dimensão A e C).

Na figura 2.6 apresentam-se dois exemplos de amostras típicas de activação física.

Resta neste ponto, ainda uma palavra para a activação física com vapor de água também estudada no nosso laboratório, da qual resultou a preparação de uma amostra utilizada posteriormente na adsorção em fase líquida, sendo o processo de preparação análogo ao utilizado na activação com dióxido de carbono, exceptuando-se a utilização adicional de uma pequena montagem, esquematizada na figura 2.7. Esta é composta por uma manta de aquecimento, um balão de vidro contendo 100mL de água bidestilada, submetida a aquecimento, e sujeita ao borbulhar de um fluxo de azoto com caudal de  $85\text{cm}^3\text{min}^{-1}$ .



**Figura 2.7** - Instalação utilizada na produção de carvões activados com vapor de água.

### 2.2.1.3 - Activação química

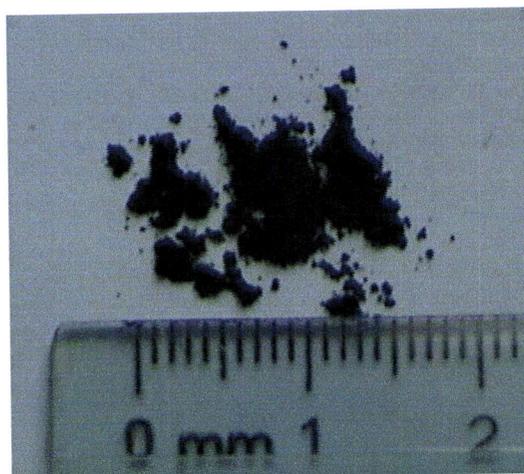
A activação química da cortiça começou por uma pré-lavagem do precursor numa solução de ácido sulfúrico a 20% durante 24 horas, seguida da sua lavagem com água destilada até à completa remoção do ácido e posterior secagem em estufa a 100°C. O efeito desta etapa no processo de preparação do precursor foi testado num conjunto de amostras activadas com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. No ponto 3.6.1.2.1 comparam-se os resultados obtidos com uma destas amostras (A7/H3PO4/2/NL) e a amostra análoga preparada com pré-lavagem.

Depois disto testaram-se duas vias de activação, húmida e seca, consistindo a primeira na impregnação da cortiça com soluções aquosas dos agentes químicos, e a segunda na activação mediante mistura física do precursor com o agente químico sólido. No método húmido ou de impregnação, 2.5g de cortiça foi mergulhada, sob agitação magnética, durante 3 dias em soluções de ácido fosfórico, hidróxido de potássio e hidróxido de sódio de diferentes concentrações,  $C$ , e razões mássicas,  $R$ , definida como:

$$R = \frac{m_{\text{agentequímico}}}{m_{\text{precursor}}} \quad (2.1)$$

assumindo a primeira variável valores entre 4 e 15M e a segunda entre 1 e 2.

No método seco ou de mistura física, explorámos activações com hidróxido de potássio, hidróxido de sódio, carbonato de potássio e carbonato de sódio, com valor de  $R$  de 2. A activação processou-se numa barquinha de sílica ou cerâmica, sob caudal de azoto de 85cm<sup>3</sup>min<sup>-1</sup>, utilizando uma taxa de aquecimento de 8°Cmin<sup>-1</sup>, uma temperatura máxima de 450, 600 e 700°C e um tempo máximo de permanência à temperatura máxima de 120 minutos. Após activação, procedeu-se à lavagem das amostras até à completa remoção do agente químico, secando-se em estufa a 100°C durante 3 dias. Na figura 2.8 surge uma amostra típica de activação química.



**Figura 2.8** - Amostra representativa de activação química.

A denominação das amostras foi feita com base na sequência, precursor (A, B, C) e concentração de agente químico/agente químico/razão mássica/temperatura de activação (somente no caso da temperatura diferente de 450°C), no caso da activação química por impregnação, exemplo: A5/H3PO4/1. Nas amostras obtidas por via seca, a designação é idêntica, omitindo-se apenas na sequência o valor da concentração do agente químico, e mantendo-se sempre o valor da temperatura, exemplo C/KOH/2/450.

### 2.2.2 - Adsorção de azoto a 77K

Numa primeira etapa desgaseificou-se cerca de 0.25g de amostra, a uma taxa de aquecimento de 1°Cmin<sup>-1</sup> até uma temperatura máxima de 300°C, permanecendo a esta temperatura durante 240 minutos. Após arrefecimento da amostra até à temperatura ambiente, estabeleceu-se um vazio na ordem de 10<sup>-6</sup>mbar, antes de iniciar a adsorção de azoto a 77K. Depois da determinação da isotérmica, realizou-se o ensaio com hélio a 77K com o objectivo de determinar o volume morto (volume interno acessível, excluindo o volume da amostra). Após estas duas etapas determinou-se a massa final da amostra em vazio.

Normalmente e de forma sucinta, o método de adsorção utilizado no caso do azoto, compreendeu três regiões de pressão relativa durante a

adsorção,  $p/p^0$ : até 0.05→0.25→saturação, às quais corresponderam os desvios 0.03→0.06→0.10 e tempos mínimos de equilíbrio 2→2→2 minutos, e uma desadsorção em toda a gama de pressão relativa, com um desvio de 0.25 e 1 minuto de tempo de equilíbrio. Para o hélio utilizou-se um método afim, com a exceção de uma diminuição no número de pontos que o compõem.

A isotérmica final apresenta-se na forma de quantidade de gás adsorvido por grama de sólido em função da pressão relativa.

As isotérmicas obtidas foram analisadas pelos métodos Brunauer-Emmett-Teller (BET),  $\alpha_s$  e Dubinin-Radushkevich (DR).

### 2.2.3 - Adsorção de benzeno a 298K

O benzeno foi previamente desgaseificado, numa sequência de solidificação-fusão, mediante o recurso a um contentor com azoto líquido e o sistema de vácuo da linha manual.

A isotérmica obtida na instalação gravimétrica foi realizada a 298K, com uma massa de amostra entre 20 e 35mg, desgaseificada a uma taxa de aquecimento de  $1^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$  até uma temperatura máxima de  $300^{\circ}\text{C}$ , permanecendo a esta temperatura durante 120 minutos, alcançando-se um vazio nestas condições na ordem de  $10^{-4}\text{mbar}$ . A massa de partida para a isotérmica foi obtida após arrefecimento sob vácuo, até à temperatura a que decorreu a adsorção.

A quantidade de vapor de benzeno admitida foi controlada manualmente, registando-se a temperatura e a pressão de equilíbrio após estabilização da massa da amostra. Com estes dados, e após calcular para cada ponto de equilíbrio a diferença de massa, relativamente à massa inicial, representou-se a quantidade adsorvida em função da pressão relativa.

## **2.2.4 - Adsorção em fase líquida de compostos fenólicos**

### **2.2.4.1 - Doseamento do compostos fenólicos**

Os espectros UV-Vis para as soluções dos diferentes compostos fenólicos antes e após adsorção, utilizando células de quartzo, foram traçados entre 200 e 700nm no modo de absorvância (ocorrendo a mudança de lâmpada a 325nm), com uma velocidade de varrimento de  $600\text{nmmin}^{-1}$  e um incremento de 1nm. Para cada caso, a linha de base foi obtida com o respectivo branco.

### **2.2.4.2 – Determinação das isotérmicas de adsorção**

O primeiro passo consistiu em determinar o c.d.o. característico de cada composto fenólico em meio ácido, neutro e básico. Após confirmação destes resultados com os diversos valores apresentados na bibliografia, seleccionou-se o mais adequado.

Em seguida colocaram-se cerca de 0.10g de carvão em cada erlenmeyer, num total de 12, contendo cada um 50mL da solução do adsorvivo fenólico a diferentes concentrações, entre  $10^{-4}$  e  $10^{-2}\text{M}$ , e pH controlado, mantendo-se em agitação permanente ( $200\text{movimentomin}^{-1}$ ) e temperatura constante de  $25^{\circ}\text{C}$ , durante uma semana. Cada um destes ensaios foi sempre acompanhado de um branco, nas mesmas condições experimentais.

As suspensões foram filtradas, e procedeu-se à sua diluição até que o valor de absorvância lido no espectro caísse na zona mensurável (zona de calibração) previamente determinada, sem antes adicionar uma quantidade definida de ácido ou base, consoante o comprimento de onda característico seleccionado para cada composto fenólico.

A gama de concentrações utilizada na obtenção da curva de calibração, situou-se entre  $10^{-6}$  e  $10^{-3}\text{M}$ . Todos os espectros foram traçados entre 200 e

600nm, em condições similares às da curva de calibração e em meio ácido para *p*-cresol e fenol e em meio básico para *p*-nitrofenol e *p*-clorofenol.

#### **2.2.4.3 - Estudos cinéticos de adsorção em fase líquida**

Cerca de 0.10g de carvão foram colocados num erlenmeyer, contendo 50mL de uma solução do composto fenólico com uma concentração definida a pH controlado, submetido a agitação permanente (200 movimentomin<sup>-1</sup>) e temperatura constante de 25°C. O processo de adsorção foi seguido durante um período que variou entre 8 a 10 dias, com maior incidência nas primeiras horas.

#### **2.2.4.4 - Reutilização de carvões em adsorção em fase líquida**

Um dos aspectos mais importantes em qualquer tipo de adsorção, em especial na adsorção em fase líquida de poluentes, é a capacidade de reutilização do carvão numa adsorção continuada. Para testar este aspecto nos nossos carvões, prepararam-se soluções dos vários compostos fenólicos, que foram colocadas em contacto com carvões representativos dos preparados (activação química com ácido fosfórico, activação com dióxido de carbono e activação com vapor de água). O processo de adsorção decorreu durante uma semana, seguido da recuperação do carvão mediante lavagem com água destilada e secagem em estufa, voltando-se a colocar o carvão activado em contacto com a solução inicial de adsortivo, seguindo-se uma nova recuperação, e assim sucessivamente, até que a capacidade de adsorção do carvão sofresse diminuição considerável.

#### **2.2.5 - Análise elementar**

Pesaram-se cerca de 2 a 3mg de amostra, num cartucho de tungsténio ou prata, respectivamente, para análise CHNS ou O, tendo-se repetido este procedimento três vezes para cada amostra. Todos os cartuchos fechados foram colocados num porta amostra tipo tómbola, em conjunto com um branco, correspondente a um cartucho vazio, e uma referência sulfanilamida ou

ciclohexanona-2,4-dinitro fenil hidrazona, respectivamente, na determinação de CHNS e O. Entre cada trio de ensaios por amostra fez-se um by-pass, com o objectivo de monitorizar a possibilidade de exaustão do tubo, impedindo a continuação da análise sempre que tal se verificasse e a consequente perda de amostra. Tendo por base este princípio estabeleceu-se um método tipo, apresentado na tabela 2.1.

No final de cada método é feita a identificação de cada banda e consequente integração da área subjacente, subtraída dos valores correspondentes ao branco. Numa segunda fase o software fez a aferição das bandas dos restantes ensaios em termos de posicionamento e área correspondente, com os valores já calculados para a referência e devidamente deduzidas do valor do branco.

**Tabela 2.1 – Método típico para análise elementar.**

<b>Posição no porta amostra</b>	<b>Tipo de ensaio</b>	<b>Ficheiro</b>
0	by-pass	bp1
1	by-pass	bp2
2	by-pass	bp3
3	branco	brddmmano*
4	referência	refddmmano*
5	by-pass	bp4
6	amostra1	Aamostra1
7	amostra1	Bamostra1
8	amostra1	Camostra1
9	by-pass	bp5
10	...	...

\*ddmmano – sequência constituída pelo dia, mês e ano em que se realiza a análise.

O princípio físico-químico subjacente a esta análise é o de uma combustão total da amostra a uma temperatura ligeiramente superior a 1000°C, e posterior análise dos gases resultantes em coluna cromatográfica tipo empacotada em torno de 60°C acoplada a um detector de condutividade térmica.

### 2.2.6 - Análise termogravimétrica

Entre 5 a 15mg de amostra foi colocada no prato da balança e submetida a aquecimento entre 30 e 1400°C, sob atmosfera inerte de azoto.

### 2.2.7 - Determinação do teor de cinzas

O teor de cinzas foi determinado a partir da combustão de uma quantidade de amostra entre 350 e 500mg, aquecida ao ar a uma taxa de 5°Cmin<sup>-1</sup> entre a temperatura ambiente e 800°C, permanecendo a esta temperatura durante 60 minutos. O valor da massa da amostra antes da combustão e das respectivas cinzas foi definida em vácuo após a sua desgaseificação.

Este procedimento foi previamente testado num carvão comercial, Norit SX plus, tendo os resultados obtidos sido concordantes, com os valores presentes na sua ficha técnica.

### 2.2.8 - Determinação do ponto de carga zero

O ponto de carga zero foi determinado pelo método das titulações mássicas, adaptado e desenvolvido por Carrott *et al.* [111], que consiste basicamente em utilizar uma massa de carvão próxima de 7% relativamente à massa da solução de nitrato de sódio 0.1M, hidróxido de sódio 0.1M e água bidestilada, mantendo-se os erlenmeyers que contêm esta dispersão em agitação durante 48 horas a uma temperatura de 25°C. No nosso caso, em resultado da pequena quantidade de amostra disponível, o volume das soluções foi de 7mL e a massa cerca de 500mg. Na fase seguinte fez-se a sua

filtração e determinação de pH. Em simultâneo estabeleceu-se um branco, contendo apenas nitrato de sódio, cujo pH é controlado no início e no final das 48 horas.

### 2.2.9 - Difraccção de raios X

Na difracção de raios X, numa primeira fase as amostras carbonizadas e as resultantes de activação física foram reduzidas a pó, sendo depois colocadas no porta amostra para pequenas quantidades (de background zero), acessório do difractómetro Bruker AXS D8 Advance, de forma a garantir uma superfície homogénea e horizontal, para que a baixos ângulos de incidência o feixe não sofra qualquer interferência. No caso das amostras activadas quimicamente, a redução a pó não foi necessária uma vez que no final do processo de activação elas já se encontram finamente divididas. Os parâmetros utilizados no traçado do difractograma foram fendas na fonte de radiação e no detector com largura 0.6mm, incremento angular de  $0.02^\circ$ , tempo de exposição de 4s por incremento, e um intervalo de varrimento de ângulos  $2\theta$  entre 5 e  $60^\circ$ .

### 2.2.10 - Espectroscopia de infravermelho

Nesta técnica, tal como na difracção de raios X e pelas razões já referidas, o carbonizado e as amostras activadas fisicamente foram reduzidas a pó. Seguidamente, fez-se a secagem da amostra em estufa a  $150^\circ\text{C}$  durante 24 horas e arrefecimento em exsiccador. A amostra foi colocada no acessório para reflectância difusa, em forma de taça, e traçou-se o espectro entre  $400$  e  $4500\text{cm}^{-1}$ , com uma resolução de  $4\text{cm}^{-1}$ , velocidade de varrimento  $0.5\text{cm}^{-1}\text{s}^{-1}$  e 100 varrimentos por espectro. Cada medida foi precedida de um background, obtido com a colocação de um disco de superfície espelhada em lugar da taça contendo a amostra.

Sempre que possível os espectros foram obtidos no início da manhã evitando assim as quantidades mais elevadas de dióxido de carbono atmosférico.

### 2.2.11 - Microscopia electrónica de varrimento

Alguns pedaços da amostra original foram colocados na zona de análise, na qual se fez vácuo com o auxílio de um sistema de dois estágios, sendo as imagens obtidas com uma tensão de 20kV e ampliações de 250 e 500 vezes, e uma resolução de 512x512pixeis.

### 2.2.12 - Produção de compósitos

Na preparação dos compósitos utilizou-se a resina NARPRINT 792, NP, tendo o seu comportamento sido testado em vários ensaios preliminares com diferentes carvões e, comparativamente a outras resinas existentes no nosso laboratório, revelando ser aquela que apresentava melhor desempenho, atendendo ao objectivo principal neste trabalho, funcionar como aglomerante. Assim, numa primeira fase testou-se a resina, nas condições dos compósitos que se pretendiam preparar, taxa de aquecimento ( $2^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ ), temperatura máxima de aquecimento (450 e  $750^{\circ}\text{C}$ ) e tempo à temperatura máxima (30min) sob atmosfera inerte de azoto, utilizando como carvão activado, um carvão comercial, Norit SX plus (NSXP), com diferente relação massa de carvão/massa de resina:

$$R = \frac{m_{\text{carvão}}}{m_{\text{resina}}} \quad (2.2)$$

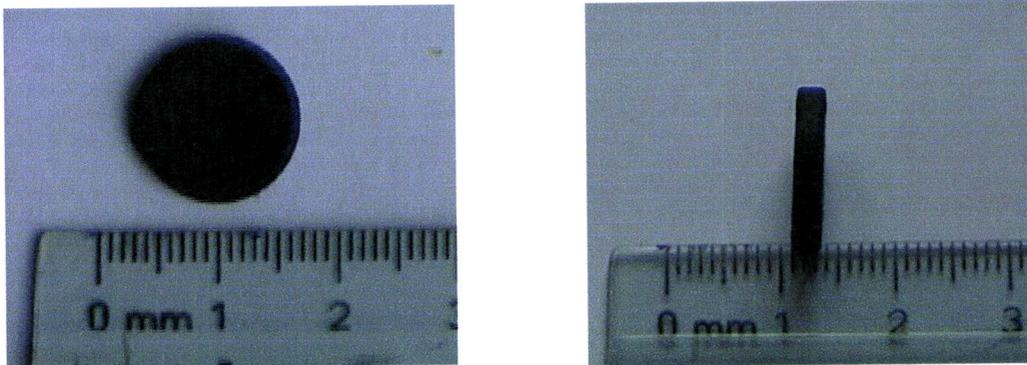
respectivamente 1 e 2 (NSXP-R1 e NSXP-R2).

Com base nos resultados promissores dos compósitos preparados na forma de pequenos “discos”, avançou-se para a reprodução do procedimento em carvões activados física e quimicamente (constituídos por partículas de dimensão inferior a 1mm), preparados no nosso laboratório, em concreto, dois carvões activados com dióxido de carbono e um activado com ácido fosfórico.

Esse procedimento consistiu na prévia redução das lamelas de resina a partículas de dimensão menor que 1mm e sua dissolução em tolueno,

adicionando-lhe de seguida o carvão activado e submetendo a mistura a agitação magnética durante 24 horas. Na fase seguinte, sujeitou-se a aquecimento em estufa a uma temperatura em torno de 70°C, para pré-secagem da mistura. A restante massa foi moída e a contínuo foi moldada sob a forma de pequenos “discos”, por acção de uma prensa hidráulica. Este disco foi então colocado na estufa a uma temperatura de 175°C durante cerca de 90 minutos, atingindo-se assim a completa secagem do disco, assim como a cura da resina fenólica. Finalmente, procedeu-se à carbonização do disco em atmosfera inerte, utilizando uma taxa de aquecimento de 2°Cmin<sup>-1</sup>, uma temperatura máxima de aquecimento de 450°C para os compósitos preparados a partir do carvão activado quimicamente, e de 750°C para aqueles que têm origem nos carvões activados fisicamente, e uma estabilização à temperatura máxima de 30min. A figura 2.9 apresenta um desses discos segundo duas perspectivas.

Importa ainda uma referência à adsorção de azoto a 77K que embora se tenha processado em condições similares às utilizadas nos ensaios realizados com os carvões activados, implicou o desenvolvimento de um novo tipo de célula, devido às dimensões do disco. A célula apresenta-se na figura 2.10.



**Figura 2.9** – Exemplo de material compósito.



**Figura 2.10** – Célula para adsorção de azoto em compósitos.

# 3 – Resultados



e



# Discussão





### 3 - Resultados e Discussão

#### 3.1 – Análise termogravimétrica do precursor

Um dos alicerces de trabalho consistiu em conhecer a resposta do nosso precursor ao aumento da temperatura em atmosfera inerte, passo essencial para definir a gama de temperaturas de trabalho. A degradação térmica da cortiça é constituída por uma primeira fase (0 a 100°C) em que a perda de massa se deve essencialmente à libertação de água, seguida de uma estabilização de massa (110 a 210°C); uma segunda fase, compreendida entre 250 e 510°C em que há uma elevada perda de massa; uma terceira fase, em que a taxa de decomposição diminui bastante e que vai até cerca de 1050°C, e por fim, uma quarta e última fase, para temperaturas acima de 1050°C e que conduz à completa eliminação do desperdício de cortiça. Note-se, que a fase em que a perda de massa é algo abrupta pode, após análise minuciosa ser ainda subdividida em três outras, conforme indicado na figura 3.1.

Com base nesta análise estabeleceu-se como zona de maior interesse (zona de trabalho) aquela compreendida no intervalo entre 450 e 1000°C, próximo do já estabelecido noutros trabalhos envolvendo produção de carvões a partir de materiais lenho-celulósicos [35,38,258,259].

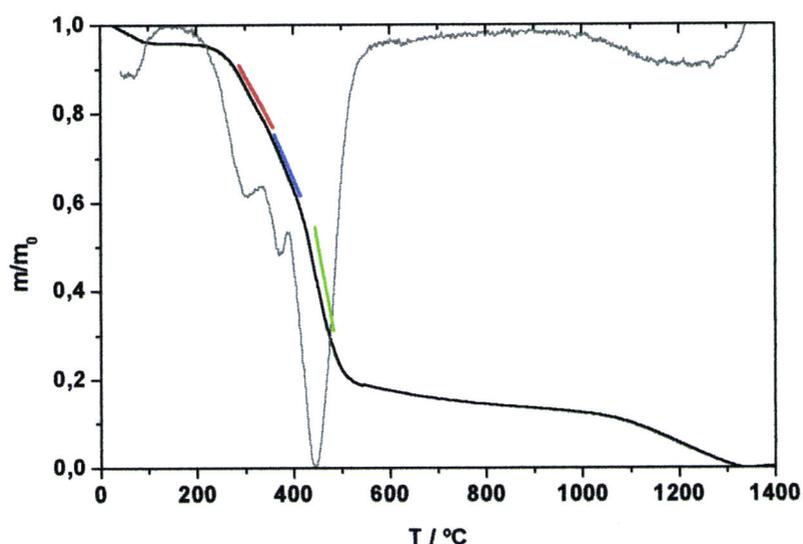


Figura 3.1 – Análise termogravimétrica do precursor (— curva diferencial).

## 3.2 – Caracterização dos carvões activados

### 3.2.1 – Activação física

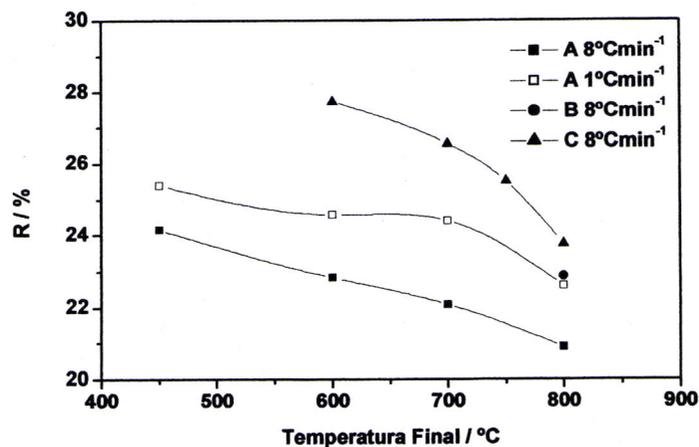
#### 3.2.1.1 – Avaliação das condições de carbonização e activação física

Antecedendo a activação física abordou-se o processo de carbonização com o intuito de analisar o rendimento, previamente definido, deste processo em termos de dimensão de precursor, taxa de aquecimento e temperatura máxima de carbonização. Os resultados apresentam-se na tabela 3.1 e figura 3.2.

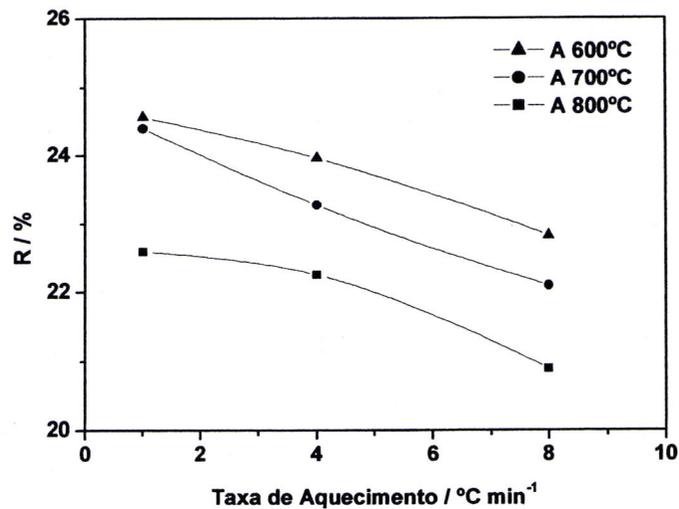
**Tabela 3.1** – Condições de carbonização e rendimento dos carbonizados.

Precursor	Taxa de aquecimento /°Cmin <sup>-1</sup>	Temperatura de carbonização /°C	Rendimento / % (m/m)	Denominação da amostra
A	8	450	24.1	A8.450
	8	600	22.8	A8.600
	8	700	22.1	A8.700
	8	800	20.9	A8.800
	4	600	24.0	A4.600
	4	700	23.3	A4.700
	4	800	22.3	A4.800
	1	450	25.4	A1.450
	1	600	24.6	A1.600
	1	700	24.4	A1.700
1	800	22.6	A1.800	
B	8	800	22.9	B8.800
C	8	600	27.7	C8.600
	8	700	26.6	C8.700
	8	750	25.5	C8.750
	8	800	23.8	C8.800

Na tabela anterior e nas figuras seguintes observa-se que as amostras preparadas apresentam um rendimento compreendido entre 21 e 28%, diminuindo este com o aumento da temperatura. Relacionando o rendimento com a temperatura máxima de carbonização, nota-se a diminuição do primeiro à medida que a temperatura aumenta e ainda valores mais elevados quando o precursor é de menor dimensão. Por outro lado, o rendimento é também sensível à taxa de aquecimento, ocorrendo uma diminuição quando esta aumenta de 1 para 8°Cmin<sup>-1</sup>, independentemente da temperatura máxima que se analise.



a)



b)

**Figura 3.2** – Variação do rendimento, R, em função da temperatura final a) e taxa de aquecimento b).

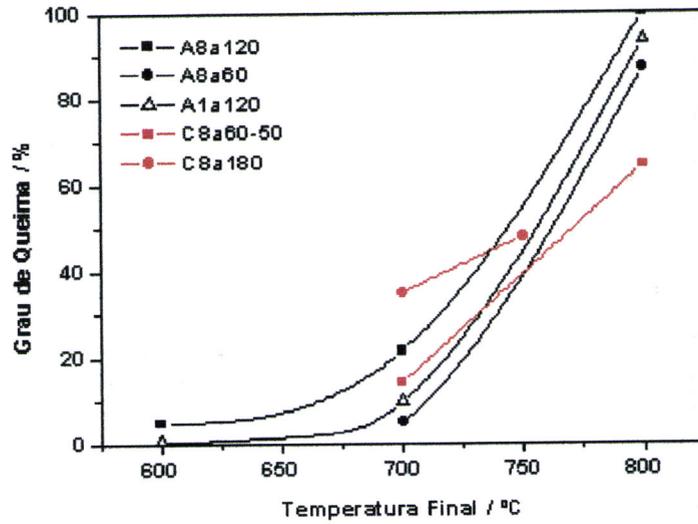
Resta ainda uma palavra para a tentativa de aumentar o rendimento com a utilização de um processo em duas etapas comumente utilizado neste tipo de activação com outros materiais [260,261]. Das várias tentativas neste sentido, podemos referir os exemplos em que se carbonizou o precursor B a uma taxa de  $1^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$  até  $300^{\circ}\text{C}$ , mantendo-se a esta temperatura durante 60 minutos procurando uma maior estabilização da estrutura do carvão, seguindo-se um aquecimento mais rápido a  $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$  até  $800^{\circ}\text{C}$ , e um outro com o precursor C em que estes parâmetros foram  $1^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$  até  $250^{\circ}\text{C}$  (60 minutos) e  $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$  até  $700^{\circ}\text{C}$ , o que conduziu a acréscimos no rendimento menores que 1% (comparativamente às amostras preparadas numa só etapa) respectivamente, um aumento de 22.9% (B8.800) para 23.6% no caso do precursor B, e de 26.6 (C8.700) para 27.4% no caso do precursor C.

Na tabela 3.2 apresentam-se as amostras carbonizadas e activadas fisicamente, seleccionadas para a prossecução deste trabalho e respectivas designações, assim como as condições de preparação, em termos de taxa de aquecimento, temperatura de activação, tempo de activação e correspondente grau de queima, G.Q., atrás definido.

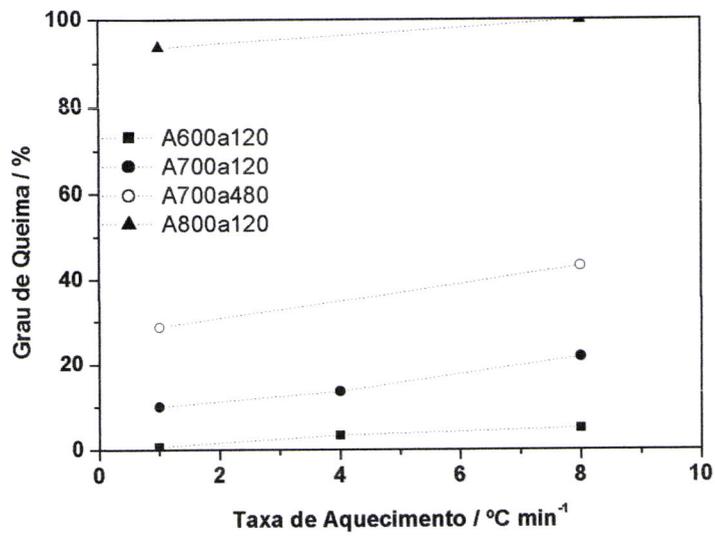
**Tabela 3.2** – Condições utilizadas na preparação das amostras carbonizadas e activadas fisicamente, com respectiva denominação e correspondente grau de queima.

Precursor	Taxa de aquecimento /°Cmin <sup>-1</sup>	Temperatura de activação /°C	Tempo activação /min	Grau de Queima /% (m/m)	Denominação da amostra
A	8	800	0	0	A8.800
			15	25.9	A8.800-26
			30	54.0	A8.800-54
			45	62.6	A8.800-63
			60	87.2	A8.800-87
			120	100.0	A8.800-100
	8	700	0	0	A8.700
			60	5.2	A8.700-5
			120	21.6	A8.700-22
			480	43.1	A8.700-43
	8	600	120	5.0	A8.600-5
	4	700	120	13.5	A4.700-14
	1	800	120	93.6	A1.800-94
	1	700	120	10.0	A1.700-10
	1	600	120	1.0	A1.600-1
	B	8	800	0	0
15				11.5	B8.800-12
35				54.5	B8.800-55
50				79.1	B8.800-79
C	8	800	0	0	C8.800
			30	40.9	C8.800-41
			50	64.7	C8.800-65
	8	750	0	0	C8.750
			90	23.3	C8.750-23
			180	48.1	C8.750-48
			240	68.0	C8.750-68
			300	80.4	C8.750-80
	8	700	0	0	C8.700
			15	4.1	C8.700-4
			60	14.3	C8.700-14
			180	35.1	C8.700-35
360			64.1	C8.700-64	

Na figura 3.3 representa-se a variação do G.Q. em função da temperatura final e da taxa de aquecimento para várias séries de amostras. Nota-se por um lado um aumento do G.Q. à medida que se eleva a temperatura final, sendo no entanto, pouco acentuado para temperaturas entre 600 e 700°C. Quando a temperatura de activação é próxima de 600°C os valores são baixos, no entanto, quando analisamos o intervalo de temperaturas entre 700 e 800°C, nota-se um aumento brusco do G.Q., atingindo valores acima de 60% e no caso do precursor A, esse valor aproxima-se mesmo de 100%. Olhando ainda para a figura 3.3 a), é de realçar que no caso do precursor de menor dimensão (precursor C) e devido ao posicionamento dos pontos a temperaturas superiores, se vislumbra uma evolução do G.Q. em função da temperatura de activação um pouco diferente. Tudo indicando que será possível explorar temperaturas de activação mais elevadas, mantendo-se o G.Q. em valores inferiores aos observados com o precursor A. Relativamente ao efeito da taxa de aquecimento para um mesmo precursor (e considerando um tempo igual de exposição ao dióxido de carbono), percebe-se que um processo conduzido a uma taxa inferior leva a um menor G.Q., independentemente da temperatura de activação e do tempo de exposição ao agente activante.

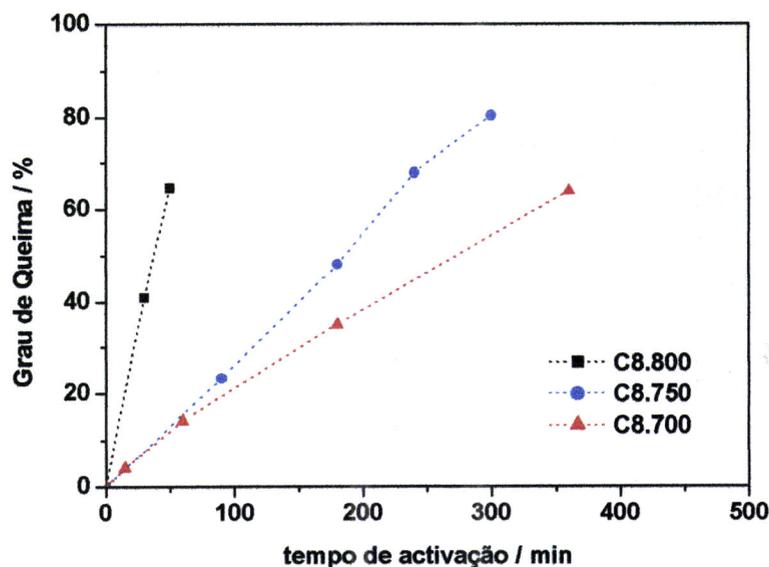


a)



b)

Figura 3.3 – Variação do grau de queima, G.Q., em função da temperatura final a) e taxa de aquecimento b).



**Figura 3.4** – Variação do G.Q. em função do tempo de activação.

A variação do G.Q. em função do tempo de exposição ao dióxido de carbono apresenta-se na figura 3.4. Nota-se um aumento do G.Q. com o incremento do tempo de activação, verificando-se que ele é tanto mais acentuado quanto maior é a temperatura de activação.

No caso da utilização de duas etapas na preparação das amostras com as condições já referidas, obtêm-se G.Q. similares para tempos de exposição ao dióxido de carbono idênticos.

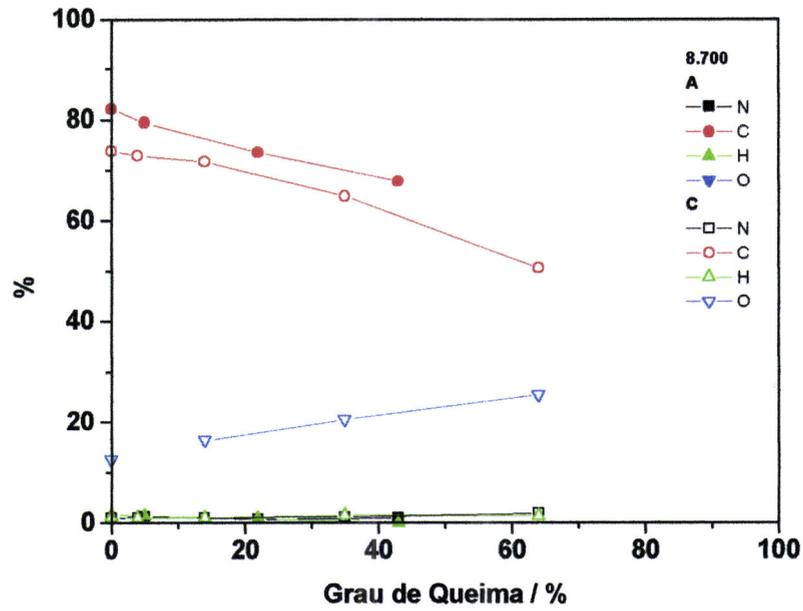
### 3.2.1.2 – Análise elementar

Na tabela 3.3 apresentam-se os resultados de análise elementar e teor de cinzas nas amostras carbonizadas e activadas fisicamente com dióxido de carbono. Da observação dos resultados, ressalta uma variação de carbono inversa ao grau de queima, G.Q.. Analisando em mais detalhe duas séries de amostras representativas (figura 3.5), é notório que para G.Q. até 60% a quantidade de carbono diminui gradualmente, observando-se na série 8.800 uma tendência para a estabilização desse valor para G.Q. superiores. Simultaneamente, as quantidades desse elemento são tanto maiores quanto maior a dimensão do precursor.

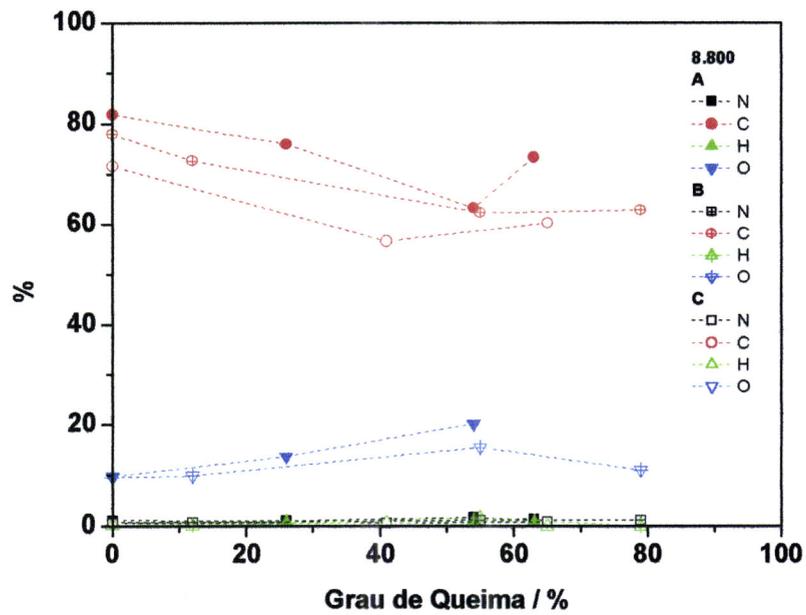
**Tabela 3.3** – Composição elementar de amostras carbonizadas e amostras activadas fisicamente, expressos em termos de % massa/massa.

<b>Amostra</b>	<b>N /%</b>	<b>C /%</b>	<b>H /%</b>	<b>O /%</b>	<b>Total /%</b>	<b>Cinzas /%</b>
A8.800	1.1	81.8	0.7	9.8	93.4	(5.6)
A8.800-26	1.0	76.1	0.9	13.7	91.7	7.3
A8.800-54	1.6	63.4	1.1	20.2	86.3	(12.7)
A8.800-63	1.3	73.4	0.9	n.d.	n.d.	n.d.
A8.700	1.0	82.1	1.5	n.d.	n.d.	n.d.
A8.700-5	1.2	79.5	1.4	n.d.	n.d.	n.d.
A8.700-22	0.7	73.6	0.8	n.d.	n.d.	n.d.
A8.700-43	0.9	67.8	0.0	n.d.	n.d.	n.d.
A4.700-14	0.9	76.8	0.0	n.d.	n.d.	n.d.
A1.700-10	1.0	76.1	0.0	n.d.	n.d.	n.d.
B8.800	0.7	78.0	0.2	9.6	88.5	(11.5)
B8.800-12	0.7	72.7	0.1	9.9	83.4	(16.6)
B8.800-55	1.1	62.4	1.7	15.5	80.7	(19.3)
B8.800-79	1.1	62.9	0.0	11.0	75.0	(25.0)
C8.800	0.6	71.7	0.3	n.d.	n.d.	n.d.
C8.800-41	0.6	56.7	0.7	n.d.	n.d.	n.d.
C8.800-65	0.8	60.3	0.0	n.d.	n.d.	n.d.
C8.700	0.9	73.8	1.1	12.5	88.3	(10.7)
C8.700-4	1.0	72.9	1.0	n.d.	n.d.	n.d.
C8.700-14	1.0	71.8	1.0	16.3	90.1	8.7
C8.700-35	1.1	64.8	1.5	20.6	88.0	(11.0)
C8.700-64	1.8	50.6	1.4	25.4	79.2	(19.8)

n.d. - não determinado; algarismos entre parêntesis correspondem a valores extrapolados.



a)



b)

Figura 3.5 – Representação da composição elementar de duas séries de amostras 8.700 e 8.800, respectivamente a) e b), para diferentes dimensões de precursor.

Na figura 3.5 observa-se que a quantidade de oxigénio tem comportamento inverso ao do carbono. Assim, o aumento do G.Q. é acompanhado de um incremento da sua quantidade. No caso da série 8.800 e para o precursor B surge uma ligeira diminuição quando o G.Q. atinge valores próximos dos 80%.

Uma análise mais detalhada mostra relações atómicas hidrogénio/carbono, H/C, e oxigénio/carbono, O/C, semelhantes no que diz respeito à forma de variação com o G.Q. e relativamente à ordem de valores. O valor médio situa-se entre 0.1 e 0.3, existindo uma tendência para que esses valores sejam superiores para as séries de temperatura máxima de 700°C, comparativamente às de 800°C, e para G.Q. superiores. Relativamente à relação azoto/carbono, N/C, observa-se um valor muito baixo e invariável relativamente ao G.Q., com um valor médio próximo de 0.01. A análise da relação H/C em função de O/C mostra um incremento já referenciado noutros carvões [262].

A quantidade de enxofre destas amostras é insignificante, uma vez que na análise realizada este nunca foi detectado.

### **3.2.2 – Activação química**

#### **3.2.2.1 – Rendimento do processo de activação química**

Começando por analisar os resultados do rendimento da activação química, apresentados nas tabelas 3.4 e 3.5 respeitantes, respectivamente, à via húmida (impregnação) e à via seca (mistura física), encontram-se valores abaixo de 20% para os hidróxidos, entre 20 e 30% no caso dos carbonatos, e valores substancialmente superiores quando a activação é feita com ácido fosfórico, chegando a números da ordem de 60%. Esses valores são da mesma ordem quer a activação ocorra por impregnação como por mistura física, denotando-se neste último caso e na presença de carbonatos uma diminuição ligeira do rendimento quando a temperatura aumenta de 450 para 700°C, enquanto que nos hidróxidos não se verifica alteração do rendimento com a variação de temperatura.

### 3.2.2.2 – Análise elementar

Em geral, a análise elementar revela amostras com quantidades similares de carbono e superiores de hidrogénio e oxigénio, comparativamente à activação física. Esta superioridade em termos de oxigénio e hidrogénio, destaca-se no caso da activação com ácido fosfórico. Também nesta activação não surgiram amostras com enxofre mensurável. A quantidade de cinzas na activação por impregnação é, em média, ligeiramente inferior aos valores registados na activação física, exceptuando-se o caso da activação com  $H_3PO_4$ . Previsivelmente, também na activação por via seca surgem quantidades de cinzas mais elevadas.

As relações atómicas apresentam valores muito diferentes, tendo de comum para todos os agentes químicos, uma razão H/C bastante superior, sensivelmente o dobro da relação O/C, para a maioria das amostras, sendo a razão atómica N/C muito baixa (próximo de zero). Apenas a amostra A7/KOH/1/700 apresenta uma razão O/C superior à relação H/C. A explicação reside na diminuição abrupta da segunda razão, em consequência da redução da quantidade de hidrogénio, quando se eleva a temperatura de activação no caso do KOH.

Os valores de H/C para o caso da activação com  $H_3PO_4$  são mais elevados que os apresentados quando a activação é feita por KOH e NaOH, tendo como valores médios 0.49, 0.31, 0.30, respectivamente para o ácido fosfórico, hidróxido de potássio e hidróxido de sódio. Exceptuando-se o caso da activação com  $Na_2CO_3$ , C4/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/2, em que a razão H/C atinge o valor mais elevado de todas as amostras preparadas no laboratório. Comparando todas as amostras activadas por impregnação a 450°C observa-se um intervalo principal para H/C compreendido entre 0.29 e 0.56, exceptuando-se dois casos extremos com valores de 0.79 e 0.02, respectivamente para C4/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/2 e A7/NaOH/2.

Em relação à razão O/C e para todos os agentes químicos, observam-se valores limitados a uma gama entre 0.11 e 0.32.

**Tabela 3.4** – Composição elementar e rendimentos de amostras activadas quimicamente por impregnação.

<b>Amostra</b>	<b>N</b> /%	<b>C</b> /%	<b>H</b> /%	<b>O</b> /%	<b>Total</b> /%	<b>Cinzas</b> /%	<b>R</b> /%
A5/H3PO4/1	0.3	59.3	2.8	24.6	87.0	(13.0)	33
A7/H3PO4/1	0.3	61.6	2.5	24.0	88.4	(11.6)	37
A15/H3PO4/1	0.3	60.3	2.8	25.2	88.6	11.8	42
A7/H3PO4/2	0.2	71.7	2.3	17.4	91.6	(8.4)	35
C2/H3PO4/2	0.2	74.1	2.0	n.d.	n.d.	n.d.	66
C4/H3PO4/2	0.2	64.5	2.5	22.6	89.8	(10.2)	59
A7/H3PO4/1/700	0.5	75.0	0.0	n.d.	n.d.	n.d.	43
C4/H3PO4/2/600	0.8	70.8	1.0	n.d.	n.d.	n.d.	61
<sup>1</sup> A7/H3PO4/2/NL	0.2	63.7	2.5	n.d.	n.d.	n.d.	39
A5/KOH/1	0.5	78.1	2.0	14.9	95.5	(4.5)	16
A7/KOH/1	0.4	77.8	2.2	15.8	96.2	(3.8)	17
A10/KOH/1	0.6	78.7	1.9	19.5	100	0.0	18
A7/KOH/2	0.5	71.1	1.8	25.3	98.7	(1.3)	13
C4/KOH/2	0.4	70.0	1.9	18.6	90.9	(9.1)	12
A7/KOH/1/700	0.0	87.0	0.3	12.3	99.6	(0.4)	17
A7/NaOH/1	0.6	82.2	2.1	13.8	98.7	0.0	16
A7/NaOH/2	0.4	65.6	0.1	n.d.	n.d.	(0.0)	6
C4/NaOH/2	0.6	69.3	2.0	29.3	100	(0.0)	19
A7/NaOH/1/700	0.2	88.5	0.3	n.d.	n.d.	n.d.	14
C4/Na2CO3/2	0.8	78.8	5.2	n.d.	n.d.	n.d.	21

n.d. - não determinado; algarismos entre parêntesis correspondem a valores extrapolados.

<sup>1</sup> Esta amostra foi preparada nas mesmas condições de A7/H3PO4/2 exceptuando a pré-lavagem com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Da observação da tabela 3.4 é claro que a quantidade de carbono atinge os seus valores mais elevados nas amostras activadas com os hidróxidos, e quantidades de oxigénio em média mais elevadas e muito similares entre si para as amostras activadas com  $H_3PO_4$ .

Com o aumento da temperatura de 450 para 700°C, observa-se uma diminuição acentuada da razão H/C para NaOH e KOH.

Na tabela 3.5 é evidente que quando a activação química por via seca ocorre a temperatura mais baixa, os valores H/C são bastante mais elevados que os apresentados para as amostras preparadas a 700°C. Isto é explicado pela diminuição da quantidade de hidrogénio quando se aumenta a temperatura de activação de 450 para 700°C. Note-se que este facto já tinha sido observado anteriormente na activação por impregnação com NaOH e KOH. A razão N/C continua a ser praticamente zero, notando-se ligeiro incremento quando a temperatura de activação é superior.

**Tabela 3.5** – Composição elementar de amostras activadas quimicamente por mistura física.

Amostra	N 1%	C 1%	H 1%	O 1%	Total 1%	Cinzas 1%	R 1%
C/KOH/2/450	0.7	64.5	1.6	16.5	83.3	(16.7)	14
C/KOH/2/700	1.1	65.2	0.4	15.5	82.2	(17.8)	14
C/NaOH/2/450	0.2	57.1	2.2	21.8	81.3	(18.7)	13
C/NaOH/2/700	2.5	71.7	0.8	8.7	83.7	(16.3)	13
C/Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /2/450	0.6	75.2	1.9	8.3	86.0	(14.0)	27
C/Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /2/700	1.9	75.9	0.5	n.d.	n.d.	n.d.	21
C/K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /2/450	0.4	75.0	1.7	7.6	84.7	(15.3)	26
C/K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /2/700	0.7	66.7	0.6	n.d.	n.d.	n.d.	23

n.d. - não determinado; algarismos entre parêntesis correspondem a valores extrapolados.

### 3.3 - Ponto de carga zero

#### ***Ponto de carga zero na activação física***

Da observação dos valores de pcz na tabela 3.6 constata-se o carácter básico das amostras preparadas mediante activação física, com valores próximos de 10.

Tanto na série de amostras de maior dimensão, A8.800, como na de menor tamanho, C8.750, não se observa uma grande variação no valor de pcz. No entanto, uma análise mais pormenorizada permite verificar que quando se evolui do carbonizado para amostras com maior grau de activação o pcz aumenta ligeiramente, acabando por estabilizar ou mesmo diminuir quando o GQ é superior a 50%. Conjugando estes resultados com os de outros carbonizados, observa-se um aumento do pcz quando:

- a carbonização e activação se processam a temperaturas mais elevadas;
- a dimensão do precursor diminui.

Estes resultados poderão ser compreendidos se associarmos o aumento de temperatura e a diminuição do precursor com uma activação mais efectiva.

#### ***Ponto de carga zero na activação química***

Devido à reduzida quantidade de amostra existente, apenas algumas das amostras mais representativas foram alvo da determinação do ponto de carga zero. Os valores apresentam-se também na tabela 3.6.

Neste conjunto diversificado de amostras determinaram-se pcz entre 2 e 9. Os valores mais baixos foram obtidos através da activação com ácido fosfórico, enquanto os valores na gama básica, em torno de 8 e 9, surgiram com a activação com carbonato de sódio.

**Tabela 3.6** – Ponto de carga zero de amostras representativas da activação física e da activação química.

<b>Amostra</b> <i>(Activação física)</i>	<b>pcz</b>	<b>Amostra</b> <i>(Activação química)</i>	<b>pcz</b>
		A5/H3PO4/1	2.2
A8.800	9.7	A15/H3PO4/1	2.1
A8.800-26	10.5	A7/H3PO4/2	2.2
A8.800-54	11.0		
A8.800-63	9.5	A5/KOH/1	4.8
A8.700	8.0	A10/KOH/1	4.9
		A7/KOH/2	4.8
C8.800	10.5	A7/KOH/1/700	5.8
C8.750	9.4		
C8.750-23	10.2	C/KOH/2/450	5.5
C8.750-48	10.0	C/KOH/2/700	5.9
C8.750-68	10.1		
		C/Na2CO3/2/450	7.9
		C/Na2CO3/2/700	8.9

### 3.4 - Espectroscopia de infravermelho

No sentido de complementar a caracterização das amostras preparadas quer por via de activação física com dióxido de carbono, activação química com vários agentes químicos, tanto por impregnação como por mistura física, e ainda mediante activação com vapor de água procedeu-se à realização de espectros de infravermelho no modo de reflectância difusa (DRIFTS).

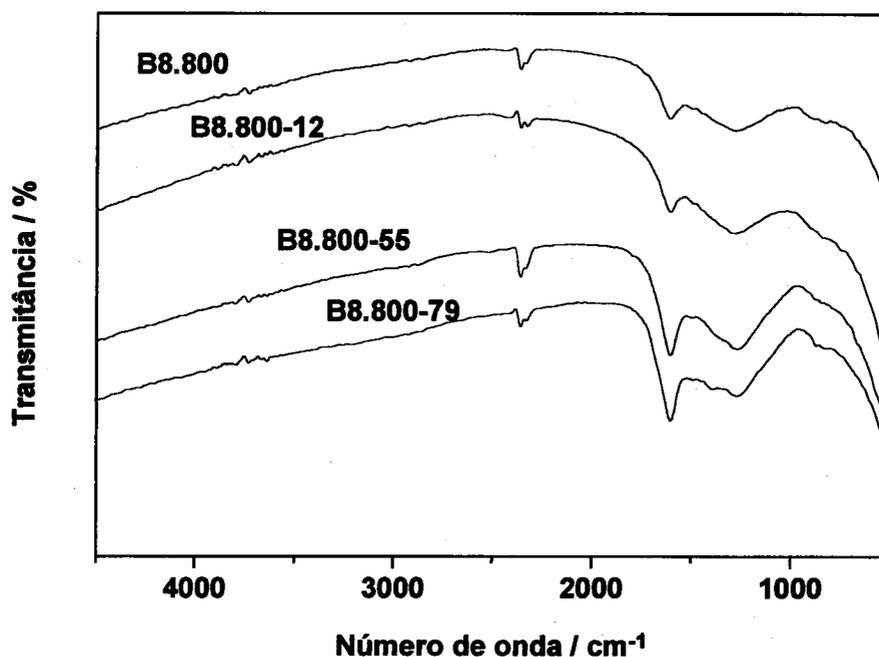
Notam-se diferenças substanciais entre os espectros de amostras activadas fisicamente e os obtidos com amostras de origem química. Nas amostras activadas quimicamente uma das notas principais é o comportamento diferenciado entre as que foram preparadas a uma temperatura máxima de 450 e de 700°C.

### 3.4.1 - Activação física

Os espectros obtidos numa série de amostras representativas da activação com dióxido de carbono e no correspondente carbonizado (B8.800) são apresentados na figura 3.6. São visíveis bandas bem definidas em torno de 1600, 1270 e 900 $\text{cm}^{-1}$ , aumentando de intensidade quando o grau de activação se eleva. As últimas duas bandas poderiam ter origem nas vibrações de flexão no plano e fora do plano da ligação C-H. A pequena banda próxima de 1380 $\text{cm}^{-1}$  presente na amostra B8.800-79 deverá ter origem na elongação da ligação C-N ou C-O. No entanto, não é visível a banda correspondente à elongação de C-H, que surge normalmente cerca de 3000 $\text{cm}^{-1}$ . Este facto é uma das características digna de nota e somente explicável se tivermos em linha de conta as reduzidas quantidades de hidrogénio determinadas por análise elementar. A isto, podemos adicionar a ausência das bandas resultantes das elongações características das ligações N-H ou O-H, habituais no intervalo entre 3000 e 4000 $\text{cm}^{-1}$ , somente compreensíveis pela diminuta quantidade de H.

Quando nos debruçamos sobre a análise elementar e detectamos quantidades de oxigénio significativas, somos tentados a optar por uma explicação alternativa para as bandas referidas no início, como resultantes de vibrações de grupos que contêm oxigénio, com destaque evidente para a banda a cerca de 1600 $\text{cm}^{-1}$ , que pode ser atribuída a elongações de C=O e C=C. Além desta, a ligação C-O permite explicar as outras duas bandas, estando a de cerca de 1270 $\text{cm}^{-1}$ , no limite máximo para a elongação dessa ligação, enquanto que as vibrações de flexão da mesma serão responsáveis pela banda em torno de 900  $\text{cm}^{-1}$ .

Nada indica que nestas amostras estejam presentes grupos carboxílicos, pois não surgem bandas a 1697 $\text{cm}^{-1}$ , tal como a ausência de bandas nas gamas 1740 a 1880 $\text{cm}^{-1}$  ou 1675 a 1790 $\text{cm}^{-1}$  indica a inexistência de grupos anidrido carboxílico e lactona .



**Figura 3.6** – Espectros de infravermelho para uma série de amostras de dimensão B com grau de queima diferenciado e respectivo carbonizado.

Resta uma palavra para a presença de duas pequenas bandas próximo de  $2357\text{cm}^{-1}$ , provenientes da não compensação do dióxido de carbono atmosférico, já confirmado por outros trabalhos realizados neste mesmo laboratório [263].

Cruzando estes resultados com os do pcz destas amostras e outras com a mesma origem, com valores em torno de 10, confirma-se o carácter básico das mesmas, o que permite supor que o oxigénio estará maioritariamente na forma de grupos cetona e éter, provenientes de estruturas quinona e pirona.

### 3.4.2 - Activação química

#### 3.4.2.1 - Activação química por impregnação

Tal como nas amostras activadas fisicamente, ressalta dos espectros da figura 3.7 a ausência das bandas no intervalo entre  $3000$  e  $4000\text{cm}^{-1}$ , associados às ligações C-H, N-H e O-H. Neste, a justificação não passa tanto

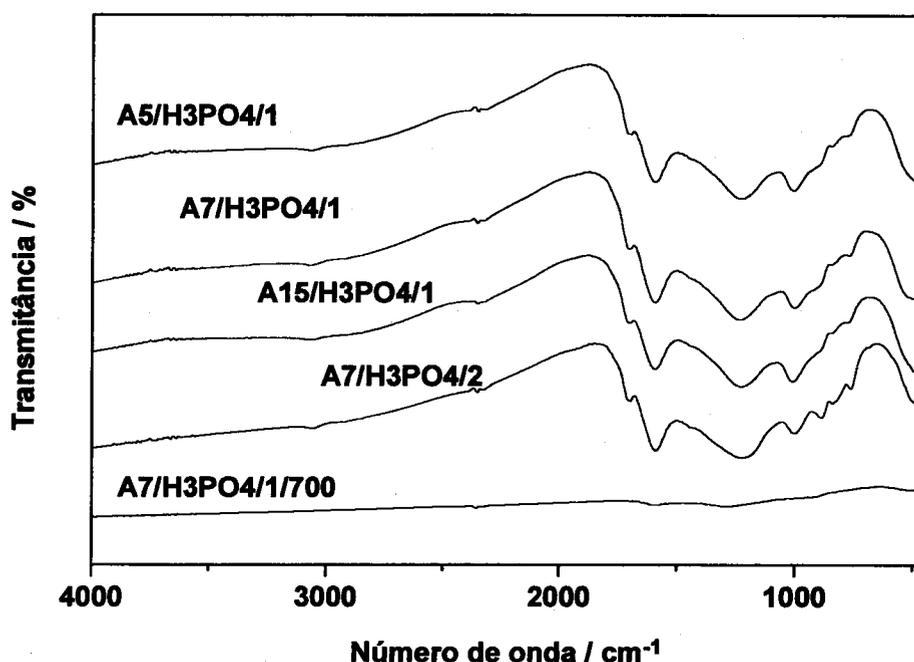
pela baixa quantidade de hidrogénio mas também pela diminuta quantidade de azoto detectado nestas amostras por análise elementar. Repare-se ainda que, ao contrário do que acontecia nas amostras activadas com dióxido de carbono em que a transmissão diminuía continuamente de  $2500\text{cm}^{-1}$  até  $4500\text{cm}^{-1}$ , nas amostras activadas com ácido fosfórico nota-se um travão a essa queda de transmissão, que se traduz no aparecimento dum patamar entre  $3000$  e  $3700\text{cm}^{-1}$ , nas amostras preparadas a  $450^\circ\text{C}$ , em especial a A5/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/1 e A15/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/1, o que assenta nos valores mais elevados de hidrogénio destas amostras, quando comparadas com as activadas fisicamente. Este facto também já foi observado por outros autores que seguiram a evolução de carvões vegetais activados com ácido fosfórico a diferentes temperaturas, tendo sido detectada a progressiva diminuição da intensidade das bandas em torno destes comprimentos de onda [58].

Nestes espectros são ainda visíveis bandas em torno de  $1700\text{cm}^{-1}$ , resultantes do estiramento das ligações C=O, e ainda próximas de  $1600\text{cm}^{-1}$ , provenientes do mesmo modo de vibração da ligação C=C e também de C=O.

Na gama de menor número de onda são visíveis claramente duas bandas muito próximas de  $995$  e  $500\text{cm}^{-1}$ , correspondendo respectivamente à elongação simétrica e assimétrica e vibração de flexão do grupo fosfato [264]. Estas bandas estão presentes em todas as amostras preparadas a  $450^\circ\text{C}$  e são de tal modo fortes, em especial a de  $995\text{cm}^{-1}$ , que acaba por cobrir toda a zona espectral em torno de  $1000\text{cm}^{-1}$ , barrando a detecção da banda proveniente da elongação da ligação C-O normalmente presente nesta zona.

Também nestes espectros surgem as pequenas bandas a  $2357\text{cm}^{-1}$  originadas pelo CO<sub>2</sub> atmosférico.

No espectro da amostra activada a uma temperatura máxima de  $700^\circ\text{C}$ , A7/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/1/700 quase tudo parece ter desaparecido, no entanto, uma análise muito pormenorizada permite vislumbrar uma ténue reminiscência das bandas em torno de  $500$ ,  $1000$  e  $1600\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 3.7** – Espectros de infravermelho para uma série de amostras de dimensão A activadas por via húmida com ácido fosfórico, em diferentes condições de concentração de agente químico, razão mássica e temperatura máxima de activação.

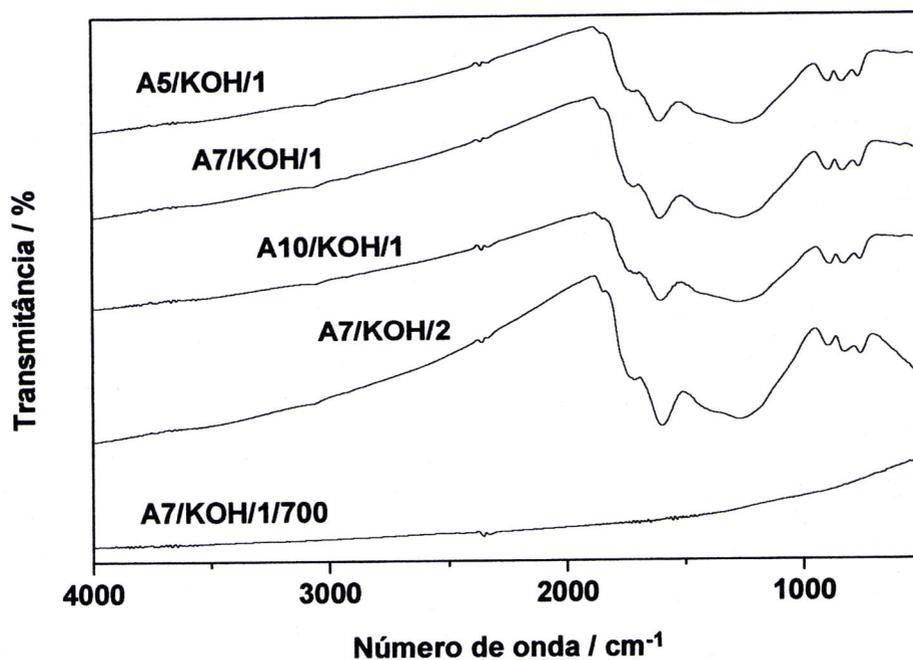
Também nos espectros das amostras activadas com hidróxido de potássio, apresentados na figura 3.8, não há bandas no intervalo entre 3000 e 4000cm<sup>-1</sup> associadas às ligações C-H, N-H e O-H, cuja explicação foi atrás avançada. Destes espectros ressaltam bandas em torno de 760, 825 e 885cm<sup>-1</sup>, que poderão ter origem na vibração de flexão fora do plano da ligação C-H em anéis aromáticos, assim como no estiramento da mesma ligação.

A presença de uma banda entre 1260 e 1270cm<sup>-1</sup> deve estar associada à elongação da ligação C-O, sendo esta ideia reforçada pela existência de um despontar daquilo que parece ser uma outra banda, encoberta pela largura elevada da primeira, em torno de 1355cm<sup>-1</sup>. Se levarmos em linha de conta a quantidade considerável de oxigénio, provavelmente também a banda próximo de 885cm<sup>-1</sup> atrás referida, pode ser compreendida, tendo na sua base as vibrações de flexão dessa mesma ligação.

O estiramento das ligações C=C e C=O, respectivamente, poderão estar na origem das bandas próximas de  $1597$  e  $1696\text{cm}^{-1}$  (deslocada para  $1710\text{cm}^{-1}$  nas amostras A7/KOH/1 e A7/KOH/2).

Também nestes espectros a presença do dióxido de carbono atmosférico se faz notar com a presença de pequenas bandas a  $2357\text{cm}^{-1}$ .

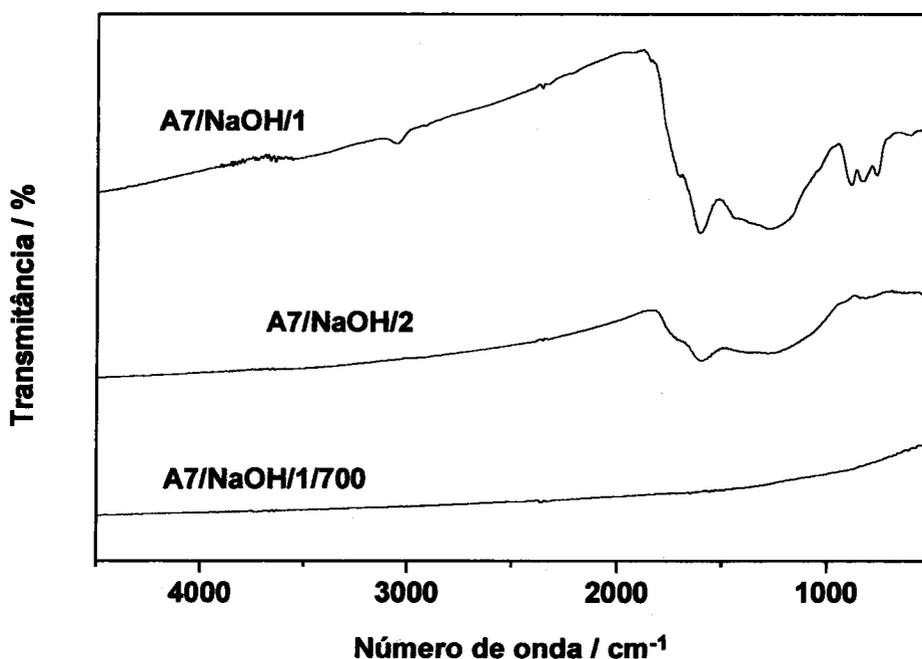
Em relação à amostra A7/KOH/1/700 estamos em presença de um espectro extremamente pobre sendo apenas possível vislumbrar um aumento gradual dos valores de transmitância próximo de  $1000\text{cm}^{-1}$ , o que eventualmente resultará de modos de vibração associados a ligações C-H.



**Figura 3.8** – Espectros de infravermelho para uma série de amostras de dimensão A activadas por via húmida com hidróxido de potássio, em diferentes condições de concentração de agente químico, razão mássica e temperatura máxima de activação.

Nos espectros das amostras activadas com hidróxido de sódio, apresentados na figura 3.9, surgem diferenças substanciais, tanto em termos de bandas presentes bem como na respectiva intensidade relativa. A amostra A7/NaOH/1 apresenta um maior número de bandas, melhor definidas e com maior intensidade, quando comparado com o espectro da amostra A7/NaOH/2, em que, embora o espectro seja do mesmo tipo, algumas bandas desapareceram ( $753$ ,  $826$ ,  $883$ ,  $1445$ ,  $1695$  e  $3053\text{cm}^{-1}$ ) assim como a sua intensidade diminuiu ( $1270$  e  $1600\text{cm}^{-1}$ ). Em relação à amostra preparada à temperatura de  $700^\circ\text{C}$ , esta surge muito semelhante às amostras afins envolvendo outros agentes químicos, i.e., apresentando um espectro limpo, em que a transmitância sofre um acréscimo à medida que se caminha para números de onda menores, sendo mais intenso no intervalo  $1500$  e  $450\text{cm}^{-1}$ .

Tal como nas amostras preparadas com KOH temos um conjunto de três bandas próximas de  $753$ ,  $826$  e  $883\text{cm}^{-1}$ , que deverão ter origem na vibração de flexão fora do plano da ligação C-H em anéis aromáticos, assim como no estiramento da mesma ligação.



**Figura 3.9** – Espectros de infravermelho para uma série de amostras de dimensão A activadas por via húmida com hidróxido de sódio, em diferentes condições de razão mássica e temperatura máxima de activação.

Um fenómeno que acompanha as activações com NaOH é a inevitável carbonatação, o que se traduz no aparecimento (A7/NaOH/1) de uma banda a cerca de  $1450\text{cm}^{-1}$  [265], no nosso caso, a números de onda ligeiramente inferiores.

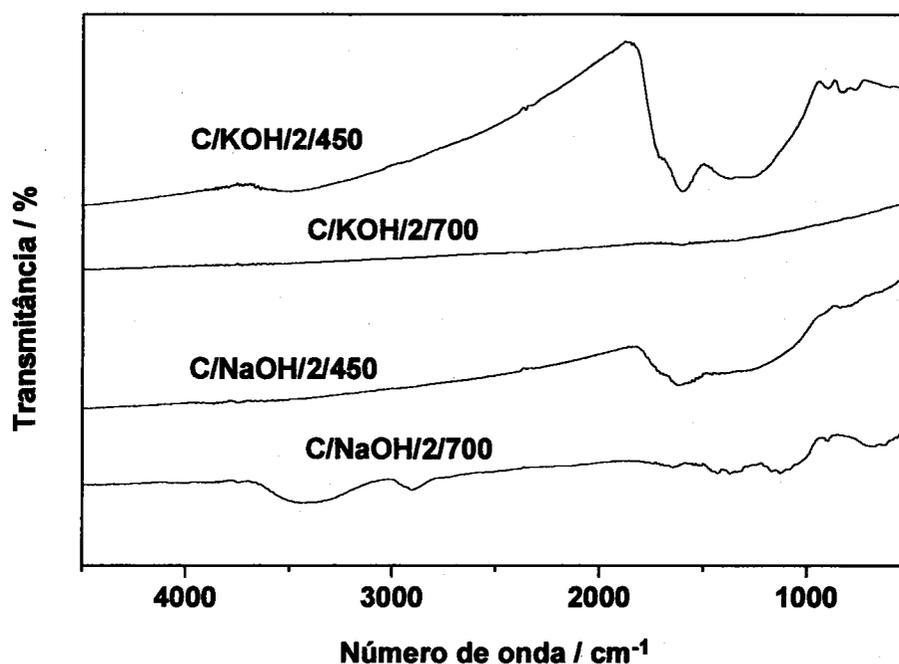
Relativamente, às bandas próximas de  $1270$ ,  $1600$  e  $1695\text{cm}^{-1}$ , tudo indica que derivarão de elongações das ligações C-O no primeiro caso, e de C=C e C=O de vários grupos nos restantes números de onda. As bandas próximas de  $3053\text{cm}^{-1}$  e no intervalo de  $3500$  e  $3900\text{cm}^{-1}$  devem estar relacionadas com o estiramento associado à ligação C-H, uma vez que, ao estarem presentes na amostra A7/NaOH/1 e já não nas outras duas, reforçam totalmente os resultados obtidos por análise elementar, em especial a concordância com as quantidades de hidrogénio. Ainda em relação à zona em torno de  $3600\text{cm}^{-1}$ , é provável que algumas das incidências tenham origem nas tensões das ligações O-H dos grupos OH [266].

Também nestas amostras surge a banda em torno de  $2357\text{cm}^{-1}$  anteriormente abordada.

#### 3.4.2.2 - Activação química por mistura física

Nas figuras 3.10 e 3.11 apresentam-se os espectros das amostras activadas por via seca, divididas em dois conjuntos, um primeiro, resultante da activação pelos hidróxidos e um segundo, pelos carbonatos.

Tanto num caso como noutro há uma diferença clara entre os espectros obtidos com as amostras preparadas a uma temperatura de  $700^{\circ}\text{C}$ , muito simples com muito pouca informação, enquanto que no caso das amostras obtidas a temperatura inferior os espectros são mais esclarecedores, apresentando bandas razoavelmente bem definidas e intensidades diferenciadas. Em relação ao tipo de espectro obtido versus temperatura de preparação da amostra há uma concordância total com o que tinha sido observado no caso das amostras obtidas por via húmida.



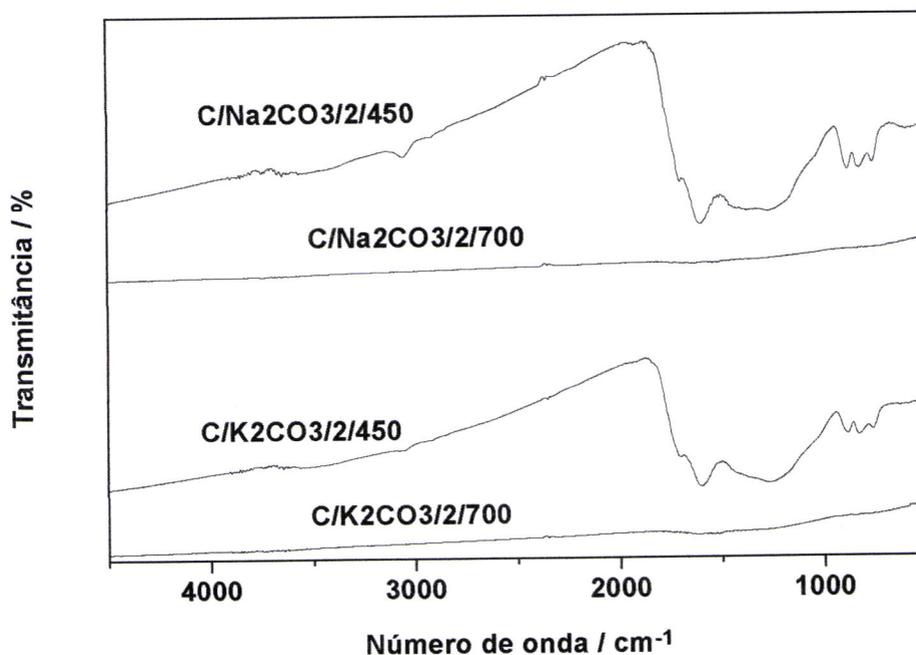
**Figura 3.10** – Espectros de infravermelho para uma série de amostras de dimensão C activadas por via seca com hidróxido de potássio e hidróxido de sódio, a temperaturas máximas de activação diferentes.

No que concerne aos hidróxidos, destacam-se no espectro da amostra C/KOH/2/450 as bandas resultantes da vibração de flexão fora do plano da ligação C-H em anéis aromáticos e na elongação da mesma ligação ( $764$ ,  $825$  e  $895\text{cm}^{-1}$ ), e ainda as bandas próximas de  $1270$  e  $1367\text{cm}^{-1}$ , devidas à elongação de C-O. As bandas em números de onda superiores,  $1597$  e  $1700\text{cm}^{-1}$ , tem origem no estiramento das ligações C=C e C=O, enquanto que a banda fraca, embora larga em torno de  $3500\text{cm}^{-1}$ , poderá resultar da elongação de C-H ou estar associada às ligações O-H.

Em relação à amostra C/NaOH/2/450, ainda na figura 3.10, sobressaem bandas junto de  $896$ ,  $1615$  e  $1700\text{cm}^{-1}$ , estando a primeira ligada a vibrações de flexão e elongação da ligação C-H, enquanto as restantes terão a sua origem em elongações de C=C e C=O. O espectro da amostra activada com NaOH a  $700^\circ\text{C}$ , é impar, no sentido em que parece ser possível extrair alguma informação, baseando-nos nas bandas,  $627$ ,  $691$ ,  $898$ ,  $1125$ ,  $1168$ ,  $1372$ ,  $1430$ ,

1640, 2905 e  $3425\text{cm}^{-1}$ . Destas poderemos associar sem grande margem para erro as menores que  $1000\text{cm}^{-1}$ , e as que se encontram a 1640, 2905 e  $3425\text{cm}^{-1}$ , com as vibrações de flexão e alongação das ligações C-H, assim como a manifestação de alguma tensão característica das ligações O-H para a banda que compreende os  $3600\text{cm}^{-1}$ . A deformação associada às ligações C-H, pertencentes a grupos  $\text{CH}_3$  justificam a pequena banda nos  $1372\text{cm}^{-1}$ , que também pode ter a contribuição da alongação de C-O. Fracas alongações das ligações C-C e C-O deverão estar na origem das pequenas bandas junto de  $1125$  e  $1168\text{cm}^{-1}$ , enquanto a perturbação a cerca de  $1430\text{cm}^{-1}$  deve estar relacionada com a carbonatação inevitável quando em presença do hidróxido de sódio.

Na figura 3.11 os espectros das amostras activadas com carbonatos a  $450^\circ\text{C}$  são muito semelhantes entre si, apresentando como bandas comuns o conjunto habitual de três bandas entre  $700$  e  $900\text{cm}^{-1}$ , assim como, uma banda fraca entre  $3000$  e  $3700\text{cm}^{-1}$ , com um pequeno máximo a  $3050\text{cm}^{-1}$ , resultado de vibrações de flexão e alongações das ligações C-H.



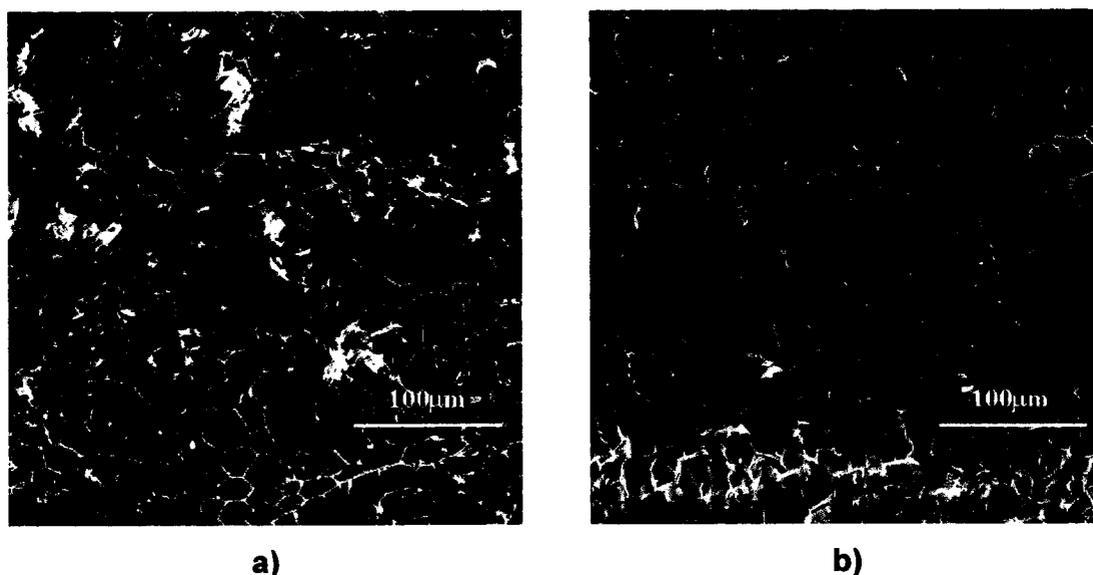
**Figura 3.11** – Espectros de infravermelho para uma série de amostras de dimensão C activadas por via seca com carbonato de sódio e carbonato de potássio, a temperaturas máximas de activação diferentes.

As bandas em torno de 1270, 1600 e 1700 $\text{cm}^{-1}$  também comuns noutras amostras, devem estar associadas a elongações das ligações C-O no primeiro caso e de C=C e C=O no caso dos números de onda superiores.

### 3.5 - Microscopia electrónica de varrimento na activação física e química

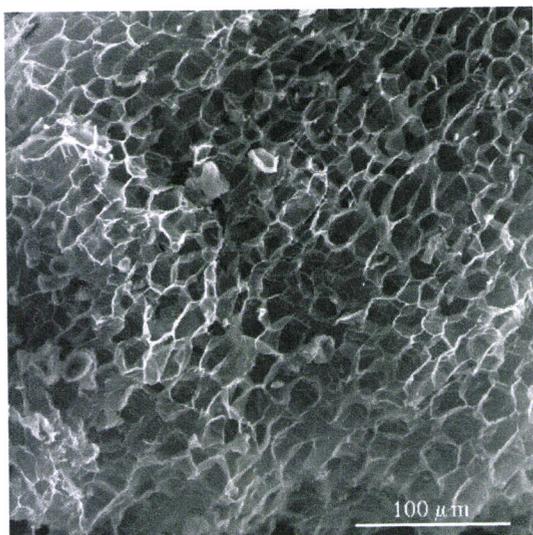
A análise de várias amostras por microscopia electrónica de varrimento, SEM, conduziu a resultados que vieram de encontro a outros obtidos com outras técnicas, nomeadamente, a adsorção de azoto a 77K.

As imagens de SEM das amostras activadas fisicamente, nas figuras 3.12 e 3.13, apresentam como característica principal a manutenção da estrutura celular, em forma de favo de cera, característica do precursor. Na figura 3.12 isso é claramente visível tanto segundo a orientação paralela como perpendicular à direcção do tronco do sobreiro.

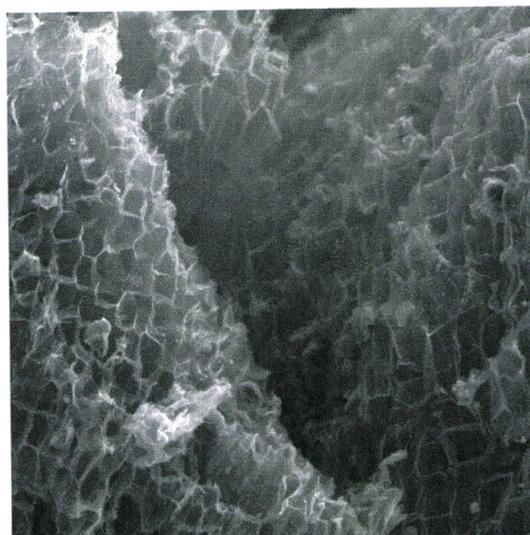


**Figura 3.12** – Imagens obtidas por SEM com uma tensão de 20kV e ampliação 250x, numa amostra representativa da activação física, segundo a orientação paralela (secção tangencial) e perpendicular (secção radial ou transversal) ao tronco, respectivamente, a), b).

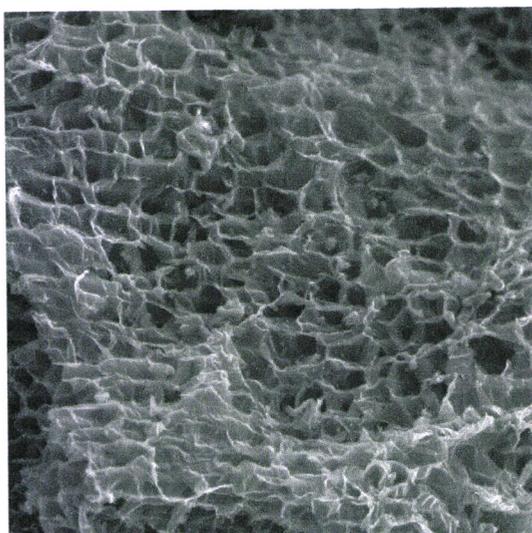
Observando uma série de amostras com diferente G.Q. e o respectivo carbonizado, na figura 3.13, nota-se uma estrutura em tudo semelhante. No entanto, após análise mais cuidadosa parece surgir uma ligeira tendência para a ruptura da estrutura celular quando o G.Q. se eleva, sendo isso claro na amostra C8.700-64 (figura 3.13 d)).



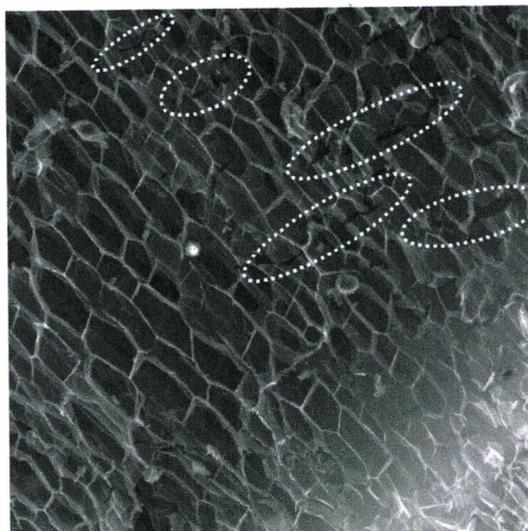
a)



b)

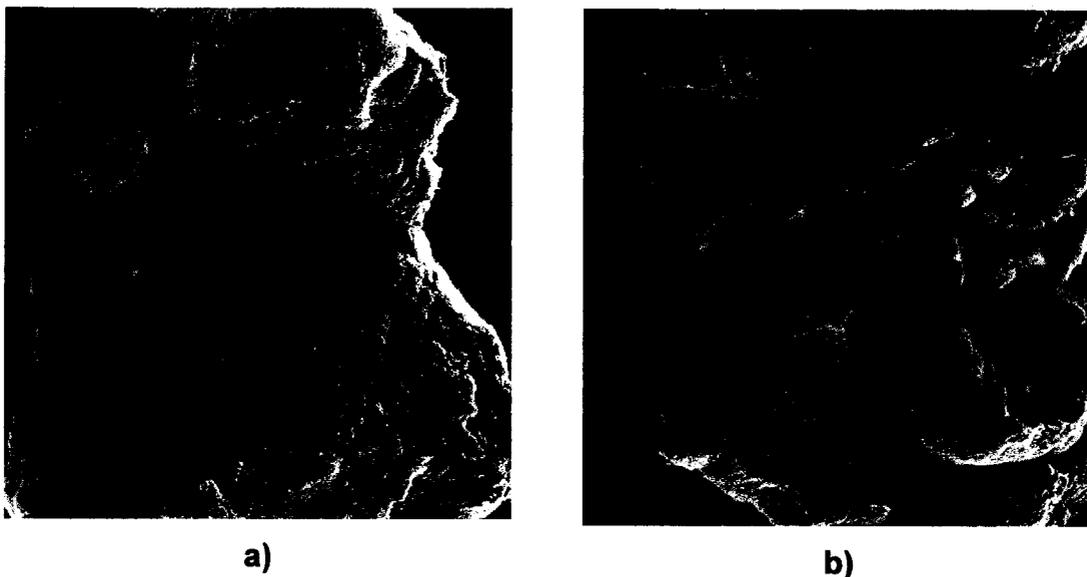


c)



d)

**Figura 3.13** – Imagens obtidas por SEM com uma tensão de 20kV e ampliação 250x, numa série de amostras activadas fisicamente e respectivo carbonizado, C8.700, C8.700-14, C8.700-35 e C8.700-64, respectivamente, a), b), c) e d).



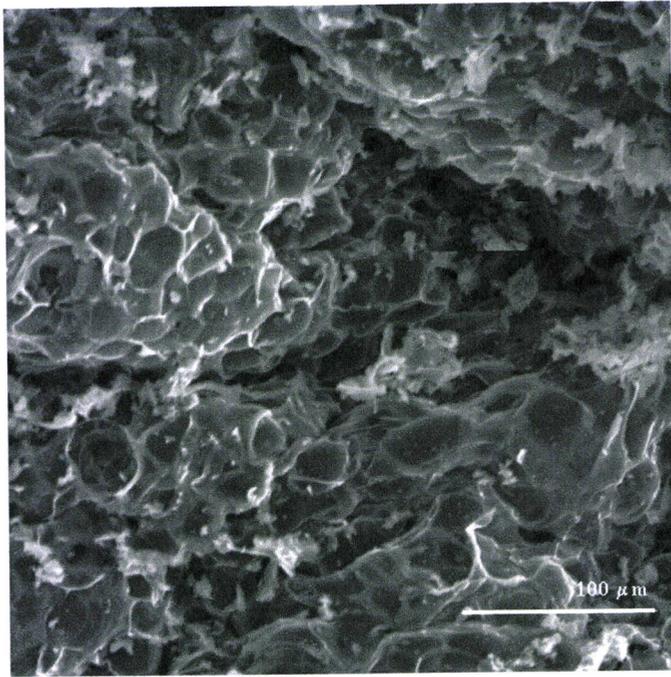
**Figura 3.14** – Imagens obtidas por SEM com uma tensão de 20kV e ampliação 30x, numa amostra representativa do precursor A (a), e dos precursores B e C (b)).

Algo semelhante foi observado relativamente à secção do precursor, mostrando as imagens de SEM zonas de ruptura e fractura muito mais frequentes no precursor A, seguido do B e muito inferiores no caso do precursor C, como se pode observar nos exemplos da figura 3.14.

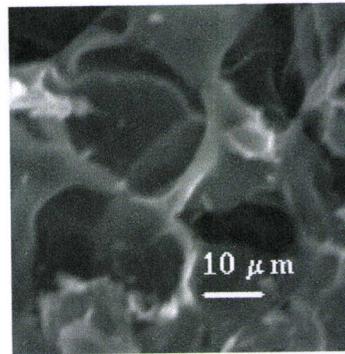
Relativamente à activação química, figura 3.15, a análise por SEM revela imagens em que a estrutura original do precursor deixou de existir, foi completamente destruída, exceptuando-se o caso da activação com ácido fosfórico quando as concentrações são menores e a razão mássica,

$R = \frac{m_{\text{agentequímico}}}{m_{\text{precursor}}}$ , é igual a 1. No caso dos hidróxidos parece surgir um rendilhado

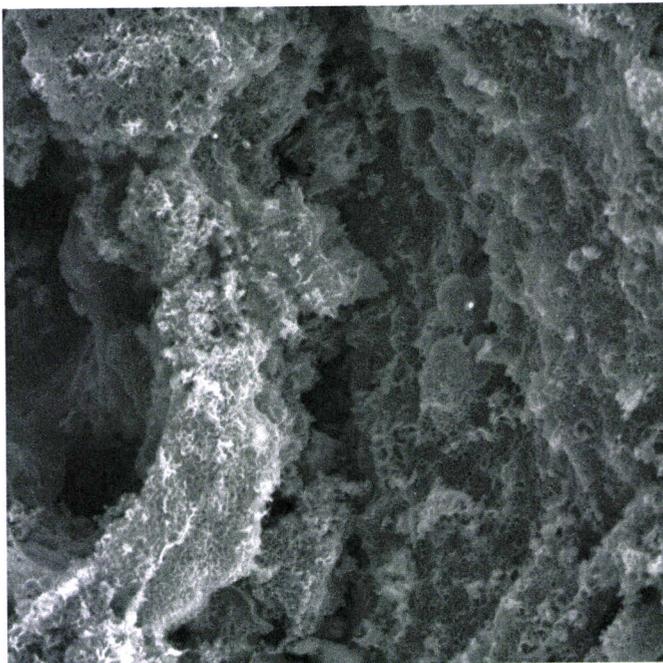
que faz lembrar uma nova estrutura.



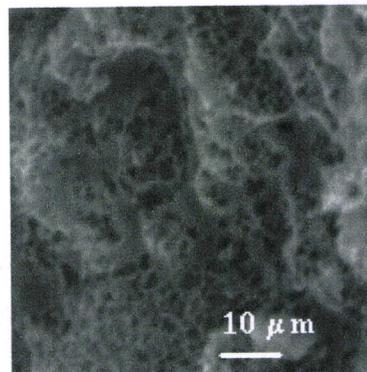
**a)**



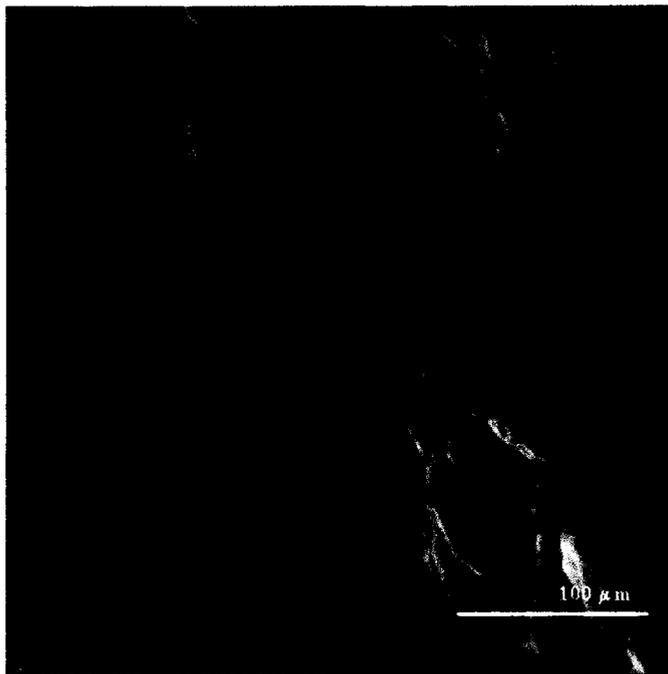
**a1)**



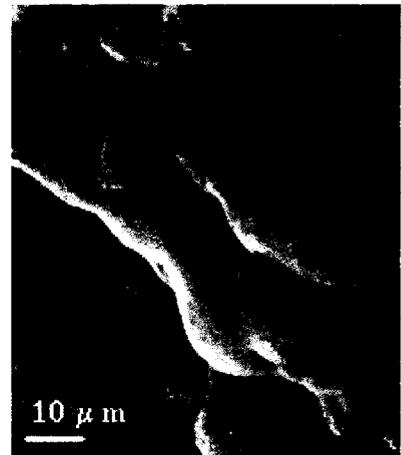
**b)**



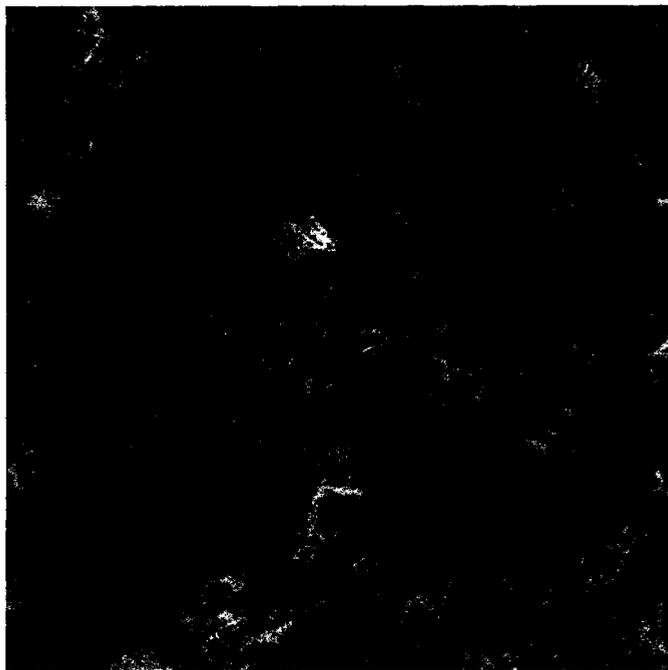
**b1)**



c)



c1)



d)



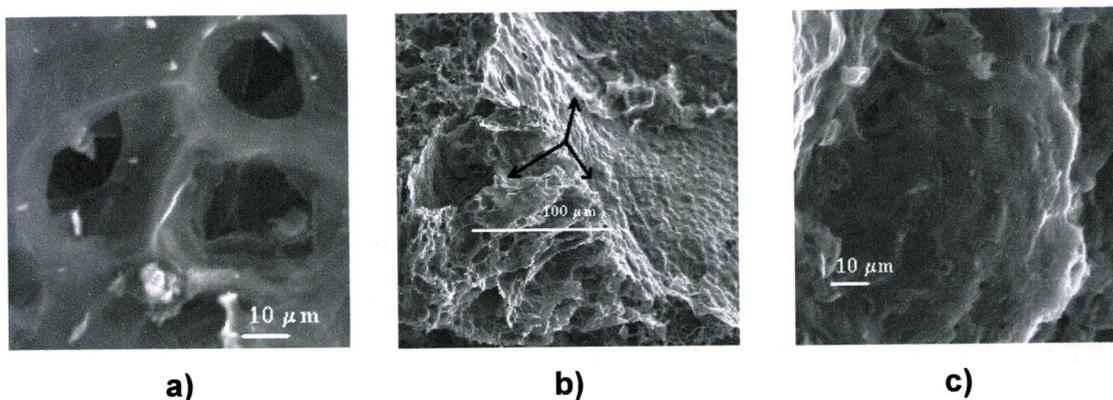
d1)

**Figura 3.15** - Imagens obtidas por SEM com uma tensão de 20kV e ampliação 250x, nas amostras A7/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/1, A7/KOH/1, A7/NaOH/2, C/KOH/2/450, a), b), c) e d). As imagens a1), b1), c1) e d1) foram obtidas com uma tensão de 20kV e uma ampliação de 500x.

Olhando mais atentamente estas e outras amostras activadas com KOH e NaOH, e em especial as várias amostras activadas com  $H_3PO_4$  (figura 3.16), parece ser possível compreender um pouco melhor a evolução deste ataque químico. Assim, numa primeira fase assiste-se à incorporação do agente químico no seio do precursor, com os primeiros sinais de agressão do activante à ordenada estrutura celular do precursor, com reflexos no amolecimento e fusão do topo das paredes celulares (figura 3.16 a)). Numa segunda fase e dependendo do agente químico, há um ataque à superfície do precursor mais ou menos completo e em profundidade (figura 3.16 b)). No final desta fase a superfície fica completamente empolada (figura 3.16 c)). Por fim, e se o ataque for suficientemente enérgico, essas bolhas entram em ruptura rebentando literalmente por aumento da pressão dos gases produzidos durante a activação (figura 3.15 b) e d)). Nota-se que nalguns casos essa ruptura parece ser mais tumultuosa o que acaba por criar espaços abertos (crateras) de maiores dimensões, resultantes de uma sinergia (somatório) dos pequenos orifícios.

Note-se que este percurso não se processa obrigatoriamente em todas as amostras, sendo interrompido (como aconteceu nalgumas amostras preparadas no laboratório) ou ocorrendo tanto mais intensamente quanto maior for a quantidade de agente químico.

Quando comparamos a activação química por impregnação e por mistura física, no caso do KOH (atendendo às limitações do microscópio utilizado) nota-se um ataque do mesmo tipo e indiferente à forma de activação.



**Figura 3.16** – Evolução do processo de activação com  $H_3PO_4$  assistido por SEM.

### 3.6 - Estrutura porosa

#### 3.6.1 - Adsorção de azoto a 77K

##### 3.6.1.1 - Adsorção de azoto nas amostras activadas fisicamente

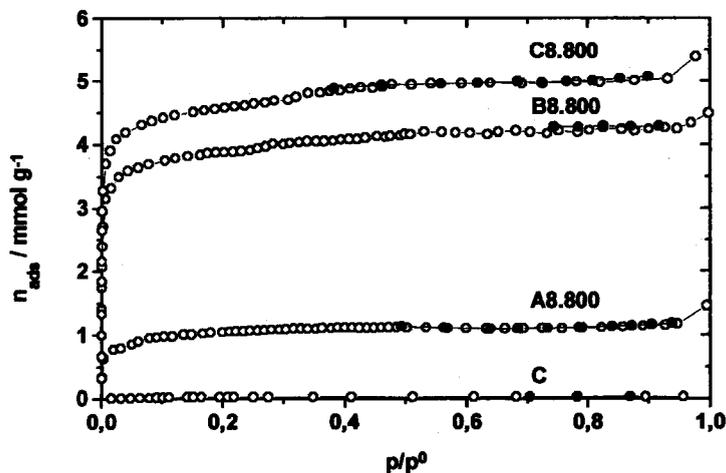
Nos estudos de adsorção de azoto a 77K nas amostras activadas fisicamente, nos carbonizados e no próprio precursor, (bem como nas activadas quimicamente) obtiveram-se isotérmicas predominantemente de tipo I, de acordo com a classificação da IUPAC [66,67]. As isotérmicas experimentais que não surgem neste ponto do trabalho são apresentadas no anexo I.

Na tabela 3.7 apresentam-se os resultados obtidos por aplicação dos métodos BET,  $\alpha_s$  e DR (atrás explicados), às isotérmicas de azoto a 77K de diferentes amostras activadas com dióxido de carbono. A aplicação do método  $\alpha_s$  alicerçou-se nos dados de referência previamente publicados por Carrott *et al.* 1987 [155] e numa densidade de  $0.808\text{gcm}^{-3}$  para o azoto, enquanto no caso da equação DR utilizou-se o valor de 0.34 para o coeficiente de afinidade do adsortivo,  $\beta$ , e com base no declive da zona linear e por aplicação da expressão proposta por Stoeckli *et al.* 1990,  $L_0 = \frac{10.8}{(E_0 - 11.4)}$ , estimou-se a largura média de poro.

A análise desses valores mostra que, por activação física é possível obter materiais com características muito diversas, a saber:  $A_s$  entre valores muito próximos de zero até valores acima de  $150\text{m}^2\text{g}^{-1}$ , volumes microporosos entre 0 e  $0.38\text{cm}^3\text{g}^{-1}$  e uma gama de largura média de poros de 0.74 a 1.85nm. Nas páginas seguintes vamos analisar em mais detalhe todos esses valores e a sua relação com aspectos como, a dimensão do precursor, a taxa de aquecimento, a temperatura máxima de aquecimento e o G.Q., entre outros.

**Tabela 3.7** – Características estruturais obtidas por análise das isotérmicas de adsorção de azoto a 77K de amostras activadas fisicamente.  $A_{\text{BET}}$  área específica aparente BET,  $A_s$  área externa,  $V_s$  volume microporoso,  $V_0$  volume microporoso,  $E_0$  energia característica e  $L_0$  largura média de poros.

Amostra	BET	$\alpha_s$		DR		
	$A_{\text{BET}}$ /m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	$A_s$ /m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	$V_s$ /cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	$V_0$ /cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	$E_0$ /kJmol <sup>-1</sup>	$L_0$ /nm
A8.800	88	6.2	0.04	0.03	14.5	1.78
A8.800-26	331	25.4	0.13	0.13	21.4	1.08
A8.800-54	505	46.6	0.20	0.20	24.0	0.86
A8.800-63	728	51.0	0.28	0.28	26.0	0.74
A8.800-87	601	95.1	0.24	0.23	21.9	1.02
A8.700	1	1.0	0.00	-	-	-
A8.700-5	126	21.0	0.06	0.05	17.3	1.82
A8.700-22	442	19.1	0.17	0.18	19.7	1.30
A8.700-43	703	27.9	0.29	0.27	25.8	0.75
A4.700-14	368	13.9	0.14	0.15	19.3	1.36
A1.800-94	678	167.0	0.28	0.27	20.6	1.17
A1.700-10	261	12.1	0.10	0.10	18.3	1.56
B8.800	344	4.9	0.14	0.14	19.0	1.43
B8.800-12	384	2.6	0.16	0.15	20.4	1.20
B8.800-55	691	27.4	0.28	0.27	21.9	1.03
B8.800-79	713	24.2	0.30	0.27	22.3	0.99
C8.800	400	3.7	0.17	0.16	22.2	1.01
C8.800-41	824	36.7	0.33	0.32	22.7	0.96
C8.800-65	814	29.6	0.33	0.32	23.3	0.91
C8.750	195	2.0	0.08	0.07	19.2	1.39
C8.750-23	647	22.6	0.26	0.26	21.6	1.06
C8.750-48	957	36.0	0.38	0.36	22.8	0.95
C8.750-68	787	20.4	0.33	0.31	20.5	1.18
C8.700	157	2.2	0.07	0.06	17.2	1.85
C8.700-4	279	15.4	0.11	0.10	23.6	0.89
C8.700-14	502	20.7	0.20	0.20	23.7	0.88
C8.700-35	742	20.2	0.31	0.29	25.6	0.76
C8.700-64	969	53.2	0.38	0.36	22.0	1.02



**Figura 3.17** – Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K em carbonizados de dimensão A, B e C, preparados a uma taxa de aquecimento de  $8^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$  e uma temperatura máxima de  $800^{\circ}\text{C}$  e do precursor C.

Na figura 3.17 apresentam-se as isotérmicas de azoto obtidas com o precursor e carbonizados de diferente dimensão. É possível observar que a quantidade de azoto adsorvida é sensível à dimensão do precursor, sendo significativa a diferença de comportamento quando a dimensão da partícula passa de 5mm (precursor A) para 1mm (precursor C) aumentando quando o tamanho das partículas submetidas a carbonização diminui; em simultâneo, nota-se que o precursor não apresenta qualquer capacidade significativa de adsorção de azoto.

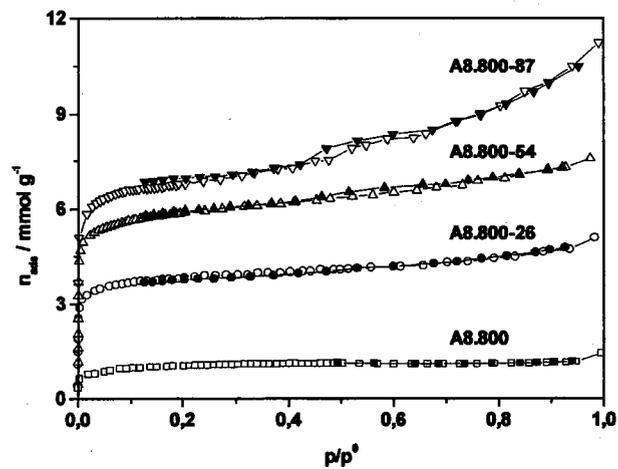
A análise das séries de amostras activadas com dióxido de carbono indicou isotérmicas de tipo I, independentemente da dimensão do precursor, ou de qualquer taxa de aquecimento ou temperatura de activação utilizadas. Na figura 3.18 a), b) e c) apresentam-se as isotérmicas de adsorção de azoto e respectivas representações  $\alpha_s$  e DR, de uma série representativa da activação com dióxido de carbono.

As isotérmicas de amostras com reduzido grau de activação apresentam frequentemente histerese a baixa pressão, indicativo de efeito de peneiro

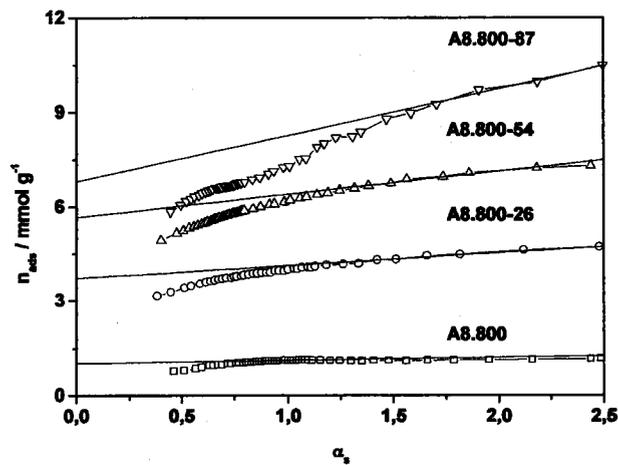
molecular. No caso do precursor A, nota-se também na região de multicamada um incremento do declive das isotérmicas quando o G.Q. aumenta, em especial para temperaturas de activação mais elevadas, sendo as amostras A8.800-87 e A1.800-94 exemplo claro disso. No caso dos precursores B e C, observa-se também um pequeno aumento da área superficial externa com o aumento do G.Q., mas contrariamente ao caso dos carvões de maior dimensão, para valores superiores a 50% há uma estabilização ou mesmo uma ligeira diminuição da área externa. Foi também detectado nas amostras com elevado grau de activação um pequeno ciclo de histerese de tipo H4, sinónimo de adsorção em poros em forma de fenda na gama de mesoporos, o que leva a crer que poros de maior dimensão se formam apenas quando a activação se aproxima de valores extremos.

A representação  $\alpha_s$  mostra uma diminuição da zona linear quando se progride numa série, do carbonizado para a amostra mais activada, iniciando com valores de  $\alpha_s$  próximo de 1 (aproximadamente  $0.4$  a  $0.9p/p^0$ ) no caso da amostra não activada, e de  $1.5$  (aproximadamente  $0.7$  a  $0.9p/p^0$ ) no caso de amostras com maior G.Q., sendo isto característico de muitos outros materiais de carbono, e sinónimo de uma larga distribuição de tamanho de poros [145,159].

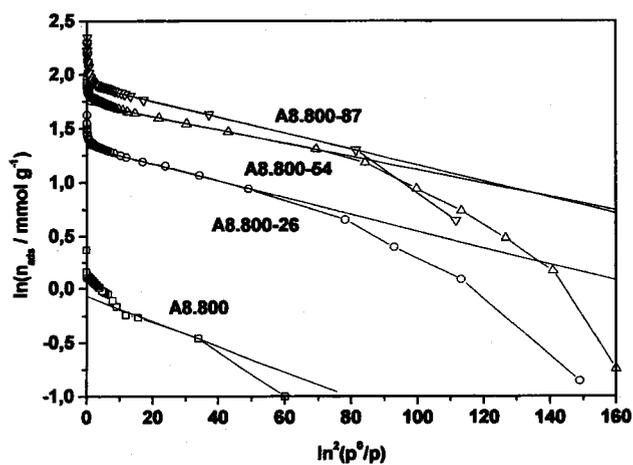
A análise da adsorção pelo método DR evidenciou algumas dificuldades no caso dos carbonizados e em amostras com baixo grau de activação, uma vez que a zona linear se torna muito estreita, e ainda pelo facto de surgirem desvios negativos (nalguns casos muito fortes) na gama baixa de  $p/p^0$ , sinónimo de uma estrutura microporosa heterogénea.



a)



b)

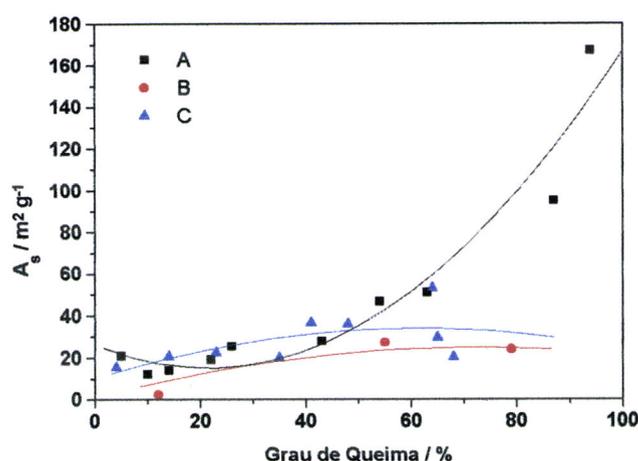


c)

Figura 3.18 – Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K e representações  $\alpha_s$  e DR, respectivamente a), b) e c), da série A8.800.

Conhecendo a forma como as amostras respondem à combinação de parâmetros como, taxa de aquecimento, temperatura de activação, tempo de activação, tamanho do precursor e o seu reflexo no rendimento e grau de queima, vamos correlacionar todos estes resultados com toda a informação proveniente da aplicação dos diferentes métodos à adsorção de azoto a 77K.

A variação da área superficial externa em função do G.Q., que se apresenta na figura 3.19 mostra comportamento semelhante no caso dos precursores de menor dimensão, designadamente um valor praticamente constante para toda a gama de G.Q. com o seu máximo no intervalo entre 45 e 75% de G.Q.. Verifica-se um comportamento diferente no caso do precursor de maior dimensão, que consiste num aumento progressivo da área em função do grau de activação, atingindo valores bastante elevados, quando comparados com os precursores B e C, quando o G.Q. atinge valores superiores a 80%. O comportamento aparentemente díspar do precursor A, foi alvo de maior atenção, verificando-se que, se fosse feita a correcção relativamente à adsorção na superfície externa, a isotérmica passava a ter uma curvatura mais rectangular, sinónimo de uma distribuição de poros maioritariamente na gama de microporos primários e reduzida quantidade de microporos secundários. A justificação deste fenómeno na cortiça A pode estar na existência de uma maior quantidade de fissuras, resultantes de tensões surgidas ao longo do aquecimento até à temperatura de activação detectadas em imagens de microscopia electrónica de varrimento.

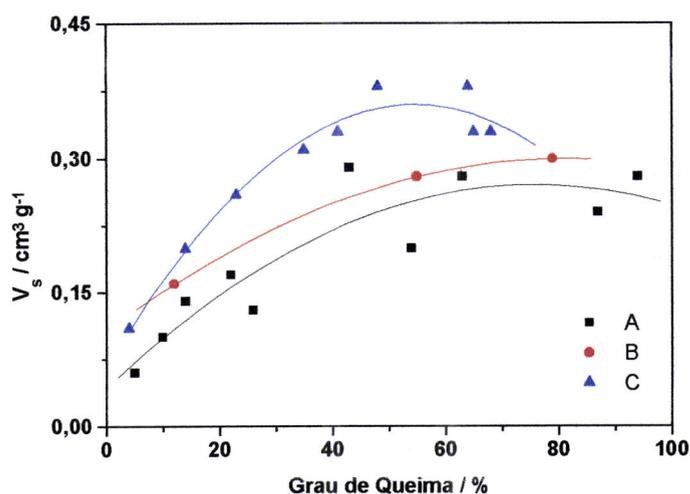


**Figura 3.19** – Variação da área superficial externa em função do grau de queima para os precursores A, B e C.

Analisando ainda outro dos parâmetros estruturais resultante da aplicação do método  $\alpha_s$ , nomeadamente o volume total de microporos, percebe-se um aumento com a diminuição da dimensão do precursor. Este aspecto já foi referenciado por outros autores que o relacionam com o facto da menor dimensão do precursor permitir uma activação mais eficiente [42,267].

A observação da figura 3.20 mostra três fases distintas no comportamento destas amostras:

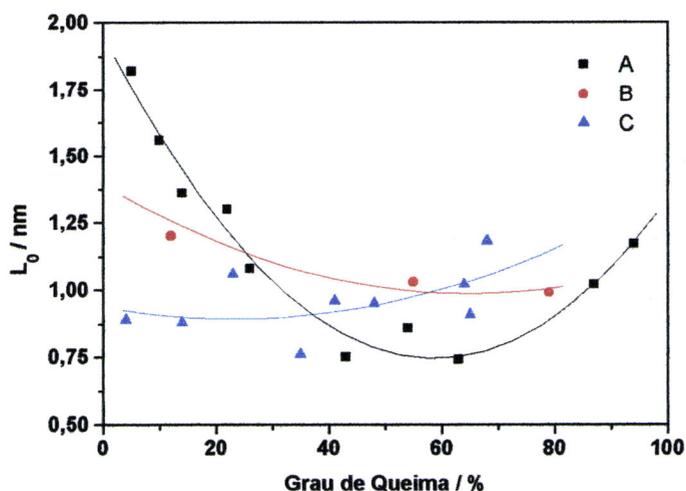
- i) uma primeira para G.Q. até 40% em que se observa um aumento de  $V_s$  com a intensificação da activação (destacando-se os baixos valores de volume para G.Q. inferiores a 10%);
- ii) uma segunda para G.Q. entre 40 a 70%, na qual surgem os valores mais elevados de volume, cerca de duas a três vezes os iniciais;
- iii) na terceira, para G.Q. superiores a 70%, há uma estabilização ou diminuição ligeira de volume. Nas condições de trabalho por nós utilizadas conseguimos alcançar volumes microporosos acima de  $0.35\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ , valores da mesma ordem de outros obtidos em materiais de carbono também de origem vegetal [49,51,268].



**Figura 3.20** – Variação do volume microporoso total em função do grau de queima para os precursores A, B e C.

Nos materiais lenho-celulósicos é comum observar um aumento da largura média dos poros à medida que o nível de activação sobe. No caso da cortiça, nota-se na figura 3.21 que, para os precursores de maior dimensão, há uma variação em torno de um valor mínimo, que ronda os 50% de G.Q., com desvios para valores mais elevados tanto para baixos como para altos G.Q. no caso do precursor A. Relativamente aos precursores B e C, verifica-se respectivamente uma diminuição e um aumento de  $L_0$ , à medida que se avança no G.Q..

Esta tendência para alargamento de poro com o aumento do G.Q., é também frequentemente e em simultâneo acompanhada de uma contracção e estreitamento de outros poros no mesmo material [269]. Estes dois movimentos contrários, têm na sua origem a remoção de carbono não organizado, centros de reacção e grupos funcionais, e a reorganização progressiva dos planos grafénicos, entre outros.



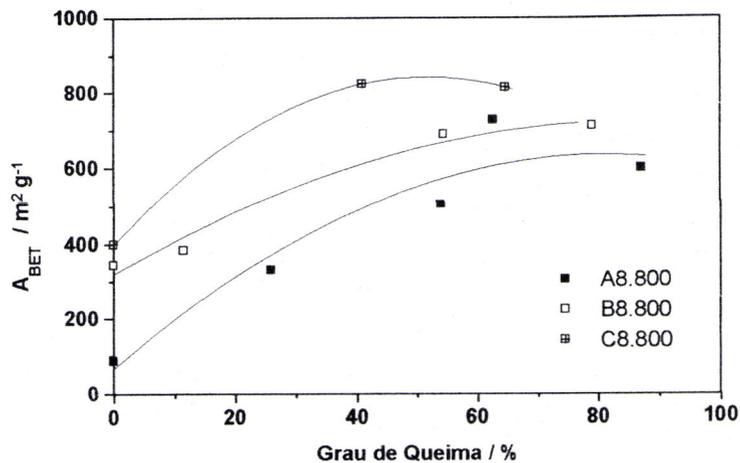
**Figura 3.21** – Variação da largura média de poro em função do grau de queima para os precursores A, B e C.

Assim, aplicando este conhecimento à cortiça, é possível que a flexibilidade da estrutura em forma de favo de mel característica da cortiça, actue no sentido de manter as paredes celulares sob tensão e suavizando a tensão interna em todo o edifício estrutural, criada aquando do processo térmico de carbonização e activação. Esta relação de forças poderá ter promovido o alinhamento das camadas gráficas paralelas às paredes das células, conduzindo a uma transformação estrutural que justifique o estreitamento de poros observado na gama intermédia de G.Q.. Assim, atendendo a esta explicação e observando a figura 3.21, em particular o precursor A, esse fenómeno seria dominante até G.Q. em torno de 50%, deixando de o ser próximo de 65%. No caso do precursor B isso seria muito menos intenso, mas estender-se-ia até um G.Q. em torno de 80%, enquanto que para o precursor C, tal não seria significativo, sendo a base deste comportamento diferenciado, a redução da dimensão inicial do precursor para valores de partícula inferiores a 1mm.

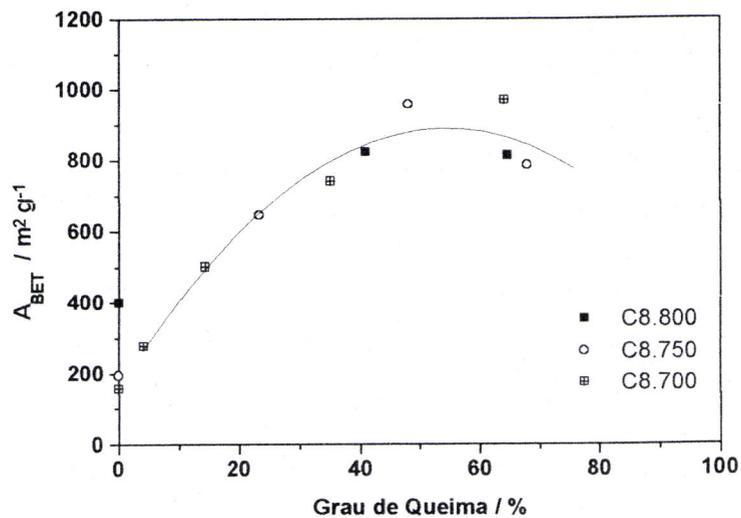
Alguns dos valores anormalmente elevados da largura de poro em amostras (precursor A) com baixo grau de activação preparadas no laboratório, nem todas aqui apresentadas, não estarão correctos, e sim influenciados pela distorção da representação DR resultante da difusão activada a baixas pressões, a qual conduz à existência de histerese nessa gama de pressão. Embora numa primeira observação as isotérmicas fossem reversíveis é possível que alguma difusão tenha ocorrido em pressões muito baixas (inferior ao último registo de desadsorção).

A aplicação da equação DR forneceu ainda volumes microporosos comparáveis aos obtidos pelo método  $\alpha_s$ , com algumas diferenças para o caso de amostras com maior grau de activação, concordante com a dilatação da distribuição de largura dos poros.

A título meramente indicativo representa-se na figura 3.22 a variação da área específica aparente BET em função do grau de queima para vários precursores e diferentes temperaturas de activação, sendo possível observar um incremento da área quando o grau de activação das amostras se eleva, atingindo o seu máximo a partir de um G.Q. de 50% e valores mais elevados na sequência precursor C, B e A, concordante com os resultados e explicações avançadas pelos métodos anteriores.



a)



b)

**Figura 3.22** – Representação da área específica aparente BET em função do grau de queima.

### 3.6.1.2 - Adsorção de azoto nas amostras activadas quimicamente

#### 3.6.1.2.1 – Análise global da adsorção de azoto nas amostras activadas quimicamente

Nas amostras activadas quimicamente, tanto por via húmida como por via seca obtiveram-se isotérmicas de adsorção de azoto a 77K do tipo I. Dependendo do carácter do agente químico utilizado na activação, da sua concentração, C, da razão massa de agente químico/massa precursor, R, da temperatura máxima de activação e do modo de activação, assim surgiram diferenças mais ou menos significativas, que se reflectiram nos diferentes parâmetros estruturais calculados pelos métodos BET,  $\alpha_s$  e DR, apresentados nas tabelas 3.8 e 3.9. Alguns volumes microporosos e larguras médias de poro não constam nessas tabelas, uma vez que a sua determinação foi impedida pela existência de histerese a baixa pressão, sinónimo de não equilíbrio, invalidando os parâmetros obtidos por aplicação da equação DR.

A realidade principal a reter desta fase de activação química é que, utilizando condições muito particulares combinadas com uma boa escolha de agente químico é possível *construir* carvões activados quimicamente numa conjugação de características notável (um material microporoso com elevado volume), nomeadamente, elevados valores de volume poroso total ( $0.56\text{cm}^3\text{g}^{-1}$  por via húmida C4/H3PO4/2 e  $0.73\text{cm}^3\text{g}^{-1}$  por via seca C/NaOH/2/700), e largura média de poro entre 0.7nm (A7/KOH/1/700) e 2.2nm (C4/H3PO4/2).

**Tabela 3.8** – Características estruturais obtidas por análise das isotérmicas de adsorção de azoto a 77K de amostras activadas quimicamente por impregnação.  $A_{BET}$  área específica aparente BET,  $A_s$  área externa,  $V_s$  volume microporoso,  $V_0$  volume microporoso,  $E_0$  energia característica e  $L_0$  largura média de poros.

Amostra	BET	$\alpha_s$		DR		
	$A_{BET}$ /m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	$A_s$ /m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	$V_s$ /cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	$V_0$ /cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	$E_0$ /kJmol <sup>-1</sup>	$L_0$ /nm
A5/H3PO4/1	463	29.4	0.21	0.17	18.2	1.58
A7/H3PO4/1	428	33.2	0.19	0.16	18.2	1.59
A15/H3PO4/1	418	31.5	0.19	0.15	17.6	1.73
A7/H3PO4/2	566	133.4	0.21	0.20	17.2	1.85
C2/H3PO4/2	618	96.1	0.27	0.22	17.0	1.92
C4/H3PO4/2	1066	51.4	0.56	0.38	16.3	2.21
A7/H3PO4/1/700	488	21.2	0.21	0.19	19.8	1.28
C4/H3PO4/2/600	1026	13.1	0.48	0.36	19.1	1.41
A7/H3PO4/2/NL	333	75.6	0.13	0.12	17.2	1.86
A5/KOH/1	554	17.7	0.22	0.22	22.2	1.00
A7/KOH/1	511	14.2	0.21	0.20	22.8	0.95
A10/KOH/1	523	12.5	0.21	0.21	21.9	1.03
A7/KOH/2	517	29.4	0.20	0.21	19.6	1.32
C4/KOH/2	646	19.0	0.25	0.25	26.5	0.72
A7/KOH/1/700	1370	18.6	0.53	0.52	27.0	0.69
A7/NaOH/1	215	24.8	0.11	n.d.	n.d.	n.d.
A7/NaOH/2	875	25.2	0.35	0.33	21.0	1.12
C4/NaOH/2	510	43.1	0.19	0.20	24.6	0.82
A7/NaOH/1/700	350	40.2	0.13	n.d.	n.d.	n.d.
C4/Na2CO3/2	170	14.4	0.07	n.d.	n.d.	n.d.

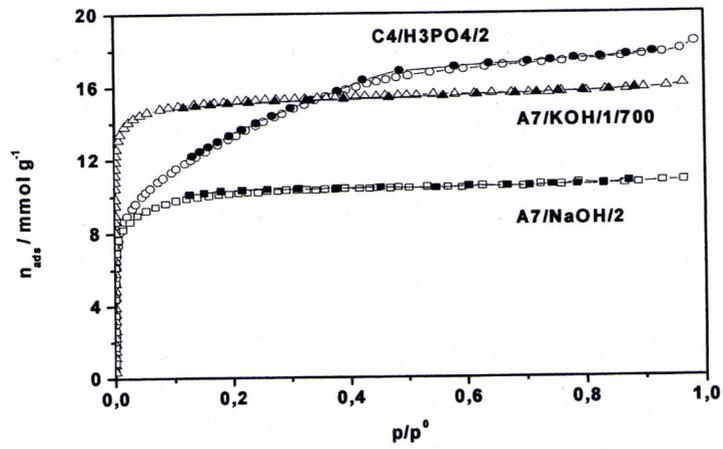
n.d. - não determinado, porque a isotérmica apresenta histerese a baixa pressão.

**Tabela 3.9** – Características estruturais obtidas por análise das isotérmicas de adsorção de azoto a 77K de amostras activadas quimicamente por mistura física.  $A_{\text{BET}}$  área específica aparente BET,  $A_s$  área externa,  $V_s$  volume microporoso,  $V_0$  volume microporoso,  $E_0$  energia característica e  $L_0$  largura média de poros.

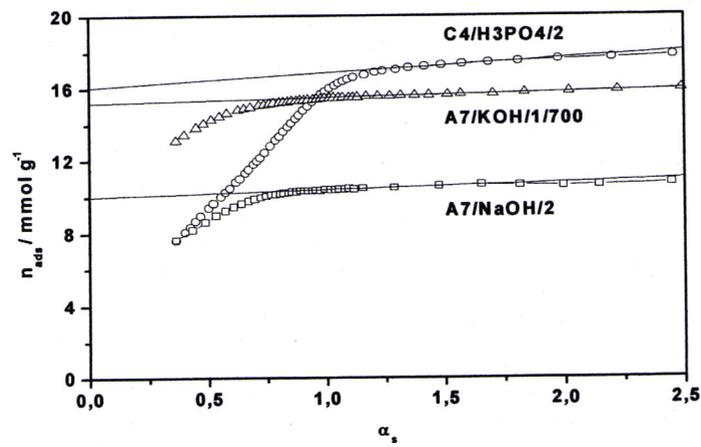
Amostra	BET	$\alpha_s$		DR		
	$A_{\text{BET}}$ /m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	$A_s$ /m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	$V_s$ /cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	$V_0$ /cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	$E_0$ /kJmol <sup>-1</sup>	$L_0$ /nm
C/KOH/2/450	552	13.0	0.22	0.22	24.4	0.83
C/KOH/2/700	1616	16.5	0.64	0.61	23.6	0.89
C/NaOH/2/450	1287	9.5	0.55	0.47	19.5	1.34
C/NaOH/2/700	1615	18.5	0.73	0.55	18.4	1.55
C/Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /2/450	161	14.3	0.07	n.d.	n.d.	n.d.
C/Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /2/700	386	16.1	0.16	0.15	21.1	1.12
C/K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /2/450	625	6.4	0.27	n.d.	n.d.	n.d.
C/K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /2/700	1175	11.3	0.46	0.45	24.9	0.80

n.d. - não determinado, porque a isotérmica apresenta histerese a baixa pressão.

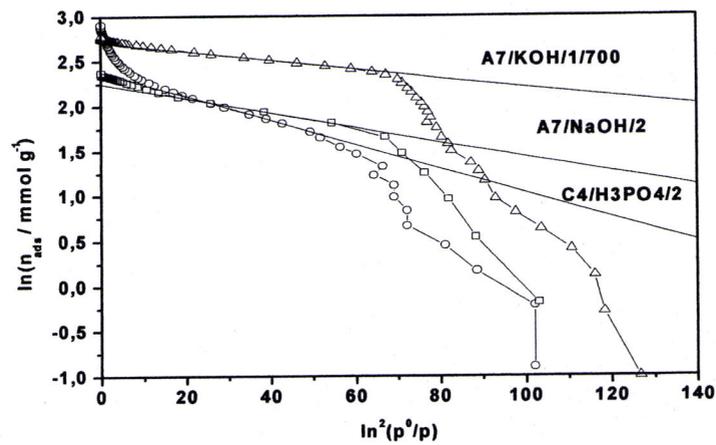
Antes de entrar na análise detalhada de acção de cada agente químico, podemos afirmar que, de uma forma geral, quando o agente activante é de carácter básico as isotérmicas estão mais próximas de uma isotérmica ideal de forma rectangular e curvatura melhor definida do que as obtidas em amostras activadas com ácido fosfórico. Isso é visível na figura 3.23, onde se apresentam as isotérmicas de adsorção de azoto nas amostras com maior volume poroso obtidas por via húmida com os diferentes agentes químicos.



a)



b)



c)

**Figura 3.23** - Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K e representações  $\alpha_s$  e DR, respectivamente a), b) e c), de amostras representativas da activação por impregnação.

Outro sinal de uma distribuição de largura de poro mais extensa é a existência de um pequeno ciclo de histerese do tipo H4, no caso de algumas amostras activadas por impregnação.

Noutras amostras foi observado histerese a baixas pressões, sinal de constricções nas entradas dos microporos.

Os indicadores de que na maioria das condições utilizadas o desenvolvimento de mesoporosidade é mínimo, são os resultados da área externa obtida pelo método  $\alpha_s$ , normalmente inferiores ou próximos de  $50\text{m}^2\text{g}^{-1}$ , exceptuando-se algumas das amostras activadas com ácido fosfórico, nomeadamente C2/H3PO4/2, A7/H3PO4/2/NL e A7/H3PO4/2, destacando-se esta última por alcançar entre as amostras obtidas por impregnação o maior valor de área,  $133\text{m}^2\text{g}^{-1}$ . É também uma das amostras com maior área, C4/H3PO4/2, que apresenta um maior volume microporoso ( $0.56\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ ) e uma largura média de poro superior (2.2nm), ultrapassando o limite aconselhado pela IUPAC para microporos, entrando na zona de pequenos mesoporos.

Como estamos na presença de amostras com áreas superficiais externas baixas e não há evidência de condensação capilar na transição de médias para altas pressões relativas,  $V_s$ , pode ser visto como o volume total microporoso. Relativamente a  $V_0$ , há autores que defendem que o seu valor corresponde a microporos primários (ultramicroporos), com largura inferior a 0.7nm no caso da adsorção de azoto a 77K, i.e., microporos com largura (microporo em fenda) inferior a duas vezes o diâmetro da molécula do adsorvido e nos quais há um incremento do calor de adsorção relativamente a uma superfície não porosa. No nosso caso, comparando os valores de  $V_s$  e  $V_0$ , não se observam diferenças significativas na maioria das amostras. Verifica-se mesmo uma igualdade de valores em algumas amostras com largura média de poro superior a 0.7nm, o que significa que o valor de  $V_0$  deverá vir afectado de alguns microporos secundários ou supermicroporos. Outros autores defendem que  $V_0$  corresponde ao volume microporoso total [265]. Contudo, olhando para os casos em que a largura média de poro é próxima de 2nm, tanto a distribuição de poros como o volume de poros incluído em  $V_0$ , terão que ser

estendidos à gama dos mesoporos. Um valor de 1.3nm para  $L_0$  parece estabelecer o limite abaixo do qual  $V_s$  coincide com  $V_0$ , representando esse valor o volume microporoso total (incluindo os microporos secundários quando presentes). Quando  $L_0$  é superior ao valor referido,  $V_0$  é uma quantidade de significado um pouco vago, que abarca todos os microporos e alguns, mas não obrigatoriamente todos, os mesoporos. Estes resultados vão de encontro a outros já publicados [270,271], aos quais se acrescenta a necessidade de incluir a dependência do valor limite à largura da distribuição de tamanho de poros, carecendo este assunto no entanto, como é referido, de maior investigação em diferentes carvões activados.

As amostras activadas pelas vias húmida e seca com carbonatos e hidróxido de potássio conduziram a carvões activados exclusivamente microporosos, independentemente do baixo ou elevado valor de  $V_0$ , mas limitados por este, uma vez que a largura média de poro obedece ao limite já estabelecido de 1.3nm. A activação com hidróxido de sódio, apresenta os dois tipos de comportamento já referenciados. Quando a activação ocorre por via húmida ( $L_0$  menor que 1.3nm)  $V_s$  e  $V_0$  coincidem, enquanto que por mistura física há uma pequena discrepância de valor entre esses parâmetros ( $L_0$  maior que 1.3nm) expressa numa diferença de valores na ordem de 33% de  $V_0$  somente para activação a temperatura mais elevada. Situação distinta verifica-se quando a activação ocorre por ácido fosfórico, em que  $V_s$  é sempre superior a  $V_0$ , mesmo no caso das amostras com baixo valor de  $V_0$  (A15/H3PO4/1), atingindo valor próximo de 50% quando  $V_0$  é elevado (C4/H3PO4/2).

Uma palavra ainda para o efeito da pré-lavagem com  $H_2SO_4$  como meio de remoção de cinzas e outras impurezas do precursor, cuja eficiência fica claramente demonstrada comparando as amostras A7/H3PO4/2 e A7/H3PO4/2/NL. Ao nível do volume poroso esse efeito é claro, traduzindo-se numa redução de cerca de 38% quando não se fez a pré-lavagem ácida (A7/H3PO4/2/NL). Esta mais-valia é referida na bibliografia e extensível a qualquer tipo de activação posterior, independentemente do agente activante [25,52,53].

### 3.6.1.2.2 - Activação por via húmida com ácido fosfórico

A activação com ácido fosfórico revelou-se única em termos das características finais do carvão activado, nomeadamente em relação ao tamanho de poro, ao efeito da temperatura máxima de activação no volume poroso e simultaneamente a relação deste último com a dimensão do precursor, como é perceptível pela tabela 3.8 e figura 3.24. Alguns deles vão de encontro ao que está publicado por vários autores, nomeadamente obtenção de amostras com maior volume poroso [25,272]. Ao invés da activação com alguns outros agentes químicos o aumento da temperatura máxima de activação de 450 para 700°C (A7/H3PO4/1; A7/H3PO4/1/700) não levou a um acréscimo significativo do volume poroso, enquanto que a redução da dimensão do precursor (A7/H3PO4/2; C4/H3PO4/2) provocou um aumento acentuado do volume poroso.

Nota-se, tal como noutros agentes químicos utilizados neste trabalho que para o precursor A, o volume poroso é independente da C e de R, enquanto que  $L_0$  cresce ligeiramente com o incremento dessas variáveis, diminuindo com o aumento da temperatura máxima de activação, de forma idêntica aos casos de activação com hidróxidos (tabela 3.8).

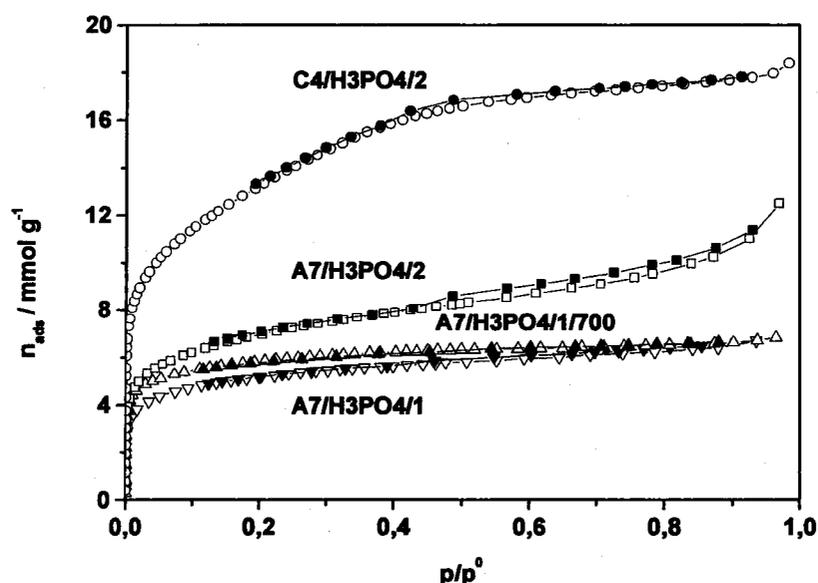
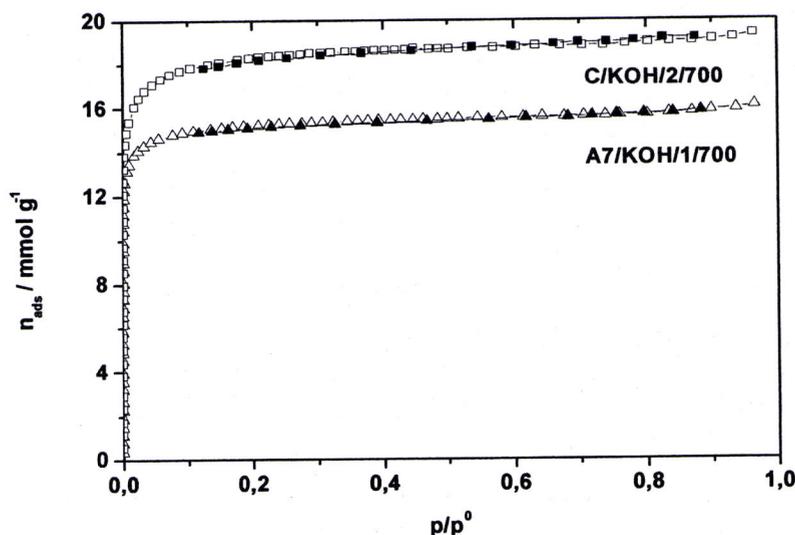


Figura 3.24 - Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K, de amostras activadas por via húmida com  $H_3PO_4$ .

No entanto, no caso do precursor C e para maior valor de R (dois), o aumento da concentração do  $\text{H}_3\text{PO}_4$  provoca um incremento significativo do volume microporoso. Isto poderá ser explicado com uma activação mais eficiente da amostra C4/ $\text{H}_3\text{PO}_4$ /2.

### 3.6.1.2.3 - Activação por via húmida e via seca com hidróxido de potássio

Olhando a tabela 3.8, não parece existir dependência clara entre o volume poroso e a razão de impregnação ou mesmo com a concentração de KOH quando a activação decorre a uma temperatura máxima de  $450^\circ\text{C}$ . Há um ligeiro aumento no volume poroso para o precursor C. No entanto, um volume poroso significativamente superior só surge quando a temperatura aumenta (figura 3.25), apresentando simultaneamente valores de  $L_0$  bastante reduzidos, sendo mesmo com uma activação por impregnação a  $700^\circ\text{C}$ , que se atinge o valor mínimo de  $L_0$  (0.69nm) obtido neste trabalho (A7/KOH/1/700). Relativamente ainda a  $L_0$ , constata-se uma elevada variação nos valores obtidos (0.69 a 1.32nm) quando se dá a activação quer por via seca quer por via húmida com KOH, sendo os valores mais baixos correspondentes ao menor tamanho de partícula e/ou à temperatura superior. Por outro lado, o aumento de R provoca um aumento de  $L_0$ .



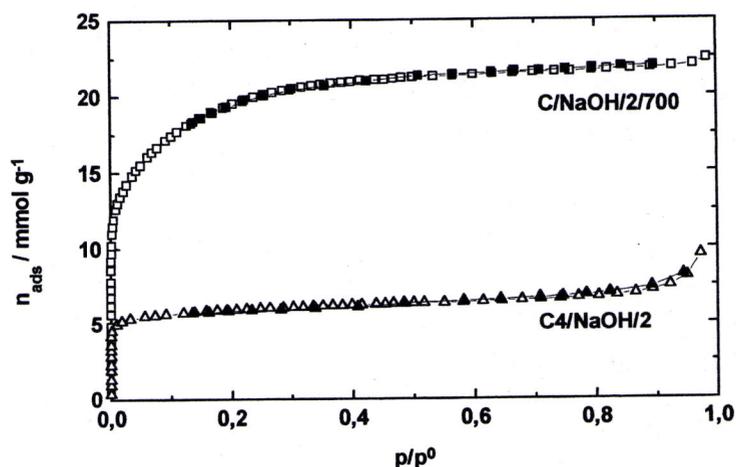
**Figura 3.25** - Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K, das amostras A7/KOH/1/700 e C/KOH/2/700 activadas, respectivamente, por impregnação e mistura física.

Resultados recentes [271], em que é feita a reactivação entre 800 e 900°C de um carvão comercial originalmente obtido por activação com ácido fosfórico, com o objectivo de obter um material poroso final com maior volume poroso e menor tamanho de poro, permitiu alcançar volumes,  $V_0$ , compreendidos entre 0.4 a 0.5cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>, e largura de poro entre 1.0 e 1.1nm, respectivamente. Comparando estes com os valores alcançados na activação da cortiça notam-se, no nosso caso, resultados superiores em termos de volume e mesmo uma menor largura de poro (A7/KOH/1/700 e C/KOH/2/700, na figura 3.25), ainda com a vantagem processual de terem sido alcançados numa só etapa e mesmo a temperatura inferior.

#### 3.6.1.2.4 - Activação por via húmida e via seca com hidróxido de sódio

À primeira vista os resultados obtidos com NaOH parecem mais complexos do que os obtidos com KOH. Contudo, uma análise cuidada sugere que a activação com hidróxido de sódio, em linhas gerais revela comportamento semelhante em termos de volume poroso e largura de poro, relativamente às condições de C, R, dimensão do precursor e temperatura máxima de activação utilizadas, surgindo as maiores diferenças em termos de valor absoluto no caso da activação por via seca, como se pode observar pelas tabelas 3.8 e 3.9.

Uma marca desta activação foi a histerese a baixas pressões, o que impediu a aplicabilidade da equação DR a várias das isotérmicas de azoto a 77K. Sempre que foi possível calcular o volume poroso total e a largura média de poro, surgiram resultados que indicaram a possibilidade de obter valores superiores àqueles alcançados com o hidróxido de potássio, sendo mesmo uma amostra activada por via seca (C/NaOH/2/700 na figura 3.26) a uma temperatura de 700°C, aquela em que se alcançou o maior valor de  $V_s$ , 0.73cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>.



**Figura 3.26** - Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K, das amostras C4/NaOH/2 e C/NaOH/2/700 activadas, respectivamente, por impregnação e mistura física.

Outro ponto de distinção surge quando comparamos a activação a 450°C do precursor A por impregnação com hidróxido de potássio e hidróxido de sódio, e variando R de 1 para 2. Observa-se no caso de KOH um  $V_s$  praticamente invariável ( $0.21$  e  $0.20\text{cm}^3\text{g}^{-1}$  nas amostras A7/KOH/1 e A7/KOH/2, respectivamente), mas uma diferença significativa, cerca de 3 vezes mais, no caso da activação com NaOH ( $0.11$  e  $0.35\text{cm}^3\text{g}^{-1}$  nas amostras A7/NaOH/1 e A7/NaOH/2, respectivamente). A explicação para este facto passa pelo aumento do tamanho de poro, comum aos dois agentes químicos, intensificando-se no caso do hidróxido de sódio, o que se traduziu na remoção de constrições na boca do poro, desobstruindo a entrada de microporos inacessíveis quando R era menor. Também no caso da amostra A7/KOH/1/700 se observa um volume,  $V_s$ , elevado ( $0.53\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ ), enquanto que no caso de A7/NaOH/1/700 o valor de  $V_s$  é bastante baixo, residindo a explicação para este facto no baixo valor de R, o que por si só é já um factor limitativo no caso da activação com NaOH. Isto surge também associado à redução do tamanho de poro quando se eleva a temperatura, o que resulta no caso do NaOH na presença de constrições que causam o estreitamento dos poros, dificultando a sua acessibilidade por parte do azoto.

### 3.6.1.2.5 - Activação por via húmida e via seca com carbonato de sódio

Os últimos ensaios na activação química foram feitos com o carbonato de sódio, e uma vez que os resultados com os restantes agentes químicos demonstraram maioritariamente valores mais interessantes com o precursor C, apenas esse foi testado. Os resultados obtidos com o carbonato de sódio são muito pouco atractivos, sendo os volumes porosos ( $V_s=0.07\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ ) os mais baixos alcançados em todo o processo de activação química. Só surgem valores dignos de referência quando se fez a activação por mistura física a temperatura mais elevada (C/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/2/700), como se pode observar pela figura 3.27.

A acção deste agente químico foi simultaneamente uma desilusão e uma surpresa, uma vez que outros autores conseguiram desenvolver materiais com uma estrutura porosa aceitável mesmo a baixa temperatura [265,273,274]. Permanece ainda a dúvida de um eventual progresso nos resultados para temperaturas superiores a 700°C. Eventualmente a resposta da cortiça será mais eficiente entre 800 e 900°C, uma vez que o mecanismo de activação nesta gama de temperaturas muda [265,274].

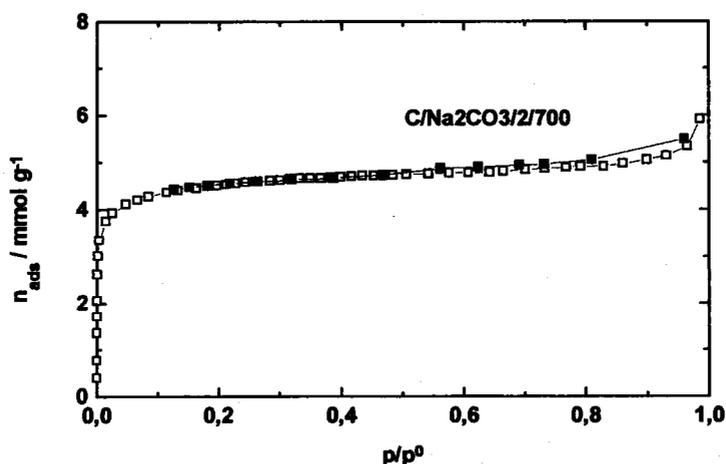
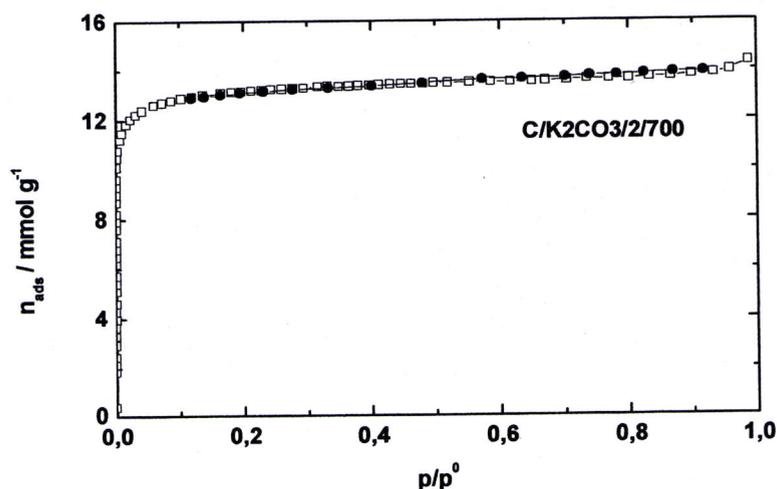


Figura 3.27 - Isotérmica de adsorção de azoto a 77K, da amostra C/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/2/700 activada por mistura física.

### 3.6.1.2.6 - Activação por via seca com carbonato de potássio

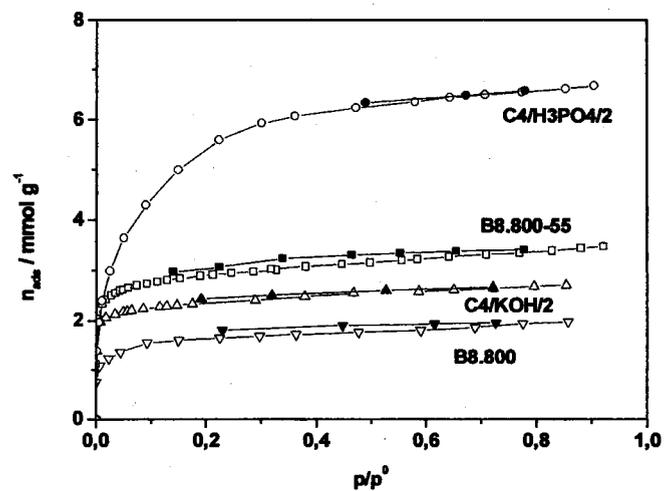
Com base em todos os resultados anteriores, em especial com o que se observou no carbonato de sódio, apenas preparámos amostras envolvendo o precursor de menor dimensão e por mistura física. A simples observação da figura 3.28 indicia que os resultados neste caso foram melhores do que os obtidos com o carbonato de sódio, mesmo a baixa temperatura ( $V_s=0.27\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ ), melhorando substancialmente quando a activação se processou aos  $700^\circ\text{C}$  ( $V_s=0.46\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ ), ocorrendo também o mínimo na largura de poro ( $L_0=0.8\text{nm}$ ) aos  $700^\circ\text{C}$  tal como já se tinha observado nas amostras activadas com hidróxidos.



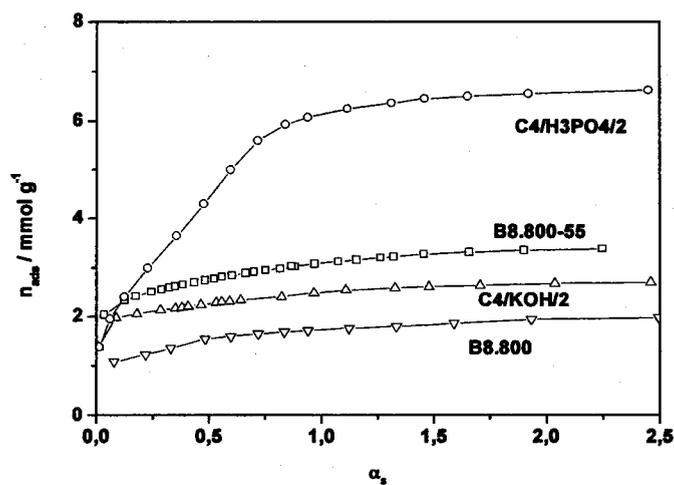
**Figura 3.28** - Isotérmica de adsorção de azoto a  $77\text{K}$ , da amostra C/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/2/700 activada por mistura física.

### 3.6.2 - Adsorção de benzeno a $298\text{K}$

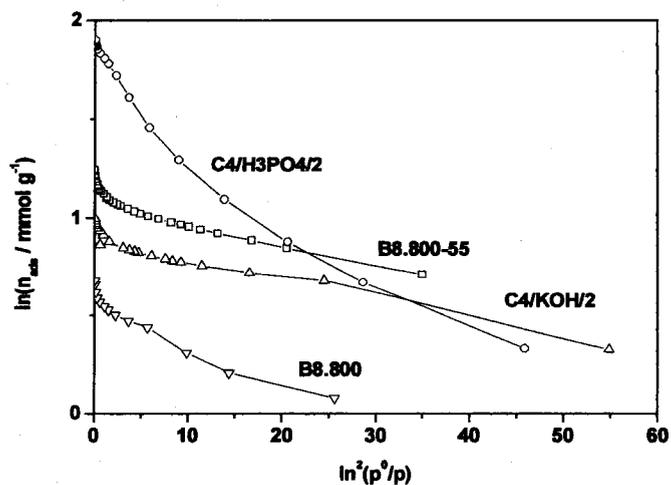
A adsorção de benzeno a  $298\text{K}$ , não pertencia ao conjunto de objectivos principais deste trabalho, surgindo apenas como uma medida meramente indicativa do comportamento destas amostras em relação a este outro adsorvivo. Simultaneamente, permitiu confrontar estes resultados com os da adsorção de azoto nas amostras alvo; a saber: duas amostras activadas fisicamente (B8.800 e B8.800-55) e duas amostras activadas quimicamente com ácido fosfórico (C4/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/2) e com hidróxido de potássio (C4/KOH/2).



a)



b)



c)

Figura 3.29 - Isotérmicas de adsorção de benzeno a 298K e representações  $\alpha_s$  e DR, respectivamente a), b) e c), das amostras B8.800, B8.800-55, C4/H3PO4/2 e C4/KOH/2.

As isotérmicas obtidas nestas amostras são de tipo I, notando-se um pequeno ciclo de histerese no caso das amostras activadas fisicamente, como se pode observar na figura 3.29. No entanto, a isotérmica da amostra activada com  $H_3PO_4$ , é claramente diferente das restantes, nomeadamente no que diz respeito à sua curvatura, que se estende numa maior gama de pressões relativas (sinónimo de poros com maior dimensão) e quanto à quantidade adsorvida.

As áreas específicas aparentes são bastante diferentes entre as várias amostras, com o valor mais elevado a ser alcançado com C4/H3PO4/2. Comparando com os valores determinados pela adsorção de azoto verifica-se uma mesma sequência, embora, com valores superiores. O mesmo comportamento já foi observado noutros trabalhos realizados neste laboratório envolvendo carvões comerciais Maxsorb e Takeda [68].

No caso das áreas externas, os valores determinados com a adsorção de benzeno são quase sempre superiores aos calculados com a adsorção de azoto, com um caso extremo para a amostra B8.800 e um inverso para o caso da activação com ácido fosfórico. A isto não será estranho, o facto desta amostra ser aquela que apresenta maior largura de poro, cerca de 2.2nm.

**Tabela 3.10** – Características estruturais obtidas por análise das isotérmicas de adsorção de benzeno a 298K.  $A_{BET}$  área específica aparente BET,  $A_s$  área externa,  $V_s$  volume microporoso,  $V_0$  volume microporoso,  $E_0$  energia característica e  $L_0$  largura média de poros.

Amostra	BET			DR		
	$A_{BET}$ /m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	$A_s$ /m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	$V_s$ /cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	$V_0$ /cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	$E_0$ /kJmol <sup>-1</sup>	$L_0$ /nm
B8.800	558	52.1	0.13	0.14	21.0	1.12
B8.800-55	942	28.0	0.28	0.25	24.9	0.80
C4/H3PO4/2	1722	41.4	0.55	0.35	16.2	2.24
C4/KOH/2	783	23.4	0.22	0.20	31.1	0.55

O volume microporoso determinado com a adsorção de azoto é praticamente igual ao determinado com a adsorção de benzeno, verificando-se uma ligeira tendência para valores superiores com o primeiro adsorativo. No entanto, é comum que essa superioridade atinja uma magnitude de alguns pontos percentuais, na ordem das unidades, quando se faz a adsorção de moléculas orgânicas em carvões activados [72,74,275,276]. Nestas referências há autores como Dubinin que avançam como causa para tais diferenças o erro associado ao factor de compressibilidade, enquanto outros encontram justificação na adsorção localizada de azoto, resultado de uma melhor adaptação da molécula de azoto tanto à forma da entrada como ao tamanho do poro [275].

Em relação à dimensão do poro, surgem valores um pouco inferiores no caso da activação física e activação com hidróxido de potássio, e similares na amostra C4/H3PO4/2. Pela representação DR na figura 3.29, é claramente perceptível que o erro associado à determinação da largura média de poro e do volume microporoso não pode ser descurado.

### **3.7 - Uma incursão pela activação com vapor de água**

#### **3.7.1 - Caracterização da amostra activada com vapor de água**

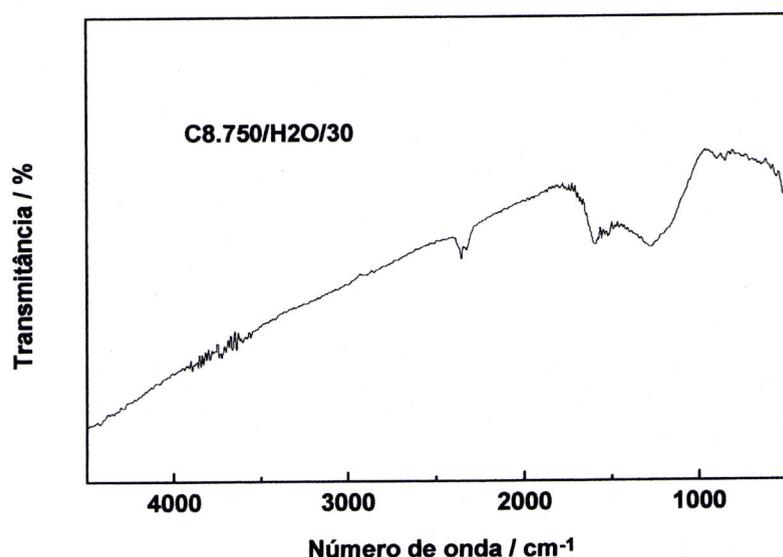
Além das duas formas mais tradicionais e usuais de activação, activação física com dióxido de carbono e activação química com vários agentes químicos tanto de carácter ácido como básico, uma outra forma de activação nem sempre devidamente explorada em estudos laboratoriais, passa por utilizar como agente activante o vapor de água. Nesta linha e pela primeira vez neste laboratório, efectuaram-se alguns ensaios de activação com vapor de água, dos quais resultou a preparação de uma amostra designada por C8.750/H2O/30, que em analogia com o tipo de denominação utilizada nas amostras anteriores, significa que estamos em presença de precursor de dimensão C, uma taxa de aquecimento de  $8^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ , uma temperatura máxima de activação de  $750^{\circ}\text{C}$  e um grau de queima de 30%.

Em condições similares é de esperar que a activação com vapor de água quando comparada com a activação mediante dióxido de carbono

conduza a valores de grau de queima superiores, justificando-se isso pela maior reactividade do vapor de água e, conseqüentemente, num ataque mais intenso ao precursor [50,269,277], o que se veio a verificar neste caso. A título de exemplo, observem-se as amostras C8.750-23 e C8.750/H<sub>2</sub>O/30, em que o tempo de activação foi de 90 e 30min, respectivamente. Não obstante isso, na segunda amostra o G.Q. é cerca de 1.3 vezes superior ao obtido na primeira.

Em relação à composição elementar, obtiveram-se percentagens de 0.9, 79.8, 0.5 e 4.6%, respectivamente de azoto, carbono, hidrogénio e oxigénio. Entre eles, destaca-se o valor do carbono que é superior aos valores obtidos por activação com CO<sub>2</sub> para G.Q. semelhantes, assim como um valor de oxigénio inferior ao obtido nessas amostras. A quantidade de cinzas está dentro dos valores obtidos na activação com dióxido de carbono.

Esta amostra activada com vapor de água apresenta um espectro de infravermelho simples, figura 3.30, em que se destacam algumas bandas de pequena intensidade em torno de 900cm<sup>-1</sup> e outras um pouco mais intensas a cerca de 1273 e 1600cm<sup>-1</sup>. As duas primeiras poderão estar associadas a vibrações de flexão no plano e fora do plano da ligação C-H.



**Figura 3.30** – Espectro de infravermelho da amostra activada com vapor de água C8.750/H<sub>2</sub>O/30.

Alguma indefinição nestas bandas poderá também resultar da sobreposição das mesmas com outras localizadas em números de onda semelhantes, mas provenientes das vibrações de flexão de C-O, alongação de C-O e de C=O, respectivamente a 900, 1270 e 1600cm<sup>-1</sup>.

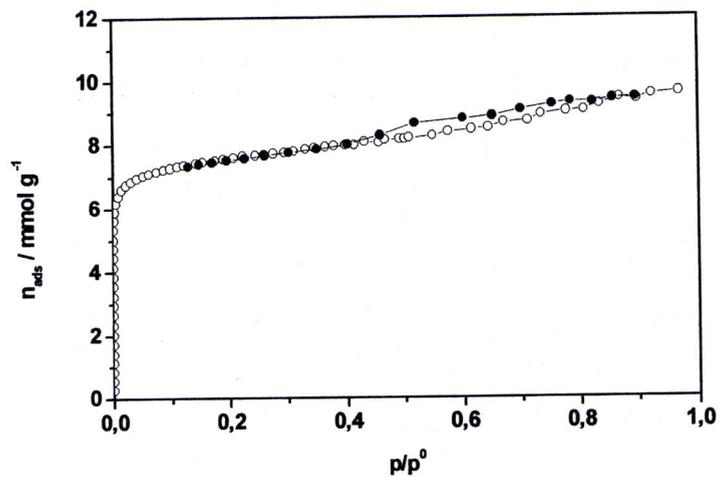
No entanto, mais uma vez não há sinais evidentes da banda resultante da alongação de C-H, que normalmente está próxima de 3000cm<sup>-1</sup>, mas apenas uma perturbação de fundo na gama de 3500 a 3900cm<sup>-1</sup>, o que poderá ser explicado pela reduzida quantidade de hidrogénio. Uma vez mais surgem as duas pequenas bandas próximas de 2357cm<sup>-1</sup> já referenciadas atrás como resultantes da presença de dióxido de carbono.

### 3.7.2 – Adsorção de azoto na amostra activada com vapor de água

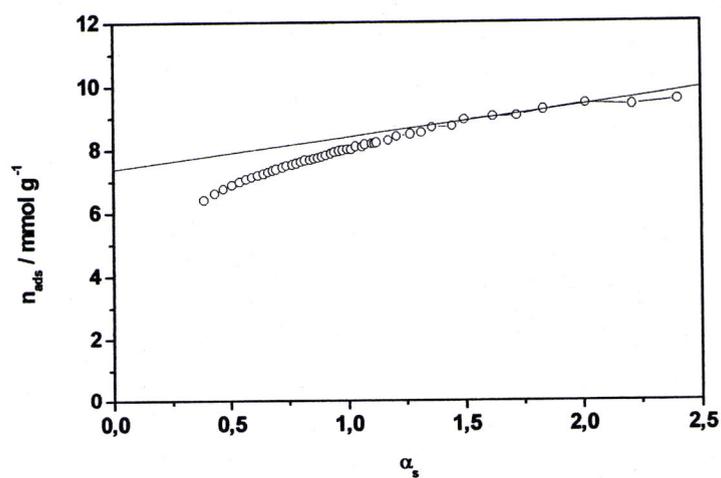
Da adsorção de azoto a 77K, resultou uma isotérmica de tipo I, apresentada na figura 3.31, com um ciclo de histerese algo pronunciado de tipo H4, característico de poros em forma de fenda, também presentes nas amostras da mesma dimensão activadas com dióxido de carbono e maior G.Q.. Na representação  $\alpha_s$ , é visível uma zona linear que começa próximo do valor de  $\alpha_s=1.5$ , o que é semelhante ao observável nas amostras com maior G.Q. activadas fisicamente. A análise pelo método DR conduz a representações típicas de uma activação física. Os resultados obtidos com os diferentes métodos são apresentados na tabela 3.11.

**Tabela 3.11** – Características estruturais obtidas por análise da isotérmica de adsorção de azoto a 77K da amostra C8.750/H2O/30.  $A_{BET}$  área específica aparente BET,  $A_s$  área externa,  $V_s$  volume microporoso,  $V_0$  volume microporoso,  $E_0$  energia característica e  $L_0$  largura média de poros.

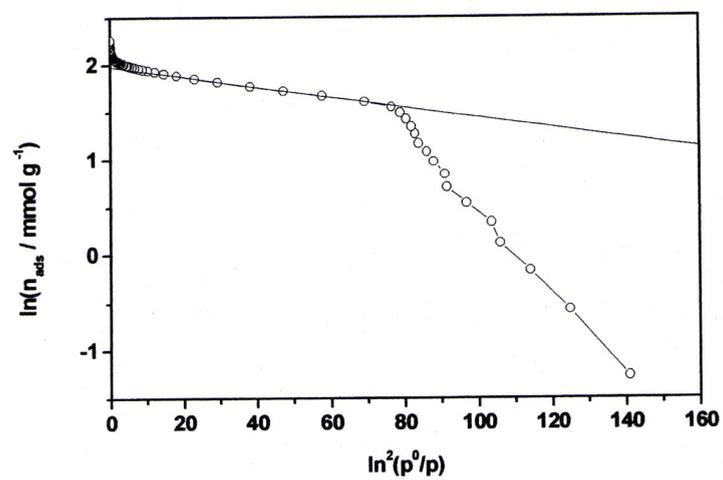
Amostra	BET	$\alpha_s$		DR		
	$A_{BET}$ /m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	$A_s$ /m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	$V_s$ /cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	$V_0$ /cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	$E_0$ /kJmol <sup>-1</sup>	$L_0$ /nm
C8.750/H2O/30	660	64.8	0.26	0.25	25.9	0.74



a)



b)



c)

Figura 3.31 – Isotérmica de adsorção de azoto a 77K e representações  $\alpha_s$  e DR, respectivamente a), b) e c), da amostra C8.750/H2O/30.

### 3.8 - Difracção de raios X nos carvões activados

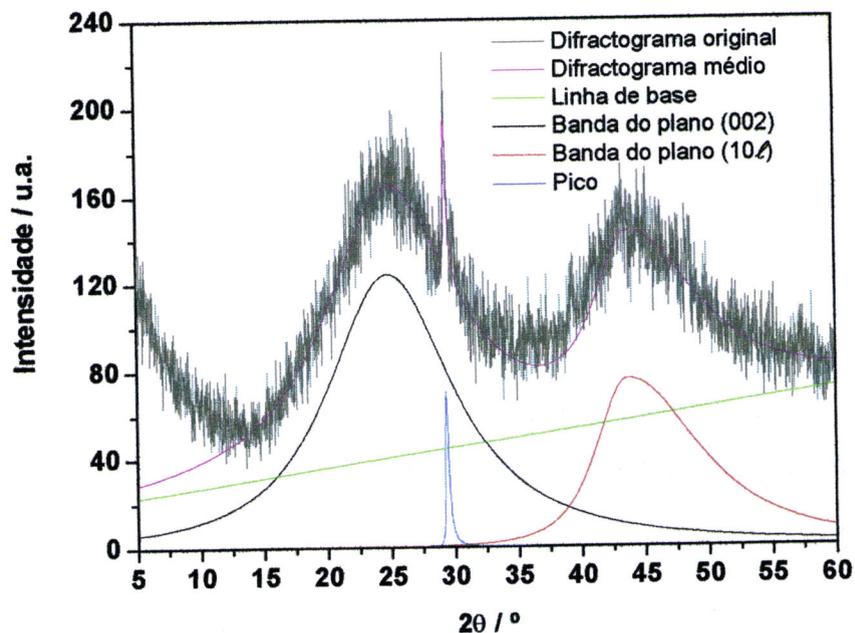
#### 3.8.1 - Utilização da difracção de raios X na caracterização estrutural de amostras activadas fisicamente

No sentido de acrescentar alguma informação ao conhecimento microestrutural dos carvões em estudo, assim como à sua evolução microestrutural, procedeu-se à análise por difracção de raios X de uma série de amostras activadas fisicamente e respectivos carbonizados.

Todos os difractogramas de raios X das amostras abordadas neste e no ponto seguinte, assim como o respectivo tratamento, encontram-se no anexo II.

Os difractogramas dos nossos carvões evidenciam as duas bandas características destes materiais: a primeira, correspondente aos planos (002) posicionada a  $2\theta$  próxima de  $25^\circ$ , e a segunda, resultante da sobreposição de outras duas resultantes dos planos (100) e (101), localizada a  $2\theta$  cerca de  $42^\circ$ , sendo vulgarmente designada por (10 $\ell$ ) [140-143].

Na figura 3.32 são visíveis as bandas referidas, assim como o tipo de tratamento alvo a que foram sujeitos todos os difractogramas. De forma reduzida este consistiu na utilização do software Winfit. Num primeiro passo, identificou-se a gama de  $2\theta$  a analisar ( $13$  a  $59.5^\circ$ ), a localização aproximada dos dois máximos correspondentes às bandas referidas e ao início do melhor ajuste dos resultados experimentais, mediante a aplicação da equação de Pearson VII, que não é mais do que uma função de Lorentz modificada, utilizada e já validada por outros autores [278]. Com base nos valores obtidos com esse ajuste foi possível, recorrendo às equações 1.3, 1.4, 1.6 e 1.7, apresentadas na introdução, calcular  $L_c$  e  $L_a$ , o espaçamento interplanar,  $d_{002}$ , e uma estimativa de  $N_p$ , número médio de folhas aromáticas por *pilha*.



**Figura 3.32** – Diffractograma de raios X representativo das amostras preparadas em laboratório (C8.700).

**Tabela 3.12** – Parâmetros,  $L_c$  altura das microcristalites,  $L_a$  largura das microcristalites,  $d_{002}$  espaçamento interplanar,  $N_p$  número médio de folhas aromáticas por camada ou microcristalite, para um conjunto de amostras activadas fisicamente e respectivos carbonizados.

Amostra	$L_c$ /nm	$L_a$ /nm	$d_{002}$ /nm	$N_p$
C8.700	0.83	6.62	0.35	3.4
C8.700-14	0.87	8.14	0.35	3.5
C8.700-35	1.02	12.18	0.36	3.9
C8.700-64	0.90	13.88	0.35	3.6
C8.800	1.39	13.04	0.36	4.8

Na tabela 3.12 apresentamos os valores para  $L_c$ ,  $L_a$ ,  $d_{002}$  e  $N_p$  obtidos para uma série de amostras activadas fisicamente e dois carbonizados, um correspondente a essa série e um outro preparado a temperatura mais elevada.

Da análise dos valores presentes na tabela 3.12, numa primeira fase nota-se um incremento da altura das microcristalites à medida que o grau de activação aumenta, verificando-se uma ligeira diminuição para G.Q. superior a 60%. Por outro lado, a elevação da temperatura de carbonização de 700 para 800°C, provocou um aumento acentuado de  $L_c$ . No caso da largura das microcristalites há um claro alargamento quando se avança na activação da amostra e quando se eleva a temperatura de preparação das amostras.

Da observação das figuras no anexo II e dos resultados obtidos pelo tratamento desses difractogramas, percebe-se que a variação de  $L_c$  se deve à combinação do efeito de diminuição da largura de banda e do aumento do ângulo  $\theta_{002}$ , enquanto que no caso de  $L_a$  o seu comportamento é determinado claramente pela diminuição da largura de banda,  $\beta_L$ .

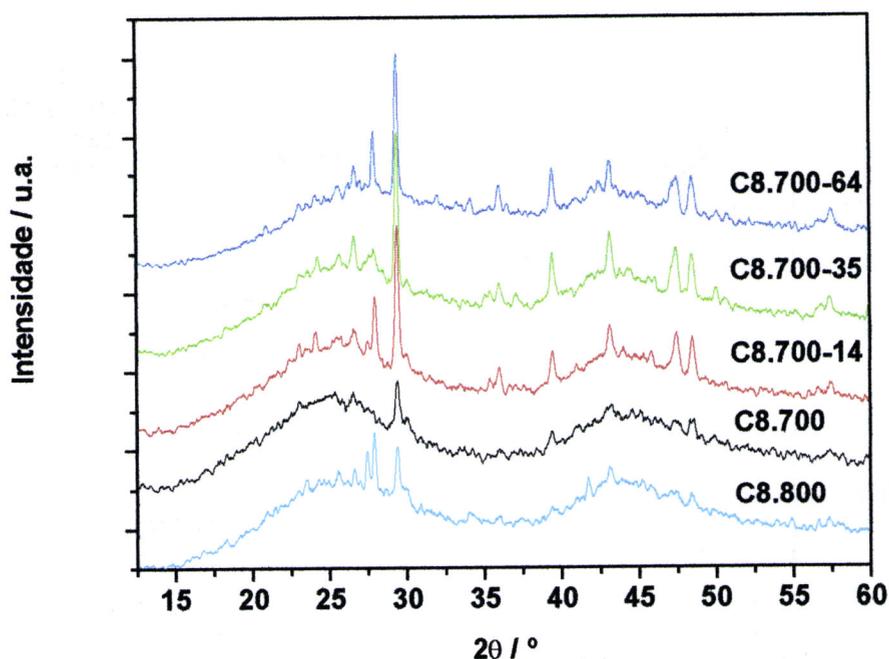
Em relação ao espaçamento interplanar os valores reflectem a pequena variação de  $\theta_{002}$ , traduzindo-se em valores de  $d_{002}$  compreendidos entre 0.35 e 0.36nm.

Relativamente ao número médio de folhas aromáticas, o seu comportamento rege-se pela forma de variação de  $L_c$ , uma vez que  $d_{002}$  é quase constante. Assim,  $N_p$  é superior nas amostras activadas e evidentemente na amostra preparada a 800°C.

Da análise destes resultados parece que a temperatura final de carbonização ou activação é um dos factores determinantes da estrutura microcristalina. Simultaneamente, é previsível que o papel da activação física se intensifique quando a mesma ocorra a temperaturas superiores. Estes resultados necessitam de maior fundamentação mediante um estudo mais

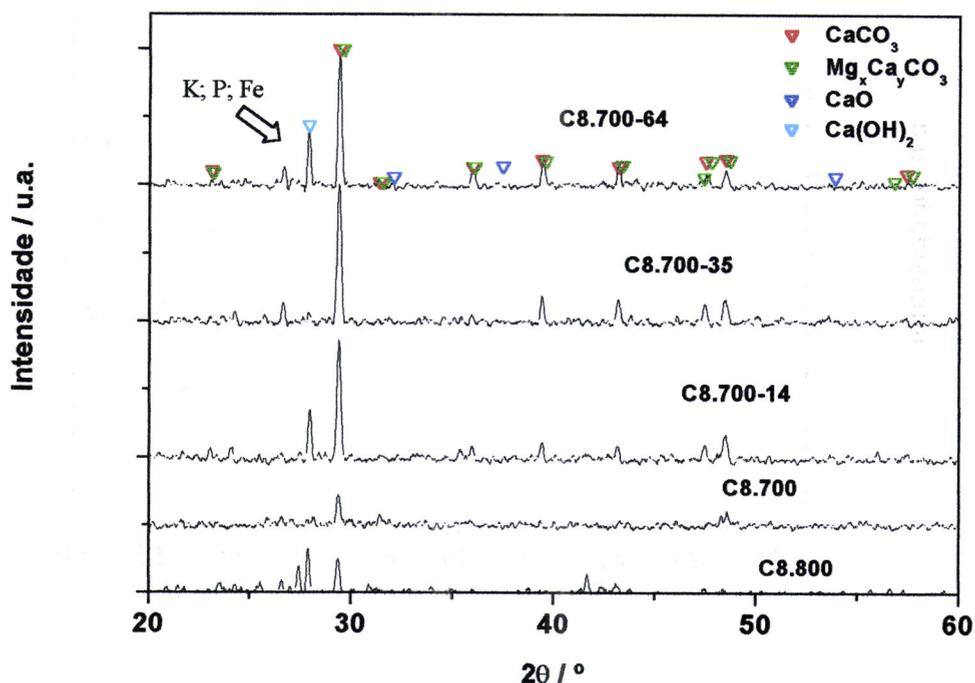
exaustivo de amostras preparadas sob uma maior diversidade de condições experimentais, em especial da conjugação da temperatura máxima com o grau de activação. No entanto, vão de encontro aos apresentados por outros autores, nomeadamente, no que diz respeito ao efeito da temperatura em  $L_a$  [279].

Considerando ainda a figura 3.33, resta uma última nota para o facto de mesmo após a suavização dos valores experimentais, continuarem a surgir difractogramas com algum ruído de fundo, principal responsável pelo erro inerente aos parâmetros calculados. Simultaneamente, distingue-se um conjunto de picos de razoável definição, mais intensos e melhor definidos no caso das amostras com maior grau de activação. São também evidentes quando se eleva a temperatura, amostras C8.700 e C8.800, ganhando significado em especial na banda correspondente ao plano (002).



**Figura 3.33** – Difractogramas de raios X após *smoothing* pela via *adjacent averaging* dos valores experimentais, das amostras presentes na tabela 3.12.

Esses máximos resultam de fases inorgânicas cristalinas, que no futuro serão alvo de mais atenção quando se aprofundar este tipo de análise noutras amostras. Porém, numa primeira análise poderemos afirmar que essas fases devem envolver o cálcio, uma vez que na literatura as análises de componentes minerais, revelam o cálcio como o elemento mais abundante seguido do potássio [280,281]. Após descortçamento, as quantidades destes elementos podem alcançar valores máximos de 0.6 e 0.2% respectivamente (em termos de percentagem em massa), seguindo-lhe outros em menor quantidade (ferro, magnésio, fósforo, entre outros). Os difractogramas, figura 3.34, após subtracção da linha de fundo, apresentam riscas que concordam consideravelmente com os valores de compostos como o carbonato de cálcio, carbonato de cálcio e magnésio, algum óxido e hidróxido de cálcio, entre outros compostos com potássio, fósforo e ferro. Este carbonato de cálcio poderá resultar da reacção (reversível) entre óxido de cálcio e o dióxido de carbono durante o processo de activação física.



**Figura 3.34** – Difractogramas de raios X após *smoothing* e subtracção da linha de fundo aos difractogramas originais das amostras presentes na tabela 3.12, com sobreposição das riscas características de CaCO<sub>3</sub>, Mg<sub>x</sub>Ca<sub>y</sub>CO<sub>3</sub>, CaO e Ca(OH)<sub>2</sub>.

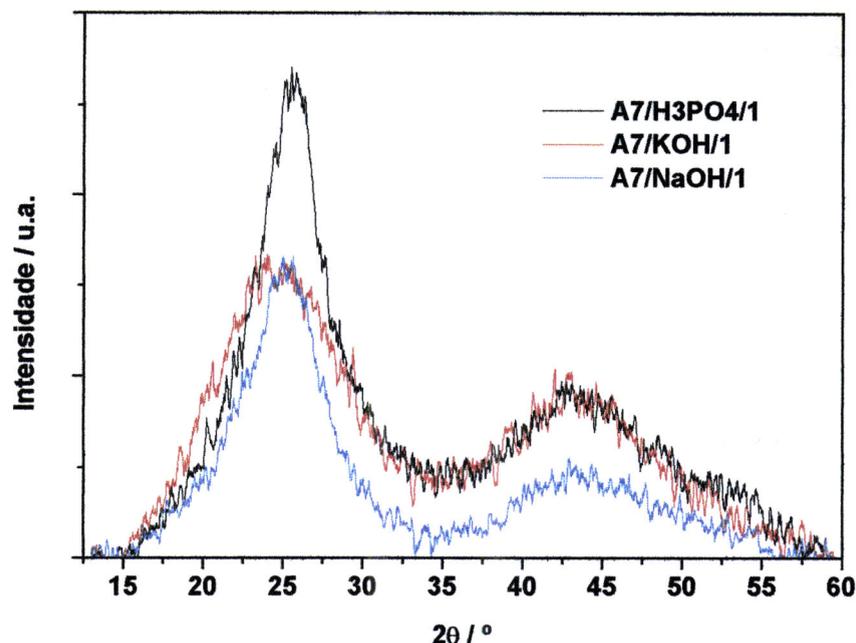
### 3.8.2 - Utilização da difracção de raios X na caracterização estrutural de amostras activadas quimicamente

Neste ponto apresentam-se e analisam-se os resultados obtidos por difracção de raios X, num conjunto de amostras representativas da activação química com ácido fosfórico, hidróxido de potássio e hidróxido de sódio.

A figura 3.35 mostra difractogramas muito diferentes dos obtidos com as amostras preparadas por activação física, em particular no que diz respeito à primeira banda. Essas diferenças reflectem-se nos valores obtidos que são apresentados na tabela 3.13. Revelam amostras com microcristalites de dimensão variável, com valores de  $L_c$  no intervalo entre 0.76nm (C4/KOH/2) e 2.01nm (A7/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/2), enquanto que  $L_a$  está compreendido entre 3.21nm (A15/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/1) e 5.4nm (C4/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/2). No caso das amostras de maior dimensão activadas com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> o valor de  $L_c$  é semelhante, verificando-se uma tendência para a diminuição quando comparamos as amostras de maior dimensão com as de menor dimensão, sendo isso extensível às amostras activadas com KOH e NaOH. A observação dos difractogramas típicos de cada uma das activações, figura 3.35, mostra diferenças na largura da banda correspondente aos planos (002) e respectiva intensidade, o que justifica a variação de  $L_c$ , enquanto que no caso da banda resultante do plano (10 $\ell$ ) mostram larguras a meia altura mais próximas, embora com intensidades diferentes, o que se traduziu na menor variação de  $L_a$ .

Em relação ao espaçamento interplanar, observa-se uma razoável constância de valores considerando cada um dos agentes químicos, com o valor 0.34nm no caso do H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 0.34 / 0.35nm para o NaOH e 0.35 / 0.36nm para o KOH.

Com base na variação de  $L_c$ , era previsível uma certa inconstância do número médio de folhas aromáticas, o que se traduziu num conjunto de valores compreendidos entre 3.2 e 7.0, respectivamente, para as amostras C4/KOH/2 e A7/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/2, alcançando-se neste caso valores mais elevados do que no caso das amostras produzidas por activação física.



**Figura 3.35** – Difractogramas de raios X após *smoothing* pela via *adjacent averaging* dos valores experimentais, das amostras representativas da activação química com  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{KOH}$  e  $\text{NaOH}$ , com igual concentração de agente químico e razão mássica (agente químico/precursor), após a subtracção da linha de fundo.

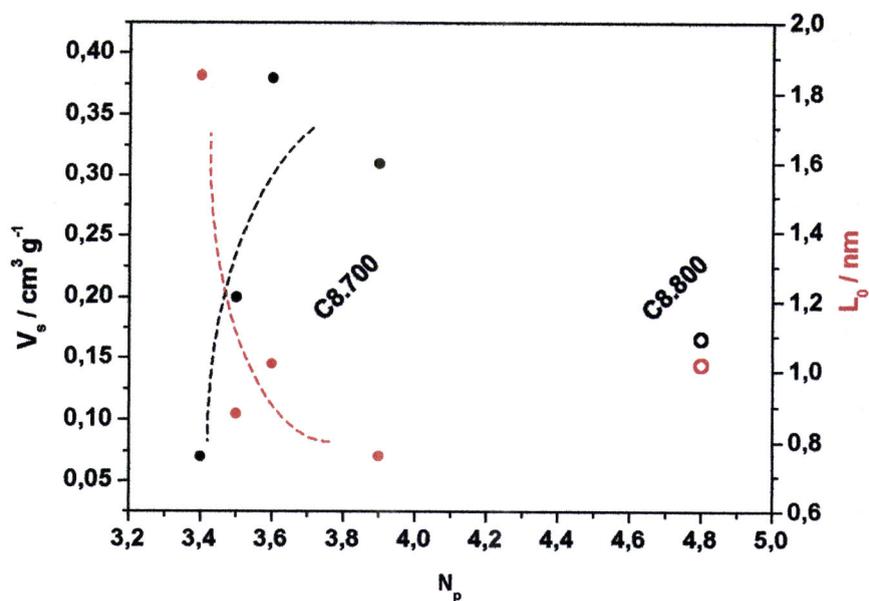
**Tabela 3.13** – Parâmetros,  $L_c$  altura das microcristalites,  $L_a$  largura das microcristalites,  $d_{002}$  espaçamento interplanar,  $N_p$  número médio de folhas aromáticas por camada ou microcristalite, para um conjunto de amostras activadas quimicamente.

Amostra	$L_c$ /nm	$L_a$ /nm	$d_{002}$ /nm	$N_p$
A5/H3PO4/1	1.62	3.60	0.34	5.8
A7/H3PO4/1	1.64	4.05	0.34	5.8
A15/H3PO4/1	1.71	3.21	0.34	6.0
A7/H3PO4/2	2.01	4.87	0.34	7.0
A7/NaOH/1	1.46	4.72	0.34	5.3
A7/KOH/1	0.87	4.93	0.36	3.5
C4/H3PO4/2	1.29	5.40	0.34	4.8
C4/NaOH/2	0.85	4.29	0.35	3.4
C4/KOH/2	0.76	5.19	0.35	3.2

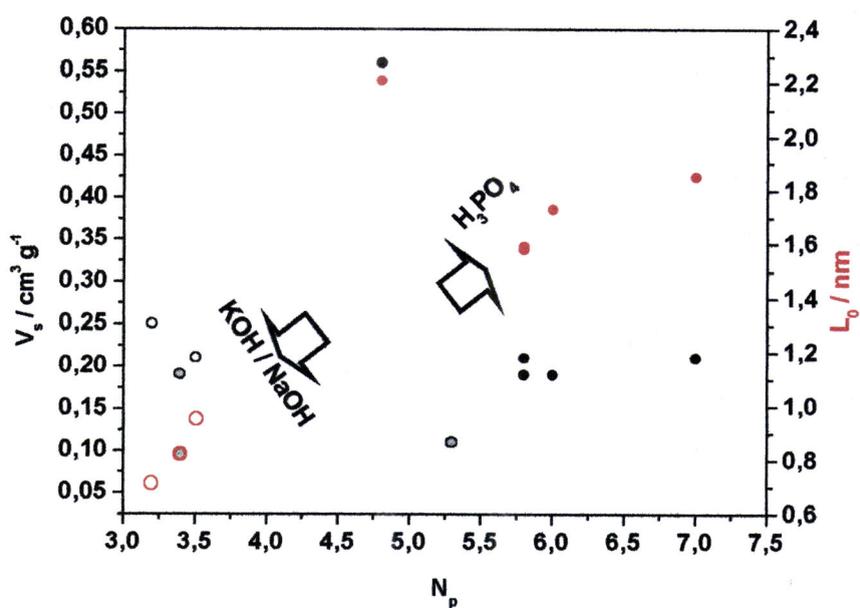
Da confrontação dos difractogramas obtidos com as amostras activadas quimicamente, os carbonizados e as activadas fisicamente, ressalta o facto das intensidades relativas ( $I_{(xyz)}$ ) das duas bandas serem bastante diferentes. Enquanto no caso das amostras preparadas por activação física e carbonização, a  $I_{(002)}$  é um pouco superior à  $I_{(10\ell)}$ , no caso da activação química a  $I_{(002)}$  é muito superior à  $I_{(10\ell)}$ . Simultaneamente, as riscas características dos compostos envolvendo o cálcio desaparecem no caso da activação química. Desta forma surgem valores superiores para  $L_c$ , no caso da activação com  $H_3PO_4$ , e conseqüentemente  $N_p$  também mais elevados nessas amostras. Por outro lado, os valores de  $L_a$  são normalmente mais elevados no caso da activação física. Estes factos deverão ser explicados tendo por base a forma de activação, muito mais complexa e intensa em termos de ataque físico e químico, no caso da activação química. Isto explica também o desaparecimento das riscas características dos compostos com cálcio, em resultado da remoção por lixiviação dos mesmos, aquando da lavagem das amostras com  $H_2SO_4$  e pós-activação com  $H_3PO_4$ , KOH e NaOH.

### **3.8.3 - Os resultados da difracção de raios X e as características estruturais das amostras activadas fisicamente e quimicamente**

Na tentativa de correlacionar estes resultados com os obtidos por adsorção de azoto a 77K (apresentados nas Tabela 3.7 e 3.8), verificamos que na activação física há uma tendência ligeira para o aumento do volume microporoso quando a altura das microcristalites aumenta. Simultaneamente, na figura 3.36 a) observa-se que o incremento de  $N_p$  parece ser acompanhado de uma diminuição do tamanho de poro e de uma subida do volume microporoso. Pela figura 3.36 b) percebe-se um comportamento distinto das amostras activadas com  $H_3PO_4$  relativamente às activadas com hidróxido de potássio e hidróxido de sódio. Isso é resultado dos valores mais elevados de  $N_p$  para amostras activadas com  $H_3PO_4$  (excepto A7/NaOH/1) e da sua maior variabilidade.



a)



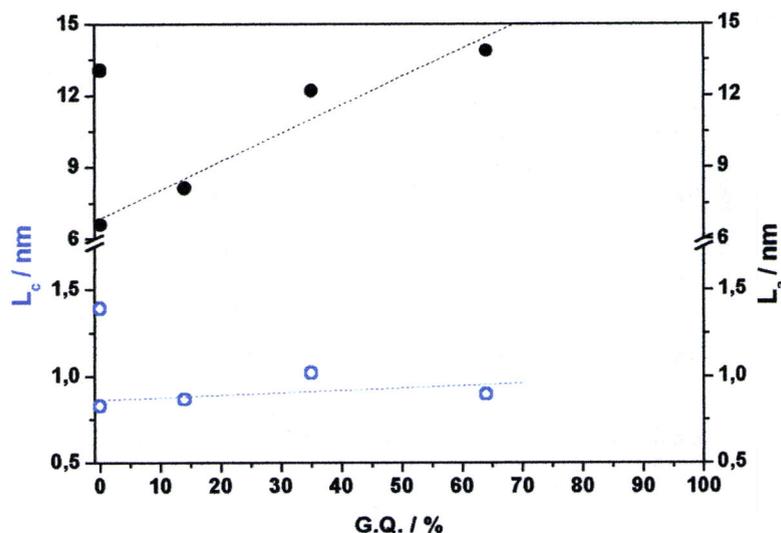
b)

**Figura 3.36** – Relação entre o número médio de folhas aromáticas por camada ou microcristalite ( $N_p$ ) e o volume microporoso ( $V_s$ ) e a largura média de poro ( $L_0$ ), para amostras activadas fisicamente e quimicamente, respectivamente, **a)** e **b)**.

Contudo, no caso do ácido fosfórico surgem variações significativas apenas quando a razão mássica de impregnação passa de 1 para 2 ou em simultâneo há diminuição da dimensão do precursor. Há uma dependência similar tanto de  $V_s$  como de  $L_0$  em função de  $N_p$ , e simultaneamente a concentração de  $H_3PO_4$  não parece influenciar essa dependência. Quanto aos hidróxidos, os valores  $V_s$ ,  $L_0$  e  $N_p$  e respectivas dependências são semelhantes, exceptuando um comportamento distinto no caso da amostra A7/NaOH/1 relativamente à relação entre  $V_s$  e  $N_p$ .

Na figura 3.37, vê-se que o cruzamento dos valores de  $L_c$  e  $L_a$  com o grau de queima das amostras, mostra que à temperatura de 700°C o primeiro se mantém praticamente constante enquanto o segundo sofre um alargamento.

Em relação à activação por via química os comportamentos não são tão evidentes. No entanto, relativamente a  $L_c$  é possível perceber que: i) a concentração de  $H_3PO_4$  não parece influenciar decisivamente o seu valor; ii) aquando da activação com  $H_3PO_4$ , o aumento da razão mássica de impregnação e a diminuição do precursor, provocam respectivamente a sua subida e a sua descida; iii) a comparação de amostras da mesma dimensão e impregnadas em condições semelhantes para os três agentes químicos, mostra uma sequência crescente  $KOH \rightarrow NaOH \rightarrow H_3PO_4$  para  $L_c$ . Relativamente a  $L_a$ , retém-se um acréscimo do seu valor, quando a razão mássica de impregnação aumenta e quando a dimensão do precursor diminui.



**Figura 3.37** – Variação de  $L_c$  e  $L_a$  com o grau de queima para amostras activadas fisicamente.

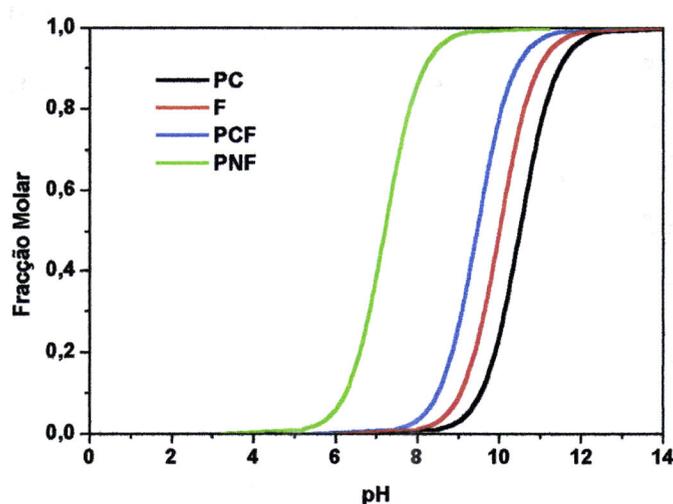
### 3.9 - Adsorção em fase líquida de compostos fenólicos

#### 3.9.1 - Curvas de calibração

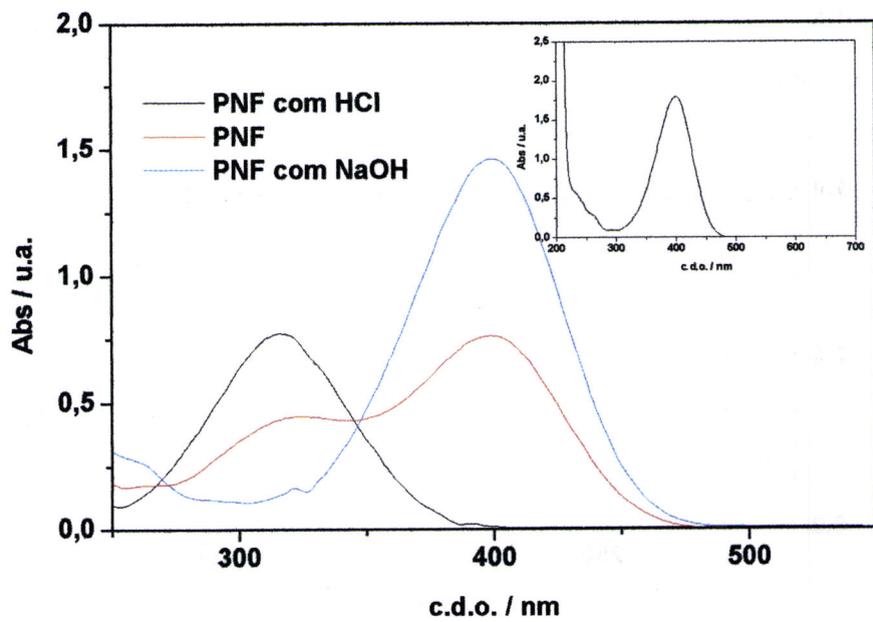
##### 3.9.1.1 - Determinação do comprimento de onda característico

O passo prévio à elaboração da curva de calibração, foi determinar o comprimento de onda característico do composto fenólico em meio ácido, neutro e básico, e correlacionar os resultados experimentais com os valores existentes na bibliografia [172,176,186,195,210,214,215,217,282,283].

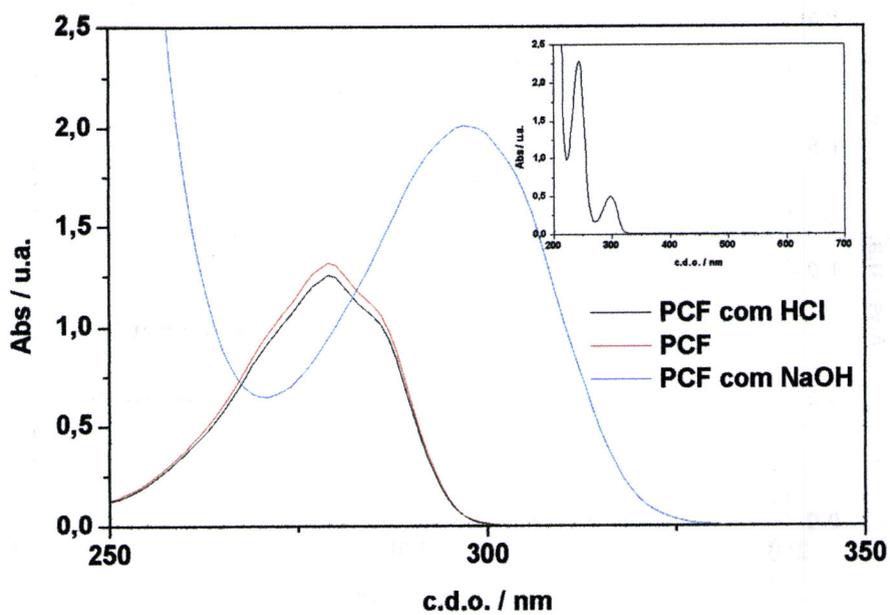
Através da representação do comportamento da fracção molar em função do pH, para os vários compostos fenólicos, percebe-se qual a gama de pH que garante a presença exclusiva da forma dissociada ou não dissociada de cada um dos compostos, como se observa na figura 3.38. Com este conhecimento, avançou-se para a obtenção dos espectros de absorção de UV-Vis (figura 3.39) do *p*-nitrofenol (PNF), *p*-clorofenol (PCF), fenol (F) e do *p*-cresol (PC), em meio ácido, inalterado e básico, sendo a zona de pH ácido e básico suficientemente forte para garantir que o doseamento de determinada espécie do composto fenólico é feito exclusivamente na forma dissociada ou não dissociada.



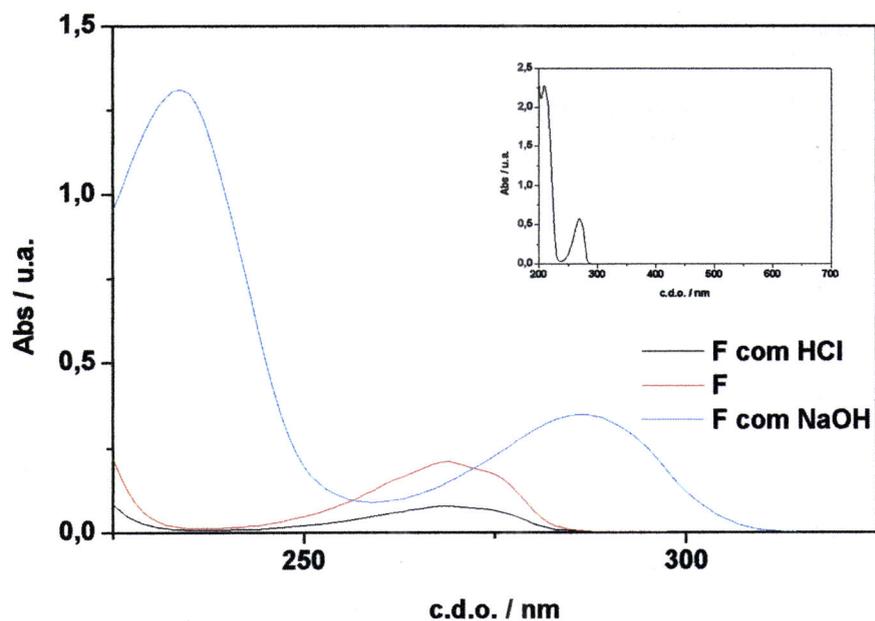
**Figura 3.38** – Representação da variação da fracção molar da espécie ionizada em função do pH para PNF, PCF, F e PC.



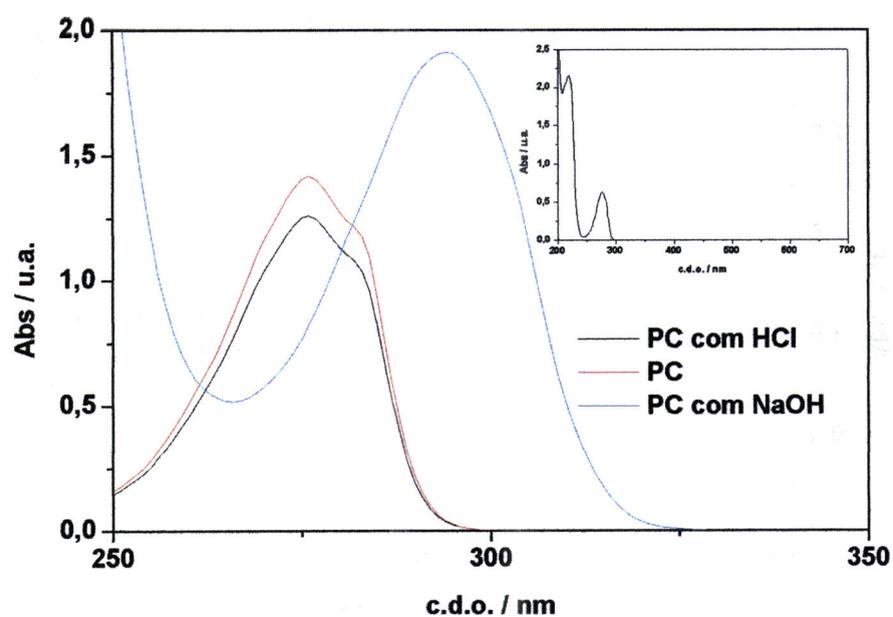
a)



b)



c)



d)

**Figura 3.39** – Espectros de absorção UV-Vis em meio ácido, inalterado e básico de PNF, PCF, F e PC respectivamente **a)**, **b)**, **c)** e **d)**, incluindo um espectro completo entre 200 e 700 nm; [o espectro de PNF na figura **a)** corresponde a uma concentração diferente das do PNF com HCl e NaOH].

**Tabela 3.14** – Comprimentos de onda característicos de PNF, PCF, PC e F, e pH da solução em que foram obtidos.

Composto Fenólico	c.d.o. /nm	
	meio ácido*	meio básico*
p-nitrofenol	<u>317</u>	<u>399</u>
p-clorofenol	<u>279</u>	<u>298</u>
p-cresol	<u>276</u>	<u>294</u>
fenol	<u>269</u>	<u>287</u>

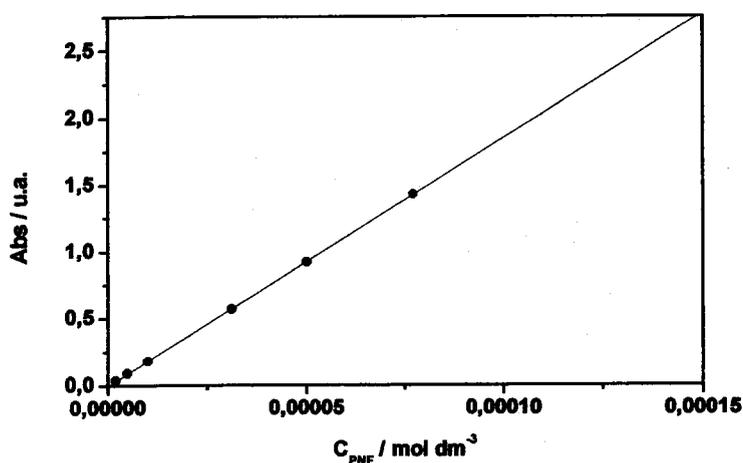
\* meio ácido pH=[2;3]; meio básico pH=[12;13].

Da observação dos espectros anteriores é possível detectar existência de várias bandas centradas a diferentes comprimentos de onda passíveis de utilização como c.d.o. característicos. A evolução da intensidade destas bandas como o seu posicionamento, em função da concentração da solução do respectivo composto fenólico foi estudada, com resposta muito favorável na maior parte dos casos. Na tabela 3.14 apresentam-se os mais representativos e as condições em que foram obtidos, identificando-se o escolhido. A escolha recaiu sobre os c.d.o. sublinhados, atendendo à gama de linearidade entre a sua intensidade e as concentrações utilizadas, assim como a necessidade de maior ou menor diluição da solução do sistema de adsorção, e os valores encontrados em trabalhos desta natureza.

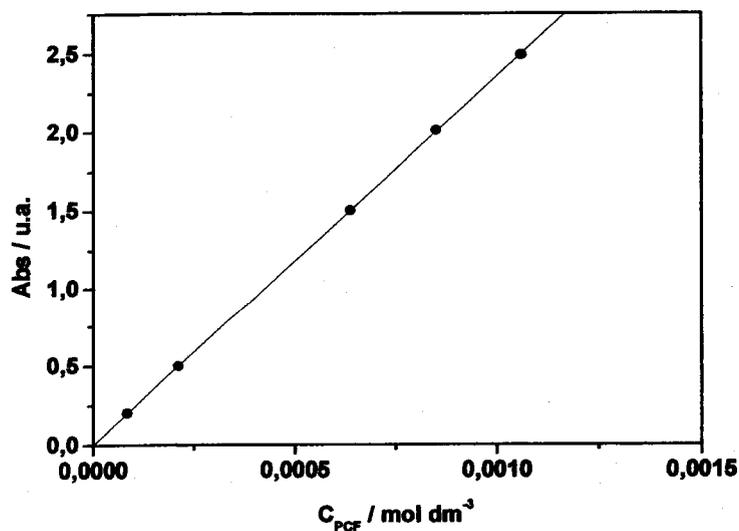
### 3.9.1.2 - Determinação das curvas de calibração

Depois de definidas as condições de doseamento dos compostos fenólicos, estabeleceram-se os limites máximos de linearidade entre a concentração e o valor de absorvância dos c.d.o. escolhidos lido no espectrofotómetro (figura 3.40). Desta análise resultaram os valores de coeficiente de absorvidade molar,  $K_{\epsilon}$ , para o PNF, PCF, PC e F, respectivamente 18530, 2354, 1657 e 1469 mol<sup>-1</sup>dm<sup>3</sup>.

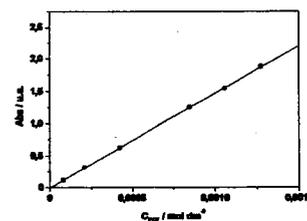
No sentido da validação de certos valores de absorvância, por condicionantes de ordem experimental, tal como, um factor de diluição elevado, por exemplo, foi frequente o doseamento da mesma solução em condições de pH de análise diferentes. Obrigatoriamente com c.d.o. característicos diferentes (os escolhidos estão sublinhados na tabela anterior a tracejado). Os valores de coeficiente de absorvidade molar subjacentes a essas rectas de calibração são 1472, 2526 e 2586 mol<sup>-1</sup>dm<sup>3</sup> respectivamente para o PCF, PC e F.



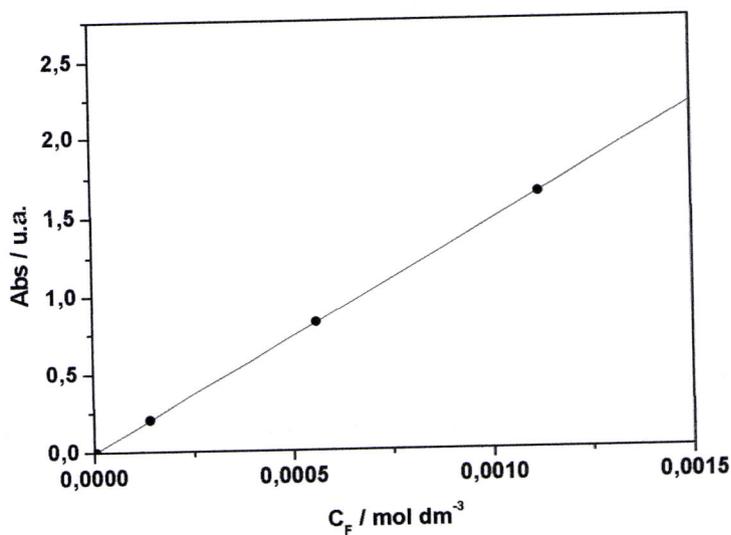
a)



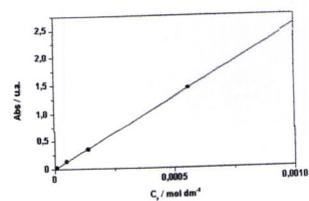
b)



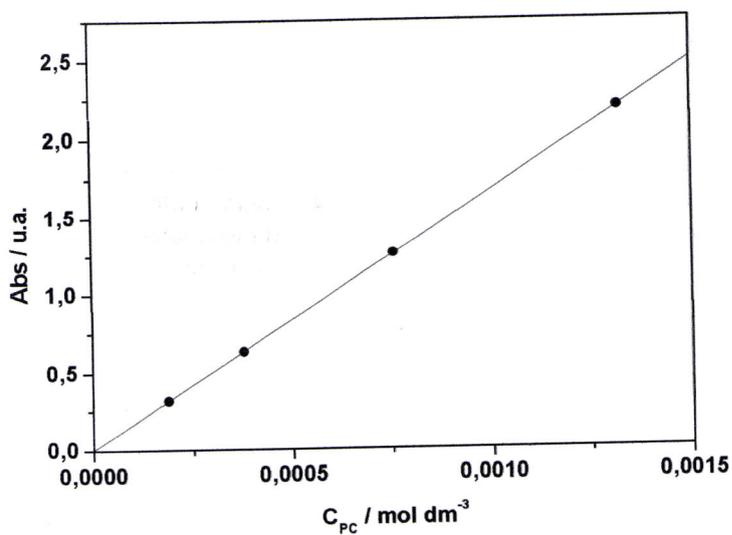
b1)



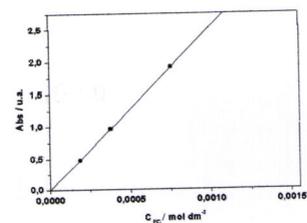
c)



c1)



d)



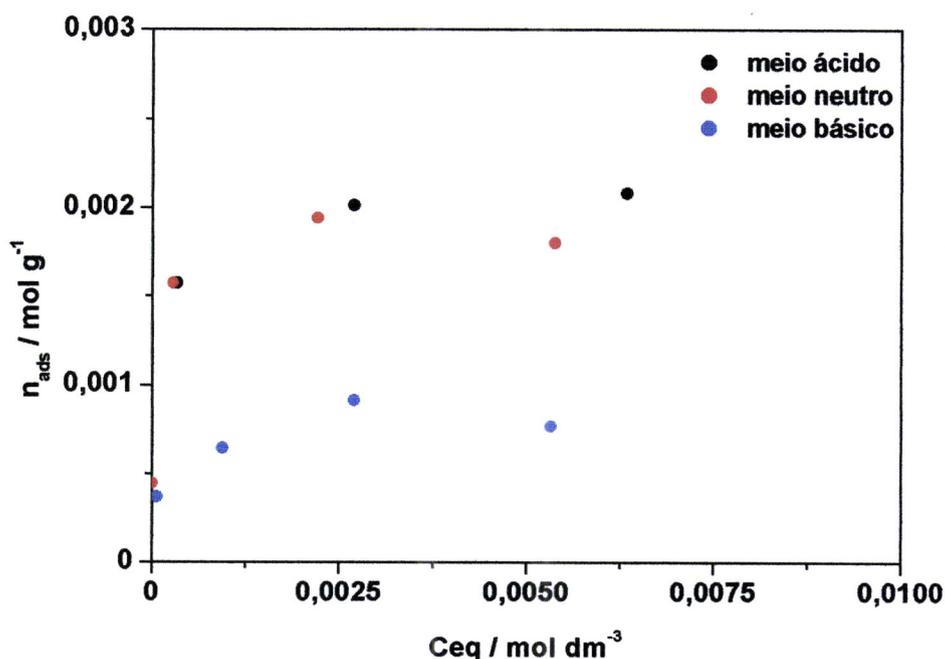
d1)

**Figura 3.40** – Rectas de calibração UV-Vis para PNF, PCF, F e PC respectivamente **a)**, **b)**, **c)** e **d)**, para os c.d.o. característicos principais (a contínuo na tabela 3.14); os gráficos **b1)**, **c1)** e **d1)** representam as rectas de calibração para c.d.o. característicos secundários (a tracejado na tabela 3.14).

### 3.9.2 - Qual o valor de pH para proceder à adsorção?

Uma das primeiras dúvidas que se colocaram no início dos estudos da adsorção em fase líquida consistiu em definir qual o valor de pH em que deviam decorrer os ensaios. Com base no que autores como *Moreno-Castilla et al.* [284], *Mattson et al.* [285], Liu e Pinto [286], *Zogorski et al.* [287], entre outros publicaram, tudo indicava que o meio que majorava a adsorção seria um meio ácido, seguindo-se-lhe o neutro e por fim o básico. Adoptando esta linha testaram-se estas condições com a adsorção de PNF num carvão activado fisicamente.

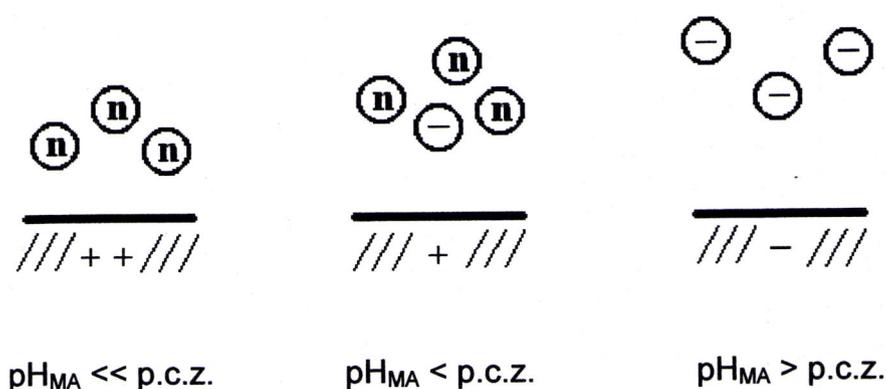
Pela figura 3.41 percebe-se a inferior capacidade de adsorção no caso dos ensaios em meio básico (pH=11.4) e a similitude entre as análises em meio ácido e próximo de neutro (respectivamente a pH=2.9 e 6.4), com ligeira vantagem para o primeiro.



**Figura 3.41** – Isotérmicas experimentais de adsorção de PNF num carvão activado fisicamente a diferentes valores de pH do meio de adsorção ( $\text{pH}_{MA}$ ).

Se olharmos o valor de  $pK_a$  para o PNF (7.16), e considerarmos que o ponto de carga zero,  $pcz$ , deste carvão está próximo de 10 percebe-se que quando o pH é 2.9, a superfície do carvão está carregada positivamente e o PNF apresenta-se não dissociado, não existindo qualquer tipo de impedimento a uma interacção forte carvão-composto fenólico. No caso do meio se apresentar praticamente neutro, mantém-se a condição de inferioridade relativamente ao valor de  $pcz$  do carvão, logo, a superfície do carvão permanece carregada positivamente e o PNF surge já também na forma ionizada. Assim, mantém-se a condição para uma adsorção forte, aligeirando-se para maiores concentrações do composto fenólico. No entanto, quando o pH é superior ao  $pcz$  do carvão, a carga da superfície inverte-se, passando a negativa, assim como PNF fica ionizado, o que à partida e em especial na gama de maior concentração, constitui um entrave a uma eficaz adsorção do PNF no carvão. Resumindo, esquematicamente temos as situações na figura 3.42.

Os resultados da figura 3.41 não surpreendem também se verificarmos que o PNF tem tendência a perder um protão para pH elevado, ficando na forma ionizada, que por sua vez aumenta a sua afinidade com a solução aquosa. Partindo deste raciocínio optou-se por conduzir todos os ensaios de adsorção em meio ácido.



**Figura 3.42** – Ilustração figurativa da interacção entre o PNF e o carvão a diferentes valores de pH do meio de adsorção ( $pH_{MA}$ ).

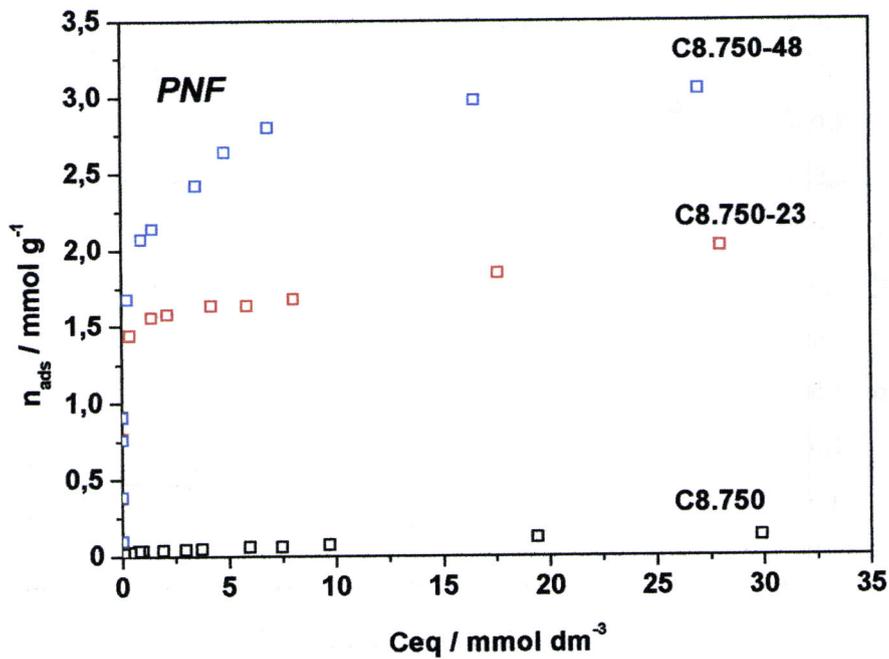
### **3.9.3 – Adsorção em fase líquida nos carvões preparados a partir dos desperdícios de cortiça**

#### **3.9.3.1 - Adsorção em amostras activadas fisicamente e carbonizado**

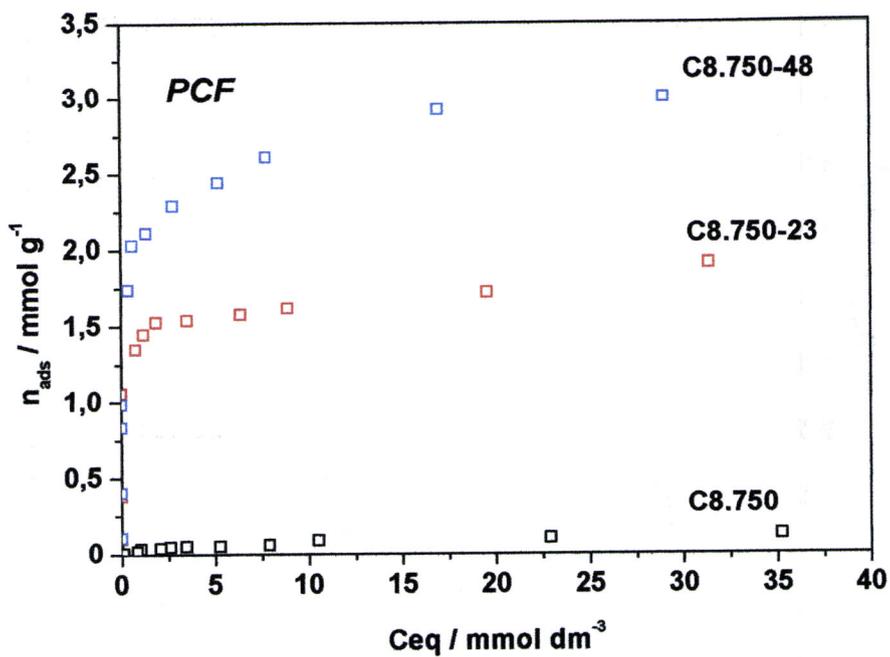
Na figura 3.43 representam-se as isotérmicas de adsorção dos diferentes compostos fenólicos em duas amostras activadas fisicamente e um carbonizado, realizadas em meio ácido. Caracterizam-se por um aumento da quantidade adsorvida à medida que a concentração de equilíbrio cresce, sendo isso mais notório no caso da adsorção do fenol. Em resultado disto, observa-se no caso das isotérmicas de fenol um maior afastamento de uma forma mais ou menos rectangular, comparativamente aos restantes adsorvatos fenólicos.

À primeira vista, tudo indica que neste conjunto de amostras os factores determinantes são as suas características estruturais. Assim, a maior capacidade de adsorção (independentemente do composto fenólico que se analise) corresponde à amostra com maior volume poroso e maior área superficial externa ( $V_s = 0.38\text{cm}^3\text{g}^{-1}$  e  $A_s = 36\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ) seguindo-se a amostra C8.750-23 com valores inferiores e por fim o carbonizado (C8.750) com valores extremamente reduzidos de volume poroso e área externa, a que correspondeu uma capacidade mínima de adsorção de qualquer composto fenólico dos estudados. É interessante referir que as capacidades reveladas, em especial no caso da amostra C8.750-48, se encontram ao mesmo nível das do carvão comercial NORIT SX Plus, alvo de estudo neste laboratório [288]. No caso do fenol alcançam-se mesmo valores superiores tanto no caso da amostra anterior como da C8.750-23.

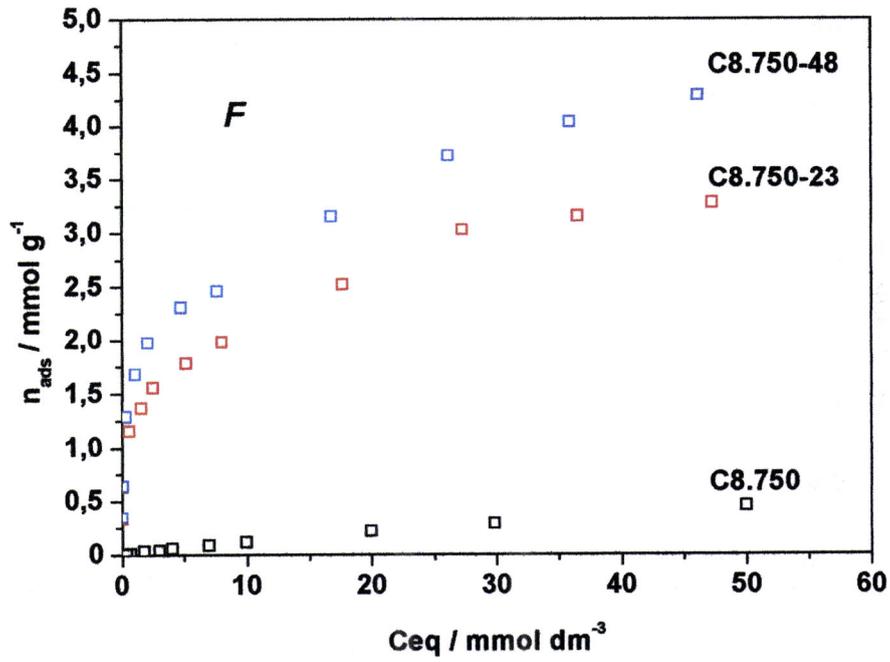
Se fixarmos uma concentração de equilíbrio igual a 0.001 ou  $0.025\text{mol dm}^{-3}$ , podemos fazer um pequeno exercício que consiste em verificar, como se apresenta na tabela 3.15, a ordem sequencial dos diferentes compostos fenólicos em termos de capacidade adsortiva para as diferentes amostras, nestas duas concentrações de equilíbrio, enquadradas claramente numa zona de menor e de maior concentração.



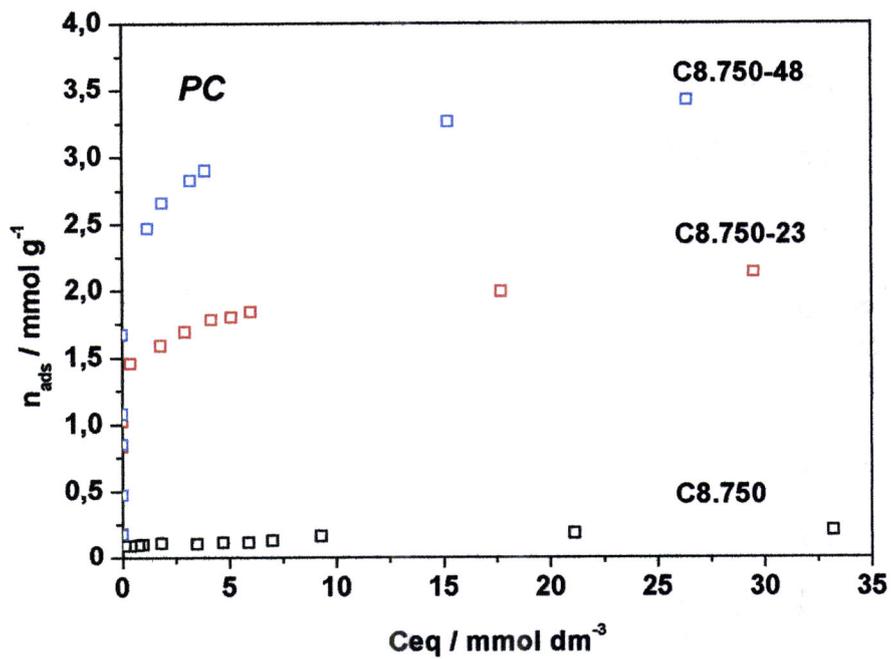
a)



b)



c)



d)

Figura 3.43 – Isotérmicas experimentais de adsorção de PNF, PCF, F e PC respectivamente a), b), c) e d), nas amostras activadas C8.750-48 e C8.750-23 e na amostra carbonizada C8.750.

**Tabela 3.15** - Ordenação da capacidade adsortiva para PNF, PCF, F e PC em duas amostras activadas fisicamente e um carbonizado para duas concentrações de equilíbrio.

Amostra	Ceq = 0.001 /moldm <sup>-3</sup>	Ceq = 0.025 /moldm <sup>-3</sup>
<b>C8.750-48</b>	PC >> PNF ≅ PCF >> F	F >> PC >> PNF > PCF
<b>C8.750-23</b>	PC ≅ PNF > PCF > F	F >> PC > PNF > PCF
<b>C8.750</b>	PC > PNF ≅ PCF ≅ F	F > PC > PNF ≅ PCF

Embora os resultados do carbonizado C8.750 em termos de capacidade de adsorção sejam pouco significativos, eles são apresentados na tabela 3.15 demonstrando que mesmo nesta amostra para baixas e altas concentrações de equilíbrio, dominam respectivamente o *p*-cresol e o fenol. Fixando-nos nas amostras que adsorvem significativamente, verificam-se sequências idênticas para ambas. Assim, em torno de 0.001moldm<sup>-3</sup> a sequência decrescente é dominada pelo PC e termina com o F, enquanto que para maior concentração essa sequência passa a ser encabeçada pelo F e encerra com o PCF. Nestas sequências, as diferenças entre as quantidades adsorvidas são frequentemente pequenas. Também da análise das figuras 3.43 e da tabela 3.15 se depreende que a tentativa de explicar estas sequências com o princípio de que a uma maior solubilidade do composto fenólico corresponderá uma menor quantidade adsorvida, é violada claramente pelo PC a baixas concentrações e também pelo F para maiores concentrações. Esta violação é evidente para concentrações elevadas, sendo no caso do F já relatada noutros trabalhos [175,289]. Esta excepção sugere que todo este processo requer uma explicação mais complexa, não podendo ser interpretada à luz de única e exclusivamente factores como a massa molar, o pK<sub>a</sub> ou a solubilidade dos diferentes compostos fenólicos.

Este comportamento dispar do fenol não é total surpresa, uma vez que, embora nas últimas três décadas a adsorção em fase líquida de fenol seja de longe a mais estudada, não deixa de continuar envolta em consideráveis incertezas, resultantes da enorme complexidade do mecanismo de adsorção do fenol, entre eles a existência de dois andamentos na isotérmica, um primeiro para baixas concentrações, e que normalmente pode ser descrito com a equação de Langmuir, e um segundo estágio em que parece haver uma maior aproximação à equação BET. Outro entre os vários aspectos desta complexidade, decorre de uma certa lentidão no processo de ligação do fenol ao adsorvente, quando comparado com outros solutos. Esta segunda fase surge tanto mais cedo quanto mais pobres são os materiais de carbono em termos de parâmetros estruturais. Este facto observa-se também no caso das nossas amostras, surgindo esta segunda fase primeiro no carbonizado, de seguida na amostra C8.750-23 e por fim na C8.750-48.

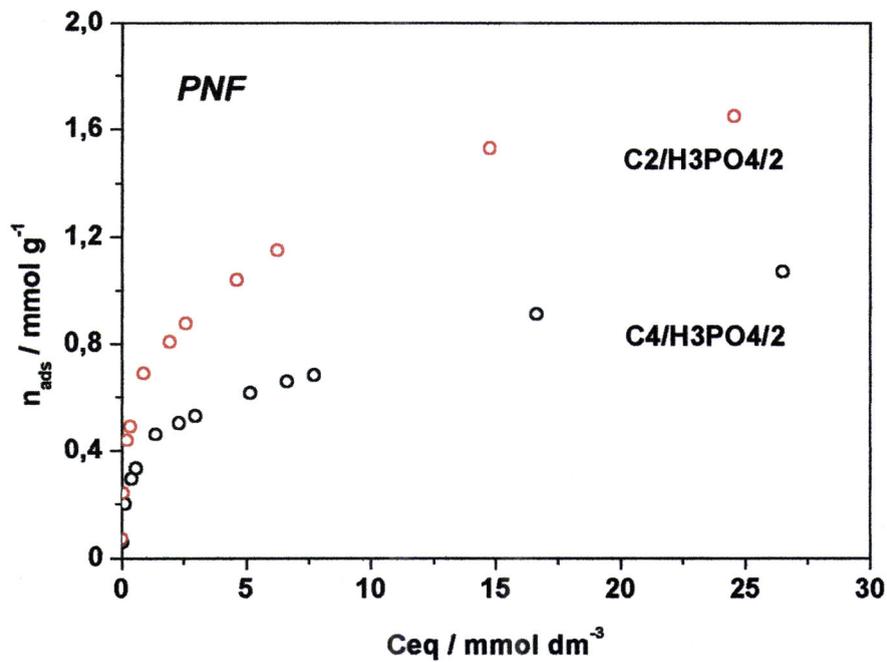
### 3.9.3.2 - Adsorção em amostras activadas quimicamente

Na figura 3.44 apresentam-se as isotérmicas de adsorção em fase líquida de PNF, PCF, F e PC nas amostras C2/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/2 e C4/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/2 activadas com ácido fosfórico.

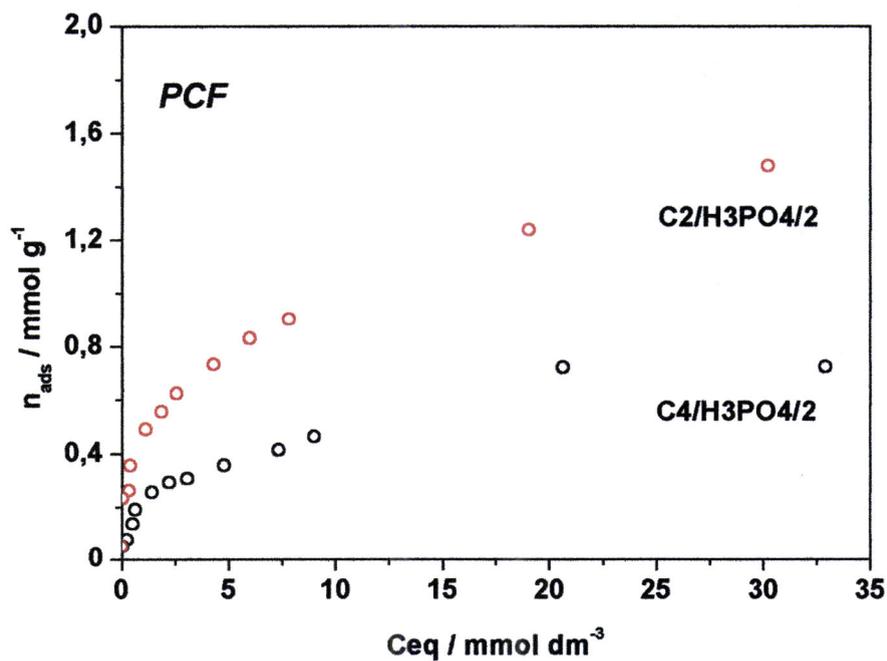
Uma primeira observação indica isotérmicas muito menos rectangulares do que as obtidas com as amostras activadas fisicamente. Nota-se também que as quantidades adsorvidas são muito inferiores às obtidas com as amostras preparadas por activação física, apesar dos volumes porosos serem superiores. Esta realidade estende-se também às amostras activadas quimicamente, observando-se que a amostra com volume poroso muito superior é aquela que apresenta menor capacidade de adsorção. Contudo, tendo em conta que as amostras activadas com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> têm uma distribuição de tamanhos de poros larga (em particular C4/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/2) e que são amostras com carácter ácido, será razoável sugerir que esses dois aspectos devem ter influência na mais fraca interacção observada. Mais adiante, tentar-se-á fundamentar este facto.

Realce-se que tal como anteriormente, também aqui as maiores quantidades adsorvidas são alcançadas com o fenol. É também com este, tal como na activação física, que o afastamento da forma rectangular é maior, verificando-se um incremento da  $n_{ads}$  significativo mesmo para  $C_{eq}$  elevadas.

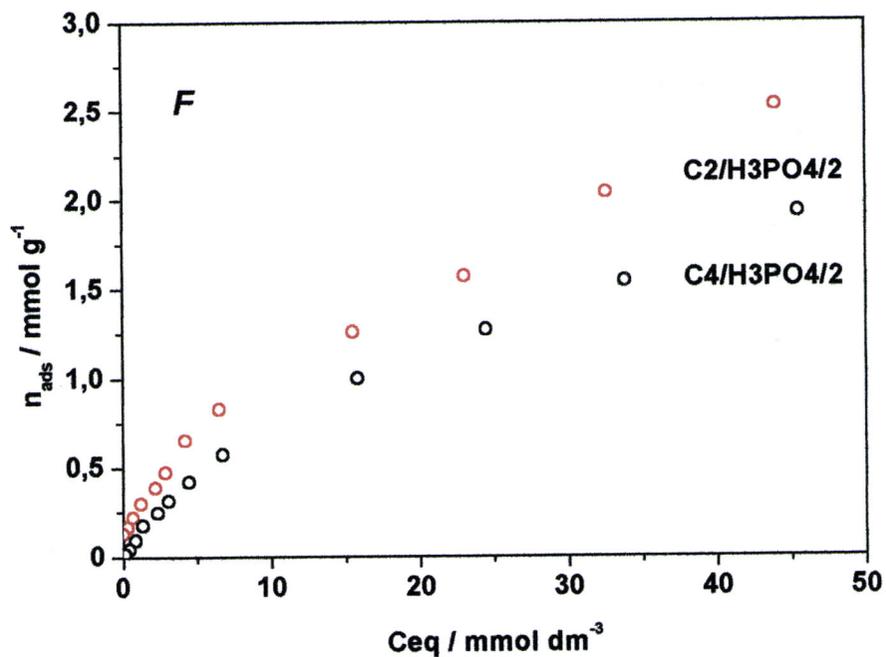
Tal como feito anteriormente, a análise das quantidades adsorvidas dos diferentes compostos fenólicos para concentrações de equilíbrio em torno de 0.001 ou 0.025 mol dm<sup>-3</sup> mostra sequências diferentes. Assim, na tabela 3.16 surgem sequências que continuam a não poder ser convenientemente explicadas recorrendo única e exclusivamente a critérios como a solubilidade, a massa molar ou o pK<sub>a</sub> dos compostos fenólicos.



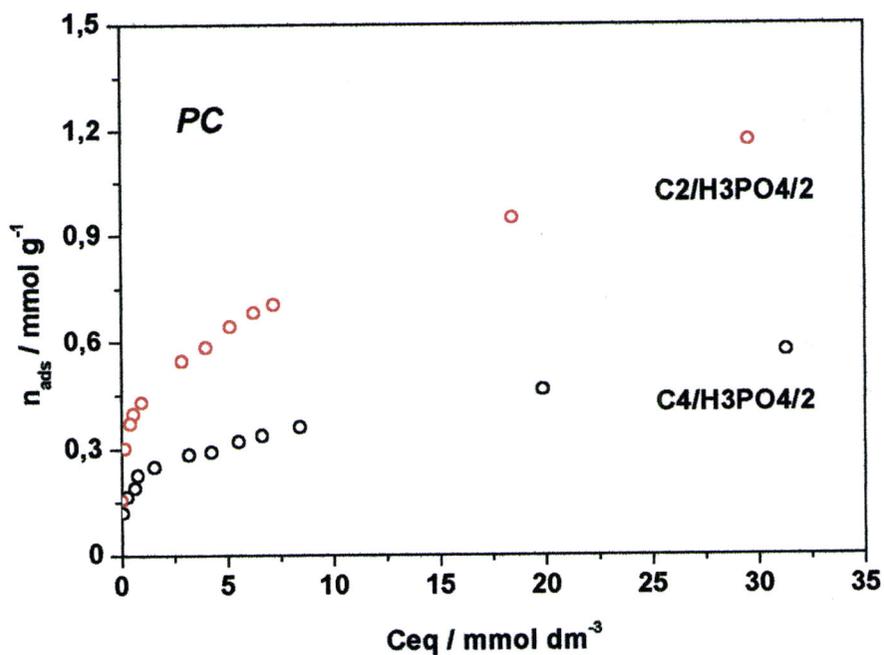
a)



b)



c)



d)

**Figura 3.44** – Isotérmicas experimentais de adsorção de PNF, PCF, F e PC respectivamente a), b), c) e d), nas amostras activadas C2/H3PO4/2 e C4/H3PO4/2.

**Tabela 3.16** - Ordenação da capacidade adsorptiva para PNF, PCF, F e PC nas amostras activadas quimicamente C2/H3PO4/2 e C4/H3PO4/2 para duas concentrações de equilíbrio.

Amostra	Ceq = 0.001 /mol dm <sup>-3</sup>	Ceq = 0.025 /mol dm <sup>-3</sup>
C2/H3PO4/2	PNF > PCF ≅ PC > F	F ≅ PNF > PCF > PC <sup>2</sup>
C4/H3PO4/2	PNF > PC ≅ PCF > F	F > PNF > PCF > PC

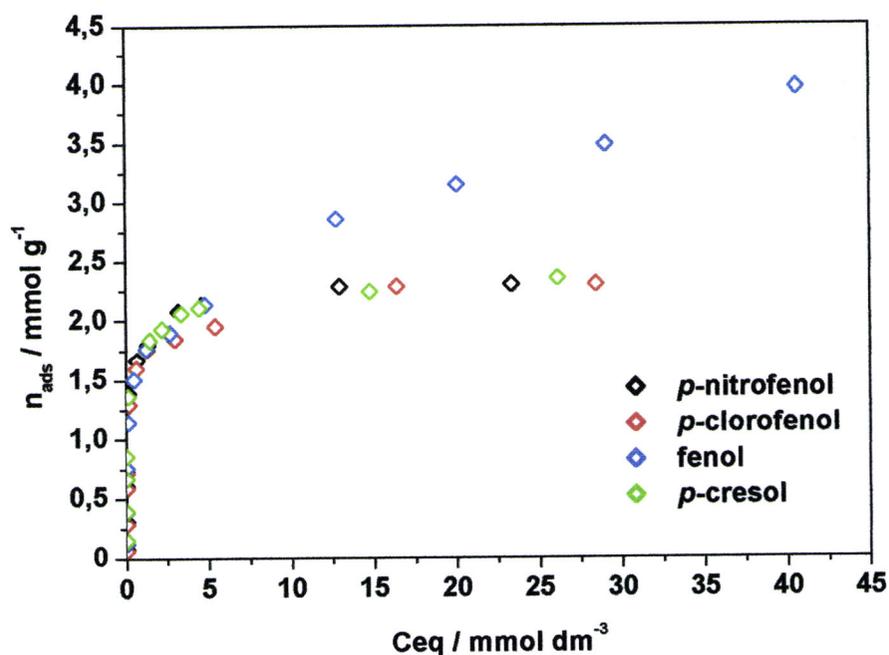
Da análise destas sequências para concentrações próximas de 0.001 mol dm<sup>-3</sup>, destaca-se o domínio do PNF e os baixos valores para o F, parecendo que estas obedecem grosseiramente ao critério de solubilidade. No entanto, tal como na activação física também para concentrações mais elevadas o F passa a ser o composto mais adsorvido, reforçando a ideia de que todo este processo é bastante complexo. Outro aspecto, prende-se com o comportamento distinto do PC comparativamente à activação física. Algumas explicações para a sua compreensão serão avançadas mais adiante.

<sup>2</sup> Para concentrações imediatamente superiores a 0.025 mol dm<sup>-3</sup> a sequência válida passa a ser F > PNF > PCF > PC, sendo esta C<sub>eq</sub> o valor limite a partir do qual se evidencia o comportamento peculiar do fenol.

### 3.9.3.3 - Adsorção numa amostra activada com vapor de água

A adsorção em fase líquida dos diferentes compostos fenólicos numa amostra activada com vapor de água foi uma feliz surpresa pois os resultados alcançados são muito similares aos obtidos com as restantes amostras. A figura 3.45 mostra isotérmicas experimentais de adsorção de PNF, PCF, F e PC em meio ácido sobre a amostra activada com vapor de água C8.750/H2O/30, com forma mais ou menos rectangular com excepção para o fenol.

Nesta amostra e repetindo a análise para a zona de maiores concentrações de equilíbrio (cerca de  $0.025\text{mol dm}^{-3}$ ), a capacidade adsortiva é similar para três dos compostos fenólicos, a saber, PCF, PNF e PC, destacando-se com valores superiores, o fenol. Estes resultados são também interessantes e um pouco intrigantes, uma vez que se observa uma coincidência quase que perfeita relativamente ao comportamento dos três adsortivos já mencionados, facto único neste trabalho.



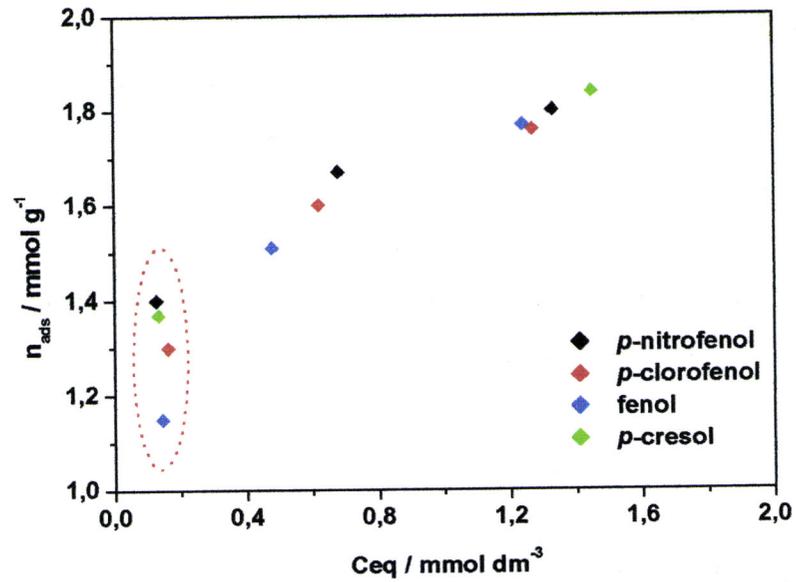
**Figura 3.45** – Isotérmicas experimentais de adsorção de PNF, PCF, F e PC sobre amostra activada com vapor de água C8.750/H2O/30.

A figura 3.45 e a tabela 3.17 mostram que para uma concentração próxima de  $0.001 \text{ moldm}^{-3}$  as quantidades adsorvidas de *p*-cresol, *p*-nitrofenol, *p*-clorofenol e fenol são em tudo similares. Porém, recuando um pouco na  $C_{\text{eq}}$  e após uma observação mais atenta, surge-nos uma série de pontos na gama de menor concentração, mesmo no início do cotovelo da isotérmica (figura 3.46), que por capricho experimental, correspondem a concentrações de equilíbrio extremamente próximas,  $C_{\text{eq}}=0.15 \text{ moldm}^{-3}$ , que são um espelho e o melhor representante do comportamento real nesta gama, que claramente obedece ao princípio de solubilidade, subjacente ao qual está a sequência decrescente  $\text{PNF} > \text{PC} > \text{PCF} > \text{F}$ .

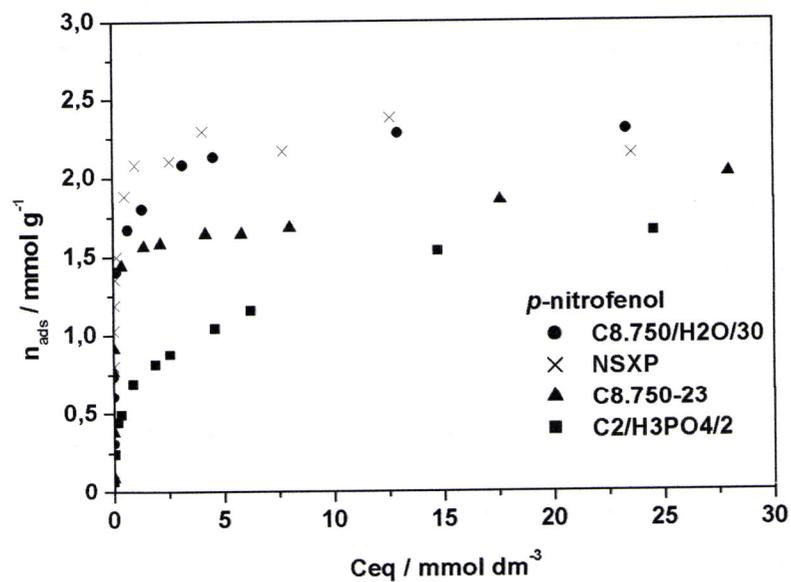
Comparando estes resultados com os dos pontos anteriores, verifica-se que no caso do fenol, eles estão entre os melhores para este adsorativo, semelhante aos alcançados pela amostra activada fisicamente com maior grau de activação, enquanto que para os outros adsorativos os valores se encontram numa gama média (próxima dos números encontrados para amostra activada fisicamente C8.750-23). Por outro lado, como é possível ver pela figura 3.47 voltam a surgir resultados do mesmo tipo dos alcançados com o carvão NORIT SX Plus (NSXP), por exemplo para o caso do *p*-nitrofenol.

**Tabela 3.17** - Ordenação da capacidade adsorativa para PNF, PCF, F e PC na amostra activada com vapor de água para duas concentrações de equilíbrio.

Amostra	$C_{\text{eq}} = 0.001$ / $\text{moldm}^{-3}$	$C_{\text{eq}} = 0.025$ / $\text{moldm}^{-3}$
<b>C8.750/H2O/30</b>	$\text{PC} \cong \text{PNF} \cong \text{PCF} \cong \text{F}$	$\text{F} > \text{PNF} \cong \text{PC} \cong \text{PCF}$



**Figura 3.46** – Fragmento das isotérmicas experimentais de adsorção de PNF, PCF, F e PC sobre amostra activada com vapor de água C8.750/H2O/30.



**Figura 3.47** – Isotérmicas experimentais de adsorção de PNF sobre diferentes carvões.

### 3.9.4 – Análise das isotérmicas de adsorção em fase líquida utilizando diferentes modelos

Embora este não fosse um objectivo à partida para este trabalho, o evoluir do mesmo no sentido da utilização de algumas amostras na adsorção em fase líquida de compostos fenólicos, acabou por conduzir à aplicação de alguns modelos aos resultados experimentais obtidos. Tendo presente, que por vezes os resultados laboratoriais não surgiam em número e com a qualidade desejada, convém adoptar alguma prudência na análise dos mesmos. Simultaneamente, optou-se por analisar as amostras produzidas por activação física C8.750-23 e C8.750-48, química C2/H3PO4/2 e C4/H3PO4/2, e com vapor de água C8.750/H2O/30, excluindo o carbonizado devido à fraca capacidade de adsorção.

#### 3.9.4.1 – Análise das isotérmicas de adsorção em fase líquida de amostras activadas fisicamente

##### *Aplicação das equações de Langmuir, McKay, Freundlich e DRK às isotérmicas de adsorção em fase líquida de amostras activadas fisicamente*

Na tabela 3.18 apresentam-se os resultados da aplicação das equações de Langmuir, McKay, Freundlich e DRK às duas amostras activadas fisicamente.

Da sua análise, percebe-se um aumento das capacidades de monocamada<sup>3</sup>  $n_{mL}$ ,  $n_{mMK}$  e  $n_{mDRK}$  quando se avança para a amostra com maior grau de activação. Isto é coerente com o aumento do volume poroso e área superficial dessas amostras. Considerando cada um dos pares amostra-composto fenólico, surgem valores de  $n_{mL}$  e  $n_{mMK}$ , semelhantes, sendo claro que os valores superiores ocorrem para o *p*-cresol, e os inferiores para o fenol,

<sup>3</sup> No intuito de facilitar a análise dos resultados optou-se por adicionar o índice *L*, *MK* ou *DRK* à capacidade de monocamada  $n_m$ , para uma mais fácil identificação da equação subjacente à sua determinação.

independentemente da amostra. Esta similitude de valores tem por base a semelhança entre as equações de Langmuir e de McKay (também designada por Langmuir II). As diferenças entre os valores de  $n_{mL}$  obtidos para cada um dos compostos fenólicos, no caso da amostra C8.750-23, são baixas, em especial no caso do PCF, PNF e F. No que concerne à amostra C8.750-48 as diferenças aumentam. Verifica-se algo de semelhante relativamente a  $n_{mMK}$  no caso das duas amostras. Estes valores parecem reflectir aquilo que se observa nas isotérmicas experimentais (figura 3.43), e são coerentes com as observações constantes na tabela 3.15 relativamente à gama de menor concentração de equilíbrio ( $0.001\text{mol dm}^{-3}$ ). Esta concordância de resultados obtidos com as diferentes equações e a sequência presente na tabela 3.15, nomeadamente no que diz respeito à gama de menor concentração, justifica-se obviamente, pela aplicação destas equações na gama de menor  $C_{eq}$  (normalmente entre 0 e  $1.5\text{mol dm}^{-3}$ ). Um exemplo da aplicação das diferentes equações e em particular neste caso, apresenta-se no anexo III para o sistema C8.750-48/*p*-nitrofenol (amostra/composto fenólico).

No que diz respeito às constantes de Langmuir e de McKay, sobressaem os valores extremamente elevados de  $K_L$  comparativamente a  $K_{MK}$ . Se olharmos para as expressões subjacentes a estes modelos, poderemos apontar que o facto de  $K_L$  ser determinado com base na ordenada na origem, no seu cálculo intervirem a  $n_{mL}$ , e ainda que a ordenada é a razão entre  $C_{eq}/n_{ads}$ , se traduzirá num erro associado a  $K_L$  bastante elevado. Assim, os valores de  $K_{MK}$  deverão reflectir mais correctamente a interacção adsorvato-adsorvente. Na tabela 3.18, percebe-se um incremento de  $K_{MK}$  com o aumento do grau de queima de 23 para 48%. No entanto, e olhando mais atentamente parece poder estabelecer-se uma relação directa entre a redução da largura de poro dessas duas amostras e o aumento de  $K_{MK}$  (com valores ponderais próximos). Independentemente disto, os valores mais elevados são sempre alcançados com o *p*-nitrofenol para as duas amostras.

Os valores da capacidade de monocamada determinados com a equação DRK<sup>4</sup>, apresentam uma enorme similitude com os valores obtidos pela equação de Langmuir e de McKay. Esta concordância entre métodos baseados em teorias diferentes é um indicador da validade do cálculo dessas capacidades. No entanto, há uma tendência para a obtenção de valores  $n_{mDRK}$  ligeiramente superiores. Também com a equação DRK surgem valores de capacidade de monocamada muito próximos para o PNF, F e PCF no caso da amostra C8.750-23 (com uma diferença apenas de  $0.3 \times 10^{-4} \text{molg}^{-1}$ ), quase não fazendo sentido ordenar os mesmos. Contudo, é claro para as duas amostras que o PC apresenta o valor superior de  $n_m$ . Para a amostra C8.750-48 as diferenças são maiores, passando a ser clara a sequência decrescente PC>PCF>PNF>F, concordante com a obtida pelas equações de Langmuir e McKay. Estranhamente ou não, o parâmetro  $E_s$  apresenta um comportamento distinto de qualquer outro obtido com as restantes equações. Uma primeira e principal explicação deve passar pela incerteza associada à sua determinação, resultado do número reduzido de pontos experimentais e pelo facto de  $E_s$  ser bastante sensível aos limites do intervalo de concentrações (e estes não serem exactamente iguais para todas as amostras). No entanto, uma análise mais cuidada evidencia: i) valores de  $E_s$  praticamente iguais para as duas amostras, relativamente a cada um dos compostos fenólicos com diferenças nunca superiores a  $0.9 \text{kJmol}^{-1}$ ; ii) sequências decrescentes do tipo F>PCF>PNF>PC, com limites máximos e mínimos praticamente iguais, respectivamente 23.8 e  $17.7 \text{kJmol}^{-1}$ ; iii) na sequência anterior, os valores de  $E_s$  para o PCF e PNF são muito próximos, surgindo diferenças significativas apenas no caso do F e PC; iv) noutra perspectiva, este parâmetro poderá reflectir a interacção entre os carvões e os compostos fenólicos na gama de maior concentração, justificando-se assim o valor superior para o F.

A constante de Freundlich, apresenta uma variação concordante com as capacidades de monocamada calculadas pelas equações de Langmuir, McKay e DRK. Isso traduziu-se em valores de  $K_F$  máximos para o *p*-cresol e mínimos para o fenol, no caso das duas amostras, enquanto que o *p*-clorofenol e o *p*-

---

<sup>4</sup> Considerando que o expoente  $n$  na equação 1.20 toma o valor 4.

nitrofenol apresentam valores praticamente iguais (tabela 3.18). Estas sequências acompanham, grosso modo, as sequências estabelecidas na tabela 3.15. Por outro lado, os valores de  $K_F$  tendem a ser menores quando comparados com  $n_{mL}$ ,  $n_{mMK}$  e  $n_{mDRK}$ , independentemente da amostra e do composto fenólico. Simultaneamente, confirma-se uma elevada concordância entre os valores de  $K_F$  e as capacidades de adsorção experimentais para  $C_{eq}$  iguais a  $1\text{mmoldm}^{-3}$ . O expoente de Freundlich, apresenta resultados semelhantes com o PCF, PNF e PC, diminuindo consideravelmente para o F, reflectindo deste modo a maior curvatura das isotérmicas experimentais no caso do fenol. Este comportamento é válido para as duas amostras. Nota-se ainda que o valor de  $n_F$  aumenta ligeiramente quando se avança da amostra C8.750-23 para a C8.750-48, o que também está de acordo com as variações já observadas para  $K_{MK}$  e  $K_L$  (excepto  $K_L$  no caso do fenol). Mais uma vez parece existir coerência entre este comportamento e a redução do tamanho de poro.

A título meramente comparativo<sup>5</sup>, refira-se que a aplicação da equação de Freundlich na gama de concentrações de equilíbrio superiores, levou à obtenção de resultados coerentes com as sequências estabelecidas na tabela 3.15 para maiores  $C_{eq}$  ( $0.025\text{moldm}^{-3}$ ), nomeadamente no que diz respeito aos valores de  $K_F$ . Também nesta gama de concentrações e para cada um dos compostos fenólicos,  $K_F$  aumenta quando o G.Q. se eleva de 23 para 48. Relativamente ao expoente  $n_F$ , há uma maior semelhança entre os valores para os diferentes compostos fenólicos (a diferença para o fenol esbateu-se), notando-se também uma tendência para o seu aumento quando se progride da amostra C8.750-23 para a C8.750-48. Uma possível explicação para a maior similitude de valores de  $n_F$ , está no facto de nesta zona de  $C_{eq}$  as diferenças na curvatura das isotérmicas experimentais serem menores.

<sup>5</sup> Embora os resultados da aplicação da equação de Freundlich na gama de maior  $C_{eq}$  não sejam aqui apresentados, isso não impediu a sua breve abordagem e respectiva comparação (com os valores obtidos na gama de menor  $C_{eq}$ ), em consequência da sua pertinência.

**Tabela 3.18** – Parâmetros obtidos pela aplicação das equações de Langmuir, McKay, Freundlich e DRK às isotérmicas de adsorção em fase líquida de amostras activadas fisicamente (capacidade de monocamada ( $n_{mL}$ ) e constante de Langmuir ( $K_L$ ), capacidade de monocamada ( $n_{mMK}$ ) e constante de McKay ( $K_{MK}$ ), constante de Freundlich ( $K_F$ ) e expoente de Freundlich ( $n_F$ ), capacidade de monocamada ( $n_{mDRK}$ ) e energia característica ( $E_s$ )).

Sistema	Langmuir $n_{mL} \times 10^4$ /molg <sup>-1</sup>	$K_L \times 10^{-3}$ /dm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	McKay $n_{mMK} \times 10^4$ /molg <sup>-1</sup>	$K_{MK} \times 10^{-3}$ /dm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	Freundlich $K_F$	$n_F$	DRK $n_{mDRK} \times 10^4$ /molg <sup>-1</sup>	$E_s$ kJmol <sup>-1</sup>
<b>p-nitrofenol</b> C8.750-23 C8.750-48	16.4	38.1	16.7	9.6	1.24	6.9	16.7	21.0
	21.3	67.8	22.7	11.5	2.06	7.1	23.4	20.1
<b>p-clorofenol</b> C8.750-23 C8.750-48	15.8	24.7	16.3	6.5	1.21	8.0	16.4	21.1
	22.7	28.9	23.8	7.6	2.07	8.3	24.4	20.8
<b>fenol</b> C8.750-23 C8.750-48	15.4	15.4	15.1	6.2	1.19	3.8	16.6	23.8
	19.9	12.8	18.7	8.2	1.66	4.4	21.4	23.8
<b>p-cresol</b> C8.750-23 C8.750-48	18.2	15.9	18.7	3.1	1.48	8.2	18.8	17.8
	28.8	28.0	30.9	3.3	2.46	8.3	31.4	17.7

Em jeito de primeira conclusão parece que todos os modelos aplicados ao nosso sistema são passíveis de utilização embora com fiabilidades um pouco diferentes. No entanto e cruzando os seus resultados, tudo indica que há uma segurança aceitável nos valores de  $n_m$  obtidos pelas equações de Langmuir, McKay e DRK. Relativamente a  $K_F$  e  $n_F$ , estes parâmetros parecem caracterizar de forma muito razoável a isotérmica experimental no que toca à capacidade de adsorção para  $C_{eq}$  próximas de  $1\text{mmoldm}^{-3}$ , assim como a sua curvatura. Há também uma certa concordância entre os modos de variação de  $K_F$ ,  $K_{MK}$  e  $K_L$ .

### ***Aplicação da equação de Redlich-Peterson às isotérmicas de adsorção em fase líquida de amostras activadas fisicamente***

A aplicação da equação de Redlich-Peterson permite obter três parâmetros,  $K_R$ ,  $a_R$  e o factor de heterogeneidade  $\beta_R$ , sendo este último aquele que normalmente é alvo de mais atenção, por ser representativo da força de interacção adsorvato-adsorvente [210]. Os valores apresentam-se na tabela 3.19.

Considerando cada um dos compostos fenólicos separadamente, nota-se no caso do PCF e PNF (tabela 3.19), uma tendência para a diminuição do valor dos parâmetros  $K_R$  e  $a_R$  quando se avança para a amostra mais activada. No caso do PC isso apenas ocorre relativamente a  $a_R$ . Nas restantes situações, em particular para o fenol, as variações não são significativas, podendo afirmar-se que existe um valor médio em torno do qual se localizam as duas amostras. Focando-nos no parâmetro  $\beta_R$ , surgem valores semelhantes para as duas amostras. No entanto, há uma ligeira tendência para  $\beta_R$  ser maior no caso da amostra C8.750-48, excepto no caso do fenol. Embora não sejam apresentados, os resultados do carbonizado C8.750 apontam para valores de  $\beta_R$  mais baixos que os das amostras activadas. A progressão deste parâmetro é em tudo similar à de  $n_F$ , com a exclusão já referida para o fenol, tendo esta similitude de variações já sido detectada noutros trabalhos [210].

Por outro lado, se analisarmos cada uma das amostras em separado, os valores de  $\beta_R$  são semelhantes para o PC, PNF e PCF (embora ligeiramente superiores para o PC) e sempre inferiores para o F. Esta variação é também semelhante à do expoente  $n_F$ .

**Tabela 3.19** – Parâmetros obtidos pela aplicação da equação de Redlich-Peterson às isotérmicas de adsorção em fase líquida de amostras activadas fisicamente ( $(K_R)$ ,  $(a_R)$  e factor de heterogeneidade ( $\beta_R$ )).

Sistema	$K_R$ $/\text{dm}^3 \beta_R \text{mol}^{-1}$	Redlich - Peterson $a_R \times 10^{-3}$ $/\text{dm}^3 \text{g}^{-1}$	$\beta_R$	$\sum (x - \bar{x})^2$
<b>p-nitrofenol</b>				
C8.750-23	201	58.4	0.85	0.03
C8.750-48	59	12.9	0.89	0.01
<b>p-clorofenol</b>				
C8.750-23	182	58.9	0.86	0.07
C8.750-48	67	14.1	0.88	0.01
<b>fenol</b>				
C8.750-23	46	6.1	0.73	0.06
C8.750-48	58	5.4	0.70	0.02
<b>p-cresol</b>				
C8.750-23	129	39.5	0.88	0.02
C8.750-48	137	26.1	0.89	0.01

### 3.9.4.2 – Análise das isotérmicas de adsorção em fase líquida de amostras activadas quimicamente

#### *Aplicação das equações de Langmuir, McKay, Freundlich e DRK às isotérmicas de adsorção em fase líquida de amostras activadas quimicamente*

Na tabela 3.20 encontram-se os resultados da aplicação das equações de Langmuir, McKay, Freundlich e DRK às duas amostras activadas quimicamente. Destacam-se valores da  $n_m$  sempre inferiores aos obtidos com as amostras preparadas por activação física; uma maior variação percentual do valor das  $n_m$  obtidas com as equações de Langmuir, McKay e DRK; valores mais baixos de  $n_m$  para a amostra com maior volume poroso C4/H3PO4/2. Estes factos contrastam com o que se observou nas amostras activadas fisicamente, em que o volume poroso surge como factor determinante no processo de adsorção.

No entanto, independentemente da equação utilizada e tal como anteriormente, os valores mais reduzidos de  $n_m$  surgem normalmente com o fenol e os mais elevados com o *p*-nitrofenol. Este facto está inteiramente de acordo com as sequências presentes na tabela 3.16 para menor concentração de equilíbrio ( $0.001\text{mol dm}^{-3}$ ). Ainda como nas amostras activadas com dióxido de carbono, os resultados de  $n_{mL}$ ,  $n_{mMK}$  e  $n_{mDRK}$  concordam maioritariamente com as observações experimentais.

No que diz respeito às constantes, uma primeira nota relativa à possibilidade dos valores de  $K_L$  para o fenol estarem sobrestimados, como consequência da dificuldade de linearização dos pontos experimentais na gama de baixa  $C_{eq}$ .

**Tabela 3.20** – Parâmetros obtidos pela aplicação das equações de Langmuir, McKay, Freundlich e DRK às isotérmicas de adsorção em fase líquida de amostras activadas quimicamente (capacidade de monocamada ( $n_{mL}$ ) e constante de Langmuir ( $K_L$ ), capacidade de monocamada ( $n_{mMK}$ ) e constante de McKay ( $K_{MK}$ ), constante de Freundlich ( $K_F$ ) e expoente de Freundlich ( $n_F$ ), capacidade de monocamada ( $n_{mDRK}$ ) e energia característica ( $E_s$ )).

Sistema	Langmuir		McKay		Freundlich		DRK	
	$n_{mL} \times 10^4$ /molg <sup>-1</sup>	$K_L \times 10^{-3}$ /dm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	$n_{mMK} \times 10^4$ /molg <sup>-1</sup>	$K_{MK} \times 10^{-3}$ /dm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	$K_F$	$n_F$	$n_{mDRK} \times 10^4$ /molg <sup>-1</sup>	$E_s$ /kJmol <sup>-1</sup>
<b>p-nitrofenol</b> C2/H3PO4/2 C4/H3PO4/2	9.0	6.4	7.8	6.2	0.68	3.5	9.7	16.0
	5.7	3.5	5.9	2.6	0.39	3.4	6.0	15.3
<b>p-clorofenol</b> C2/H3PO4/2 C4/H3PO4/2	6.4	4.8	6.4	3.3	0.45	2.9	7.3	16.2
	3.7	1.7	4.4	0.9	0.20	2.5	4.5	14.4
<b>fenol</b> C2/H3PO4/2 C4/H3PO4/2	3.1	7.4	4.1	2.4	0.29	1.8	4.5	19.9
	0.9	6.8	4.0	0.3	0.11	1.2	2.5	16.9
<b>p-cresol</b> C2/H3PO4/2 C4/H3PO4/2	5.6	6.1	6.5	2.1	0.45	4.1	5.2	19.7
	3.0	4.5	3.7	1.0	0.23	4.3	3.3	18.8

Relativamente à constante  $K_{MK}$ , obtivemos valores inferiores aos alcançados com as amostras activadas fisicamente, constatando-se no entanto uma clara superioridade dos valores obtidos com a amostra C2/H3PO4/2. Assim como na activação física, esta variação de  $K_{MK}$  parece ser coerente com a redução da largura de poro, i.e., a uma diminuição de  $L_0$  corresponde um aumento da constante de McKay. Também na activação química os valores mais elevados de  $K_{MK}$  são obtidos com o PNF.

A aplicação da equação DRK conduziu a valores de  $n_{mDRK}$  por vezes diferentes dos obtidos com a equação de Langmuir e McKay, notando-se uma ligeira tendência para a obtenção de valores superiores no caso da amostra C2/H3PO4/2 (com excepção do *p*-cresol). No entanto, os valores mais elevados de  $n_m$  continuam a pertencer ao PNF e os menores ao F. Em relação ao valor de  $E_s$ , neste caso, de forma clara quando comparado com a activação física, surgem valores distintos para as duas amostras (C2/H3PO4/2 e C4/H3PO4/2). Assim, há uma tendência para que a redução da capacidade de adsorção seja acompanhada pela diminuição de  $E_s$ . Isto vai de encontro à análise comparativa dos valores deste parâmetro, quando confrontamos as activações física e química (com excepção do *p*-cresol), observando-se também valores mais elevados no caso das amostras activadas com CO<sub>2</sub>, i.e., nas amostras com maior capacidade adsorptiva. Simultaneamente, se para cada um dos compostos fenólicos analisarmos as duas amostras, nota-se uma certa coerência na variação das constantes  $K_L$  e  $K_{MK}$ , e do parâmetro  $E_s$ , a qual se traduz na sua diminuição quando as quantidades adsorvidas se reduzem.

A aplicação da equação de Freundlich conduziu a valores de  $K_F$  congruentes com os resultados experimentais. Tal como na activação física, os valores da constante de Freundlich aproximam-se bastante das capacidades de adsorção experimentais para  $C_{eq}$  iguais a  $1\text{mmoldm}^{-3}$ , respeitando desta forma as sequências estabelecidas na tabela 3.16 para a gama de menor concentração. Também neste caso a  $K_F$  apresenta uma variação similar, na maioria das situações, com a das  $n_m$  obtidas com as equações de Langmuir, McKay e DRK. O expoente  $n_F$  toma valores mais baixos do que os

apresentados nas amostras anteriores, embora os mais elevados voltem a ser alcançados com o *p*-cresol e os menores com o fenol, tal como com C8.750-23 e C8.750-48. Com excepção do *p*-cresol, também na activação química se nota que a redução do tamanho de poro é acompanhada de um aumento ligeiro de  $n_F$ .

Mais uma vez, como simples exercício comparativo, a repetição da aplicação da equação de Freundlich à zona de maior  $C_{eq}$  levou a resultados similares aos apresentados na tabela 3.20, materializando-se na diminuição de  $K_F$  e de  $n_F$  quando se avança da amostra C2/H3PO4/2 para a C4/H3PO4/2. As seqüências decrescentes de  $K_F$  para cada uma das amostras, apresentam uma ordenação similar à presente na tabela 3.16 para a  $C_{eq}=0.025\text{mol dm}^{-3}$ . Algumas diferenças no caso do fenol, também já observadas nos sistemas que envolviam amostras activadas fisicamente, poderão ser justificadas pelo seu comportamento particular, o qual se reflecte na forma distinta das isotérmicas experimentais.

#### ***Aplicação da equação de Redlich-Peterson às isotérmicas de adsorção em fase líquida de amostras activadas quimicamente***

Na tabela 3.21 apresentam-se os valores resultantes da aplicação da equação de Redlich-Peterson às amostras activadas com ácido fosfórico. Da sua análise sobressai o facto do factor  $\beta_R$  tomar valores inferiores aos apresentados na tabela 3.19, em especial no caso do fenol. A isto não deve ser alheia a distribuição de tamanho de poros mais larga característica destas amostras. Porém, os valores mais baixos continuam a ser obtidos com o fenol e entre os mais elevados também surge o *p*-cresol. É ainda visível o facto do parâmetro  $K_R$  apresentar uma variação concordante com as capacidades de monocamada ( $n_{mL}$ ,  $n_{mMK}$  e  $n_{mDRK}$ ) e as constantes  $K_L$ ,  $K_{MK}$  e  $K_F$ , o que se traduz sempre na obtenção de valores mais elevados para estes parâmetros, no caso da amostra C2/H3PO4/2.

Fixando-nos no factor de heterogeneidade  $\beta_R$ , parâmetro aparentemente mais fidedigno segundo vários autores [210,222], observa-se uma sucessão de valores de  $\beta_R$  e do expoente de Freundlich,  $n_F$ , igual na

amostra C4/H3PO4/2, enquanto que, relativamente à amostra C2/H3PO4/2, a diferença surge na comutação dos dois primeiros compostos fenólicos; assim, para  $\beta_R$  temos PNF>PC>PCF>F, enquanto que para  $n_F$  surge PC>PNF>PCF>F. A repetição desta análise para valores de  $n_F$  obtidos exclusivamente na gama de maior  $C_{eq}$ , reforça a ideia de que  $\beta_R$  pode ser entendido como uma medida da intensidade da interacção adsorvato-adsorvente, pois a discrepância entre os andamentos de  $\beta_R$  e  $n_F$  diminui (note-se que no caso da amostra C4/H3PO4/2, os valores de  $\beta_R$  são muito próximos, não sendo de admirar que a sequência correcta coincida com a de  $n_F$ ) [210].

Uma referência ainda, para o facto de que com estas amostras surgem os valores mais elevados de desvio quadrado, em particular com a amostra C4/H3PO4/2 e no caso do *p*-clorofenol.

**Tabela 3.21** – Parâmetros obtidos pela aplicação da equação de Redlich-Peterson às isotérmicas de adsorção em fase líquida de amostras activadas quimicamente (( $K_R$ ), ( $a_R$ ) e factor de heterogeneidade ( $\beta_R$ )).

Sistema	$K_R$ /dm <sup>3</sup> $\beta_R$ mol <sup>-1</sup>	Redlich - Peterson $a_R \times 10^{-3}$ /dm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	$\beta_R$	$\sum (x - \bar{x})^2$
<b><i>p</i>-nitrofenol</b>				
C2/H3PO4/2	150	31.5	0.72	0.05
C4/H3PO4/2	51	14.1	0.66	0.08
<b><i>p</i>-clorofenol</b>				
C2/H3PO4/2	101	19.4	0.64	0.02
C4/H3PO4/2	3	1.0	0.65	2.32
<b>fenol</b>				
C2/H3PO4/2	9	0.6	0.42	0.32
C4/H3PO4/2	0	0	0.59	0.73
<b><i>p</i>-cresol</b>				
C2/H3PO4/2	113	30.6	0.67	0.16
C4/H3PO4/2	79	46.3	0.68	0.95

### 3.9.4.3 – Análise da isotérmica de adsorção em fase líquida da amostra activada com vapor de água

#### *Aplicação das equações de Langmuir, McKay, Freundlich e DRK à isotérmica de adsorção em fase líquida da amostra activada com vapor de água*

A tabela 3.22 contém os resultados da aplicação das equações de Langmuir, McKay, Freundlich e DRK à amostra activada com vapor de água. Focando-nos nas capacidades de monocamada  $n_{mL}$ ,  $n_{mMK}^{\dagger}$  e  $n_{mDRK}$ , observamos valores muito próximos para cada um dos adsorvatos. Por outro lado, independentemente do adsorvato no caso da equação de Langmuir, os valores de  $n_{mL}$  diferem muito pouco. Independentemente da equação aplicada, o valor mais elevado é normalmente alcançado pelo fenol, contrariamente ao que se verificava nas amostras activadas com  $H_3PO_4$ . O facto das várias isotérmicas experimentais praticamente se sobreporem até a meio da curvatura ( $C_{eq} \cong 2.5 \text{ mmoldm}^{-3}$ ) justifica a semelhança de resultados. Por outro lado, o afastamento da isotérmica do fenol para maiores  $n_{ads}$  quando aumenta a  $C_{eq}$  justificará o seu domínio.

Tal como nas amostras activadas fisicamente, e também na activação química embora de forma menos pronunciada, destacam-se os valores inferiores de  $K_{MK}$  comparativamente a  $K_L$ . A energia característica  $E_s$  apresenta uma constância ainda superior à dos valores das  $n_m$  determinadas pelas várias equações, distinguindo-se ligeiramente o valor superior do fenol.

A aplicação da equação de Freundlich a estas isotérmicas levou a valores de  $K_F$  praticamente iguais, inteiramente de acordo com as isotérmicas experimentais (figura 3.45) e conseqüentemente com a sequência para a  $C_{eq}=1 \text{ mmoldm}^{-3}$  presente na tabela 3.17. Em relação ao expoente  $n_F$ , surgem valores extremamente próximos para o PNF, PC e PCF, enquanto que com o fenol o valor passa para metade. O baixo valor de  $n_F$  é também característico das amostras activadas fisicamente e das activadas com  $H_3PO_4$ .

**Tabela 3.22** – Parâmetros obtidos pela aplicação das equações de Langmuir, McKay, Freundlich e DRK à isotérmica de adsorção em fase líquida da amostra activada com vapor de água (capacidade de monocamada ( $n_{m,L}$ ) e constante de Langmuir ( $K_L$ ), capacidade de monocamada ( $n_{m,MK}$ ) e constante de McKay ( $K_{MK}$ ), constante de Freundlich ( $K_F$ ) e expoente de Freundlich ( $n_F$ ), capacidade de monocamada ( $n_{m,DRK}$ ) e energia característica ( $E_s$ )).

Sistema	Langmuir		McKay		Freundlich		DRK	
	$n_{m,L} \times 10^4$ /molg <sup>-1</sup>	$K_L \times 10^{-3}$ /dm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	$n_{m,MK} \times 10^4$ /molg <sup>-1</sup>	$K_{MK} \times 10^{-3}$ /dm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	$K_F$	$n_F$	$n_{m,DRK} \times 10^4$ /molg <sup>-1</sup>	$E_s$ /kJmol <sup>-1</sup>
<b>p-nitrofenol</b> C8.750/H2O/30	21.2	16.7	19.6	8.5	1.76	9.9	18.7	23.0
<b>p-clorofenol</b> C8.750/H2O/30	19.4	19.8	18.1	15.7	1.65	9.2	19.3	22.2
<b>fenol</b> C8.750/H2O/30	21.1	10.1	23.0	1.4	1.68	4.7	22.3	23.9
<b>p-cresol</b> C8.750/H2O/30	20.8	21.9	21.2	4.5	1.75	9.8	20.1	22.6

A repetição da análise anterior na gama de  $C_{eq}$  mais elevada revela diferenças um pouco maiores para  $K_F$  e bastante superiores para  $n_F$ . Devido à reduzida quantidade de pontos experimentais, estes valores surgem afectados por um elevado erro. Contudo, o valor de  $n_F$  para o fenol continua a ser baixo.

Uma última nota, não menos importante, para o facto de tudo indicar que os elevados valores de  $n_F$  estão associados ao menor diâmetro de poro desta amostra, quando comparada com as restantes.

### ***Aplicação da equação de Redlich-Peterson à isotérmica de adsorção em fase líquida da amostra activada com vapor de água***

Da aplicação da equação de três parâmetros, tabela 3.23, e centrando-nos no factor  $\beta_R$  observam-se valores semelhantes para o PNF, PC e PCF, assumindo o fenol um valor bastante mais baixo. Esta semelhança foi já observada nas amostras anteriores, em especial na activação física, assim como o valor inferior característico do fenol. Este comportamento volta a concordar com a variação do expoente  $n_F$ . Mais uma vez, parece sair reforçada a ideia de que  $\beta_R$  pode ser entendido como uma medida da força de interacção adsorvato-adsorvente [210]. Assim, para esta amostra com desempenho similar ao das obtidas por activação com dióxido de carbono e superior ao das amostras activadas quimicamente, o factor de heterogeneidade  $\beta_R$  volta a tomar valores mais elevados.

Ainda em relação às outras variáveis calculadas pela equação de Redlich-Peterson, constata-se um andamento semelhante entre  $a_R$  e  $K_L$ , embora com valores diferentes. Por outro lado, desaparece a conformidade entre  $K_R$  e as capacidades  $n_{mL}$ ,  $n_{mDRK}$  verificada no caso das amostras activadas com ácido fosfórico.

A aplicação da equação de Redlich-Peterson a esta amostra levou à obtenção de um baixo desvio quadrado, tal como na amostra C8.750-48.

**Tabela 3.23** – Parâmetros obtidos pela aplicação da equação de Redlich-Peterson à isotérmica de adsorção em fase líquida da amostra activada com vapor de água ( $(K_R)$ ,  $(a_R)$  e factor de heterogeneidade ( $\beta_R$ )).

Sistema	$K_R$ /dm <sup>3</sup> $\beta_R$ mol <sup>-<math>\beta_R</math></sup>	Redlich - Peterson $a_R \times 10^{-3}$ /dm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	$\beta_R$	$\sum (x - \bar{x})^2$
<b>p-nitrofenol</b> C8.750/H2O/30	83	26.8	0.92	0.01
<b>p-clorofenol</b> C8.750/H2O/30	112	31.8	0.88	0.03
<b>fenol</b> C8.750/H2O/30	46	4.6	0.71	0.02
<b>p-cresol</b> C8.750/H2O/30	249	75.4	0.91	0.01

### 3.9.5 - Isotérmicas teóricas e experimentais, um exemplo para adsorção de *p*-cresol em carvões activados

Na figura 3.48 apresentam-se as isotérmicas calculadas com base nos valores apresentados nas tabelas 3.18 a 3.23, obtidos por aplicação das equações de dois parâmetros, Langmuir, Freundlich, McKay e DRK, e três parâmetros Redlich-Peterson, aos valores experimentais para o caso da adsorção do *p*-cresol, numa amostra activada fisicamente (C8.750-48), quimicamente (C2/H3PO4/2) e com vapor de água (C8.750/H2O/30).

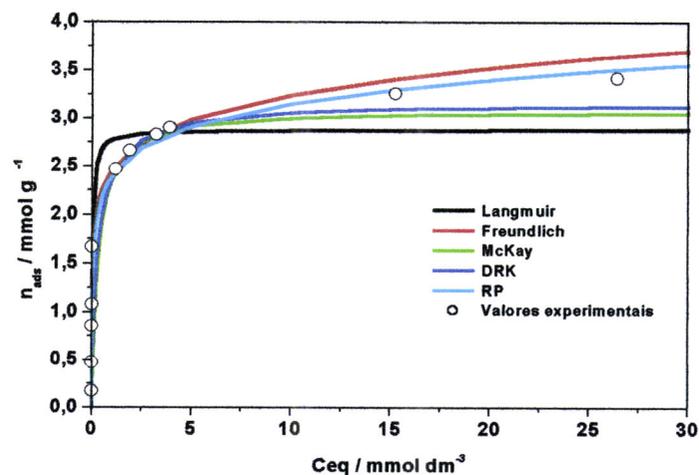
Uma primeira observação da figura 3.48 a), b) e c), mostra claramente um ajuste bastante diferenciado para os vários modelos. O exame das isotérmicas obtidas por aplicação das equações de dois parâmetros mostra três comportamentos distintos:

- i) um primeiro, no caso da equação de Langmuir em que o ajuste é bastante pobre essencialmente para altas concentrações, mas também por vezes para concentrações inferiores (amostra C8.750-48 e C8.750/H2O/30), materializando-se no primeiro troço por excesso e no segundo por defeito;
- ii) a aplicação das equações de McKay e DRK, em que o ajuste é bastante razoável na gama de menor concentração (embora incorrecto para altas concentrações, pecando por defeito);
- iii) um terceiro, aquando da utilização da equação de Freundlich em que o ajuste tende a ser mais uniforme ao longo de toda a gama de concentrações estudada, com alguns desvios para diminutas e elevadas concentrações, e ajuste muito bom no troço de concentração intermédia correspondendo à curvatura da isotérmica. Uma referência para o facto da concordância entre a isotérmica calculada e os valores experimentais, poder ser melhorada quando a isotérmica calculada tem por base os parâmetros obtidos por ajuste aos valores experimentais de maior concentração de equilíbrio.

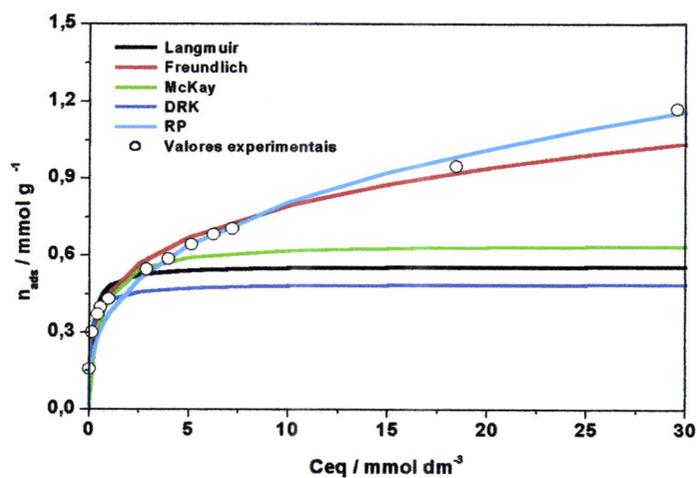
Uma nota para a comparação dos resultados obtidos com as equações de Langmuir e de McKay, em que se observa um melhor ajuste aos valores experimentais por parte da segunda equação. O acordo entre pontos experimentais e pontos calculados prolonga-se para  $C_{eq}$  superiores, como consequência da eliminação dos desvios para maiores  $n_{ads}$  que se observam normalmente com a equação de Langmuir para  $C_{eq}$  no início da curvatura da isotérmica. No entanto, nesta discussão convém recordar que a equação de McKay, não é mais nem menos do que uma derivação da formulação de Langmuir [220].

Quando se aplica o modelo de Redlich-Peterson, o ajuste de uma forma global melhora e surge provavelmente, com raras excepções, o melhor modelo a aplicar à adsorção em fase líquida de PCF, PNF, F e PC, em carvões activados a partir de desperdícios de cortiça.

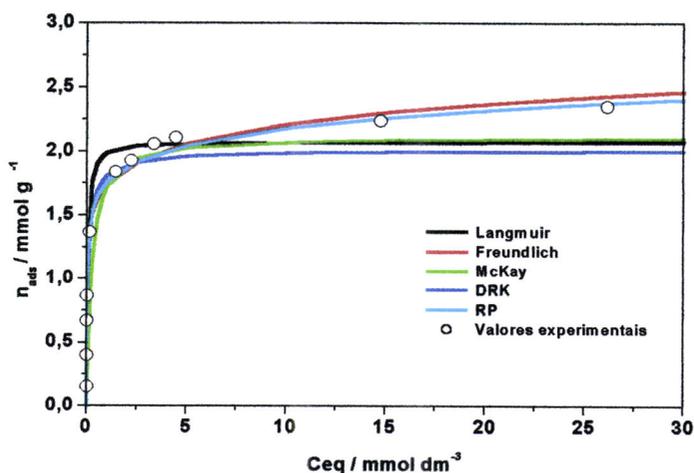
Os resultados obtidos neste trabalho confirmam o que é avançado por outros autores [210,220] , um melhor ajuste para a equação de Freundlich quanto às equações de dois parâmetros e uma melhor correlação ainda no caso da equação de Redlich-Peterson. Este comportamento reflecte o facto da equação de Redlich-Peterson envolver três parâmetros, e a qualidade com que reflecte a heterogeneidade da superfície do adsorvente, mediante a introdução de um parâmetro  $\beta_R$ .



a)



b)



c)

**Figura 3.48** – Isotérmicas experimentais e calculadas com as equações de Langmuir, Freundlich, DRK, McKay, e Redlich-Peterson na adsorção de PC em C8.750-48, C2/H3PO4/2 e C8.750/H2O/30, respectivamente, **a)**, **b)** e **c)**.

### **Algumas inter-relações entre as equações de Langmuir, Freundlich, McKay e Redlich-Peterson aplicadas à adsorção em fase líquida de compostos fenólicos**

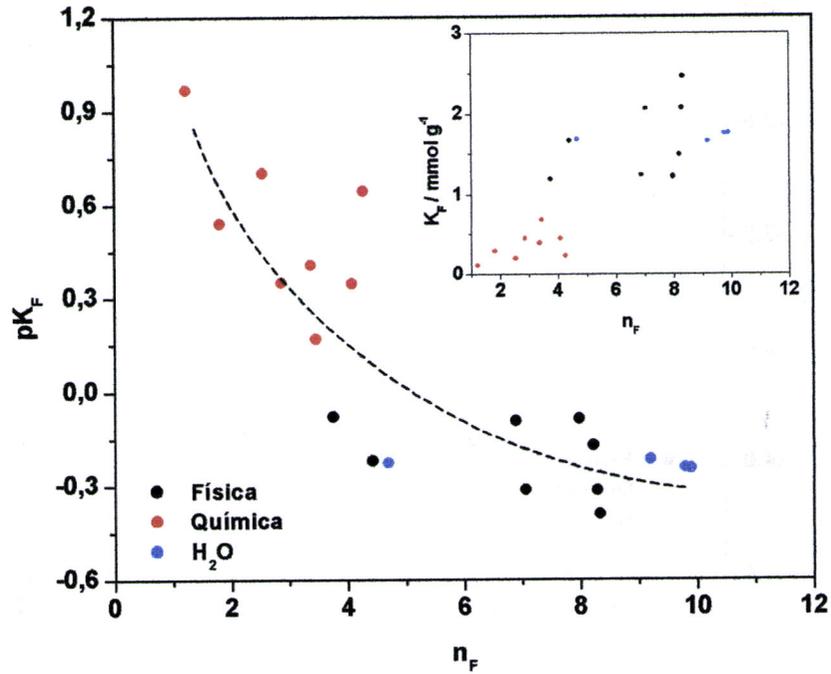
No sentido de uma melhor percepção de algumas interpretações feitas nos pontos anteriores, representam-se na figura 3.49 as constantes de Langmuir, Freundlich, McKay e o factor de heterogeneidade em função do expoente de Freundlich. As constantes  $K_F$ ,  $K_L$  e  $K_{MK}$  são apresentadas na forma  $pK_F$ ,  $pK_L$  e  $pK_{MK}$  ( $pX = -\log X$ ).

Com as representações de  $pK_F$ ,  $pK_L$ ,  $pK_{MK}$  e  $\beta_R$  em função de  $n_F$  fica evidente o comportamento diferente das amostras activadas com ácido fosfórico, assim como uma maior semelhança entre as amostras activadas com dióxido de carbono e a activada com vapor de água. Simultaneamente, da figura 3.49 a), b) e c) ressalta o comportamento similar das constantes  $K_F$ ,  $K_L$  e  $K_{MK}$ . Esse comportamento parece poder dividir-se em três zonas correspondentes aos diferentes tipos de activação. Uma primeira (activação com ácido fosfórico) compreende uma gama de valores mais baixos para  $n_F$  e para as diferentes constantes (i.e. valores mais elevados na notação  $pX$ ). A segunda envolve maioritariamente as amostras activadas com dióxido de carbono e uma gama de valores intermédios para os diferentes parâmetros. Uma terceira menos evidente, é constituída pela amostra activada com vapor de água, resultado dos valores mais elevados de  $n_F$  e por vezes de algumas das restantes constantes. Também na figura 3.49 se percebe uma distribuição de valores mais larga de  $K_L$  e  $K_{MK}$  à medida que se avança em  $n_F$ , coincidente com as amostras activadas quimicamente e com vapor de água.

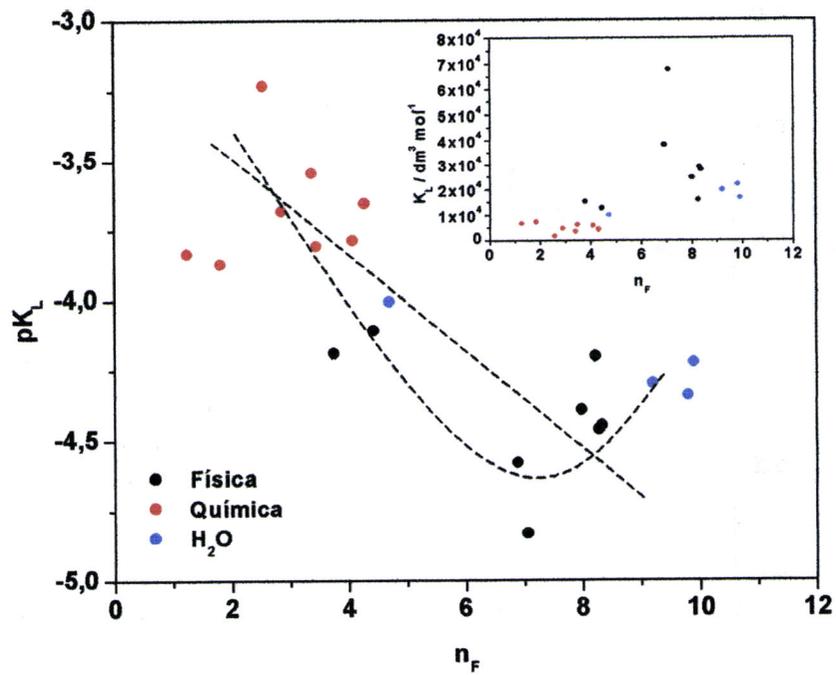
Por fim, é clara a relação directa entre o factor  $\beta_R$  e o expoente  $n_F$  (figura 3.49 d)), correspondendo às amostras produzidas por activação química os valores inferiores de  $\beta_R$  e de  $n_F$ .

Estas relações parecem ser coerentes com as isotérmicas experimentais:

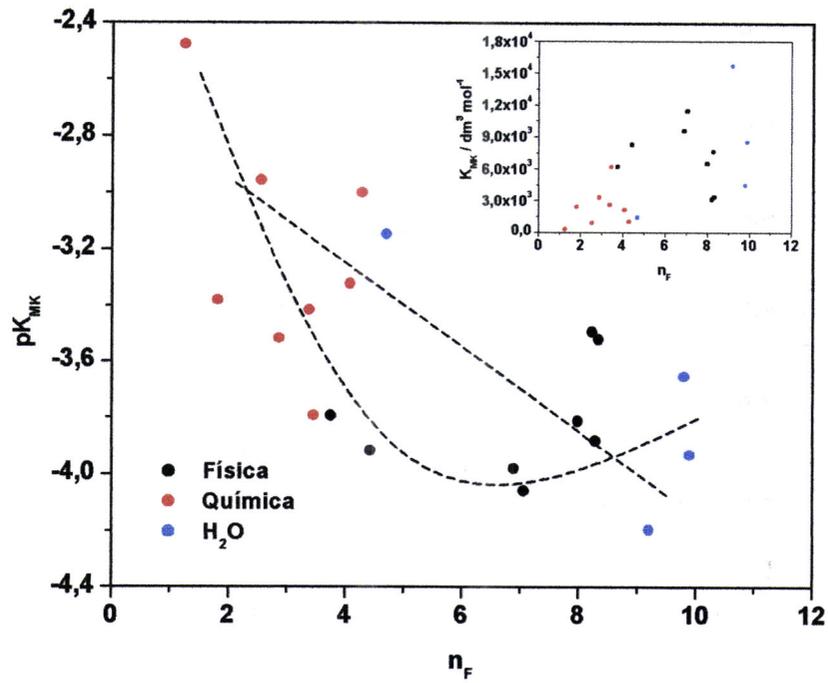
- o baixo valor de  $n_F$  para as amostras activadas quimicamente denotam uma adsorção inferior a baixas concentrações e superior para a concentrações elevadas;
- os valores mais elevados de  $n_F$  obtidos nas amostras activadas com  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  (com a excepção da adsorção do fenol), indicam uma adsorção bastante mais regular ao longo de toda a gama de  $C_{\text{eq}}$  estudada, sendo tanto maior quanto maior o valor de  $K_F$ ;
- com excepção da adsorção do fenol nas amostras activadas com  $\text{CO}_2$  o incremento do expoente  $n_F$  é normalmente acompanhado pela subida da constante  $K_L$ , sendo isto sinónimo de uma maior adsorvidade do composto fenólico;
- claramente surgem valores elevados de  $\beta_R$  entre 0.8 e 0.9 para amostras com maior capacidade de adsorção, em que a força da interacção adsorvato-adsorvente é superior;
- avançando um pouco mais, parece ser possível ver nestes resultados a influência de várias das características estruturais previamente determinadas com a adsorção de azoto, entre elas a largura de poro;
- comparando amostras idênticas (as activadas quimicamente ou as activadas fisicamente), parece poder estabelecer-se uma associação entre capacidades de adsorção superiores e uma largura de poro inferior.



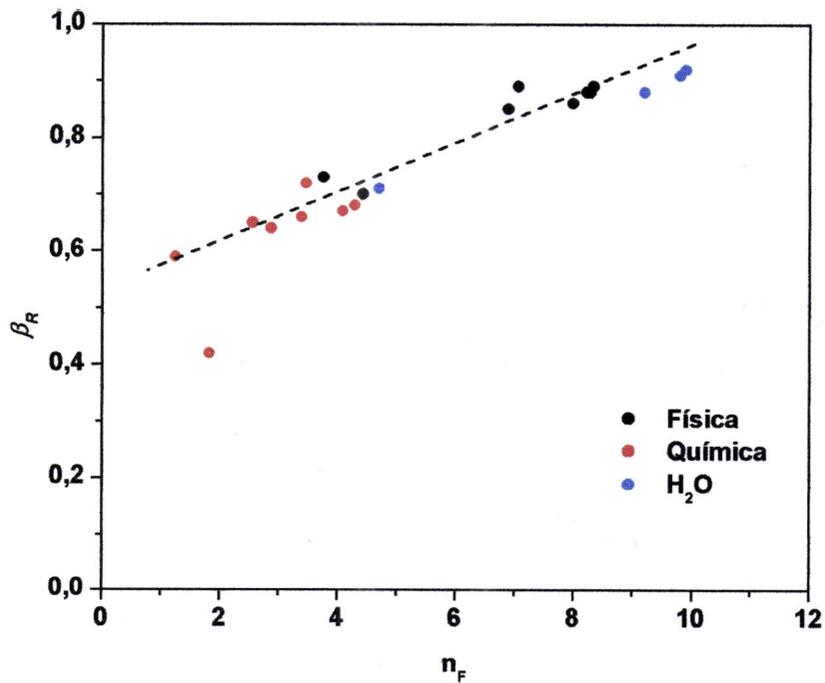
a)



b)



c)



d)

**Figura 3.49** – Algumas relações entre parâmetros calculados com as equações de Langmuir, McKay, Freundlich e Redlich-Peterson para as amostras submetidas a adsorção de PCF, PNF, F e PC em fase líquida.

### 3.9.6 - Estudos cinéticos da adsorção de compostos fenólicos

A velocidade a que se processa a adsorção e a sua evolução em termos temporais é um factor importante neste tipo de ensaios em fase líquida. Seguindo esta linha, estudou-se a evolução da variação da concentração do composto fenólico ao longo do processo de adsorção numa amostra representativa de cada grupo dos analisados na adsorção em fase líquida, sem qualquer pretensão de aplicar e tentar explicar os resultados do ponto de vista de modelos cinéticos, uma vez que esse não era o objectivo do trabalho, mas somente, tentar definir qual o período temporal médio para se estabelecer o equilíbrio.

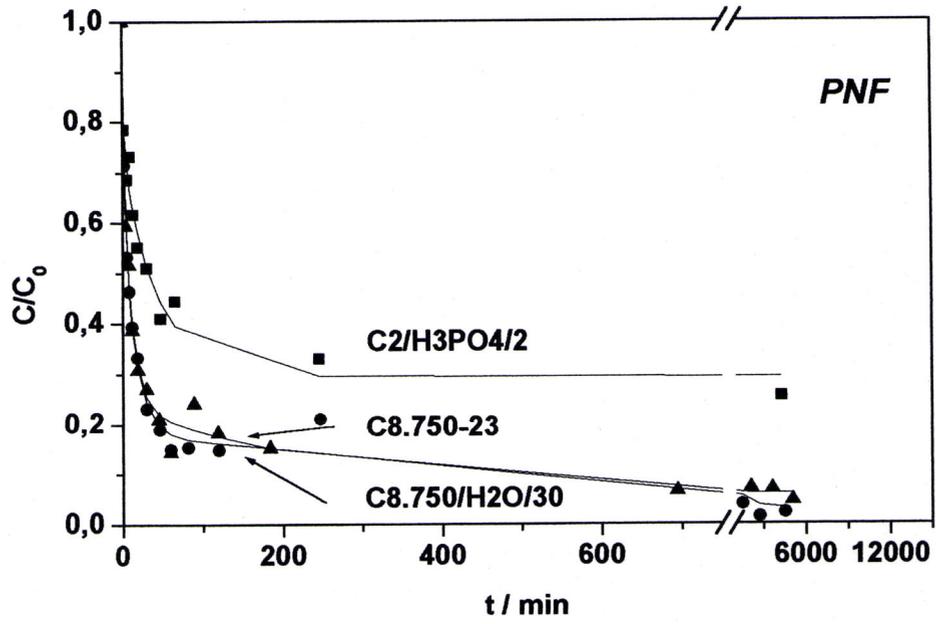
As amostras escolhidas foram C8.750-23, C2/H3PO4/2 e C8.750/H2O/30, representativas da activação física, química e com vapor de água, respectivamente. As soluções iniciais apresentavam valores em torno de 0.002, 0.006, 0.007 e 0.013 mol dm<sup>-3</sup>, respectivamente para *p*-nitrofenol, fenol, *p*-cresol e *p*-clorofenol. Os resultados que se apresentam nas figuras 3.50 a), b), c) e d), estão agrupados por composto fenólico, permitindo comparar a resposta das diferentes amostras.

Nessas figuras percebe-se que, independentemente da amostra e do composto fenólico, ao fim de cerca de 10h (600min) podemos considerar a adsorção praticamente estabilizada. Este facto surge claramente no caso da amostra C2/H3PO4/2 como se conclui do patamar que cedo se começa a definir, enquanto no caso das amostras C8.750/H2O/30 e C8.750-23 e quando em presença do fenol, *p*-cresol e *p*-nitrofenol esse patamar só fica melhor definido para tempos ligeiramente superiores. Tentando ir um pouco mais além com os resultados de que dispomos é claramente visível que tanto no caso do fenol como do *p*-cresol e do *p*-clorofenol, trabalhámos em condições de concentração inicial e quantidade de amostra, que conduziram a uma concentração de equilíbrio bastante mais elevada do que no caso do *p*-nitrofenol, o que se traduziu nos valores mínimos de concentração de

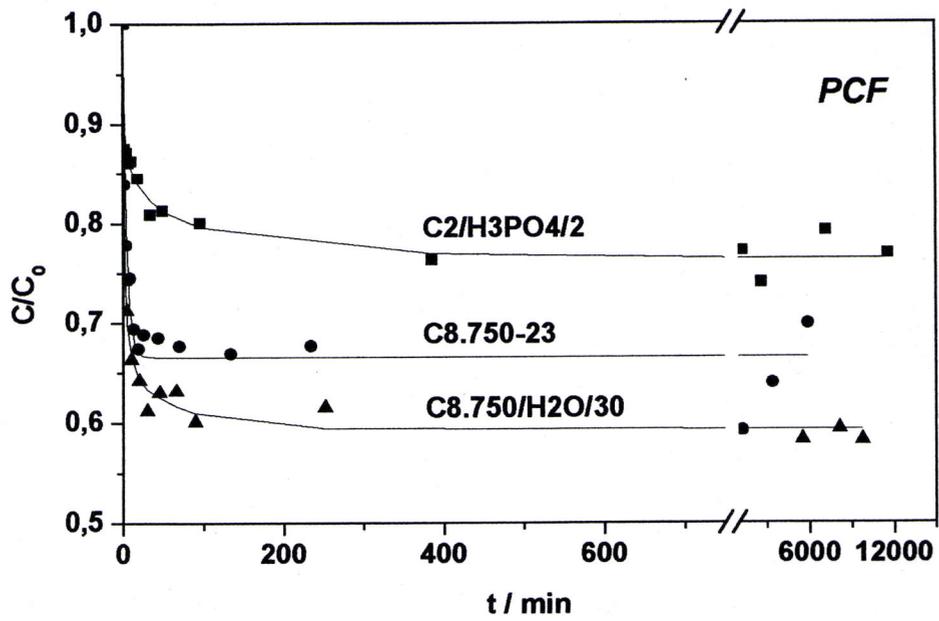
equilíbrio próximos de zero para o PNF e maiores que  $0.5C/C_0$  para os restantes adsorvatos.

Simultaneamente, a ordenação das amostras nas figuras anteriores é concordante com a capacidade de adsorção atrás observada e com o escalonamento das isotérmicas de adsorção apresentadas previamente, surgindo sempre no topo a amostra C2/H3PO4/2, seguindo-se a C8.750-23 e depois C8.750/H2O/30, exceptuando-se o caso do PNF em que, devido às condições do ensaio a concentração de equilíbrio das últimas duas amostras foi bastante menor e semelhante entre si.

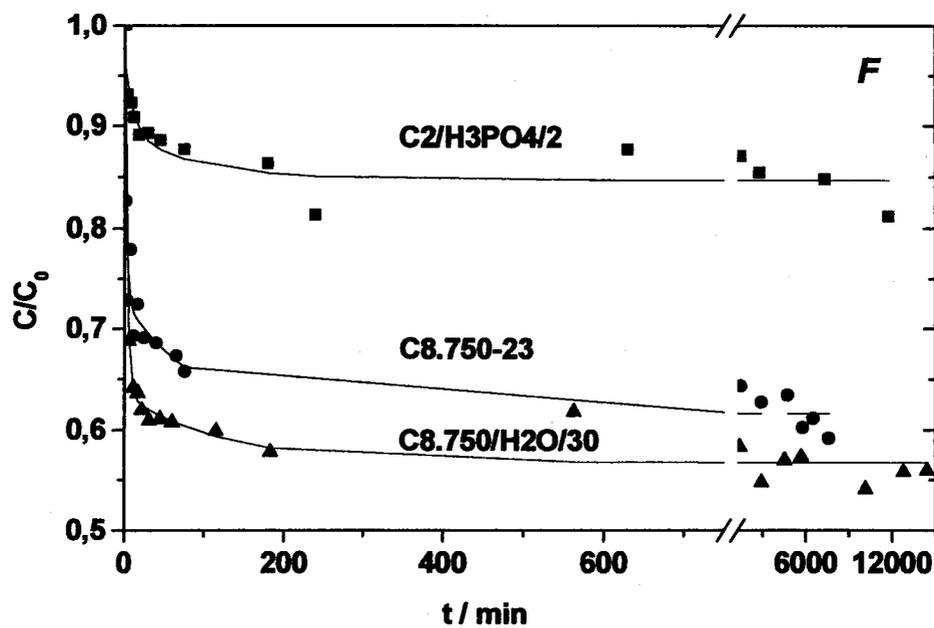
Estes resultados confirmam o que muitos autores constataram em trabalhos afins, que o processo de adsorção de compostos fenólicos em fase líquida pode ser considerado em equilíbrio ao fim de um período médio de alguns dias [176,210,216,220]. Por razões de segurança, muitos autores utilizam um tempo de ensaio que ronda normalmente 1 semana [34,193,282], podendo no entanto chegar a 15 dias ou mais [221].



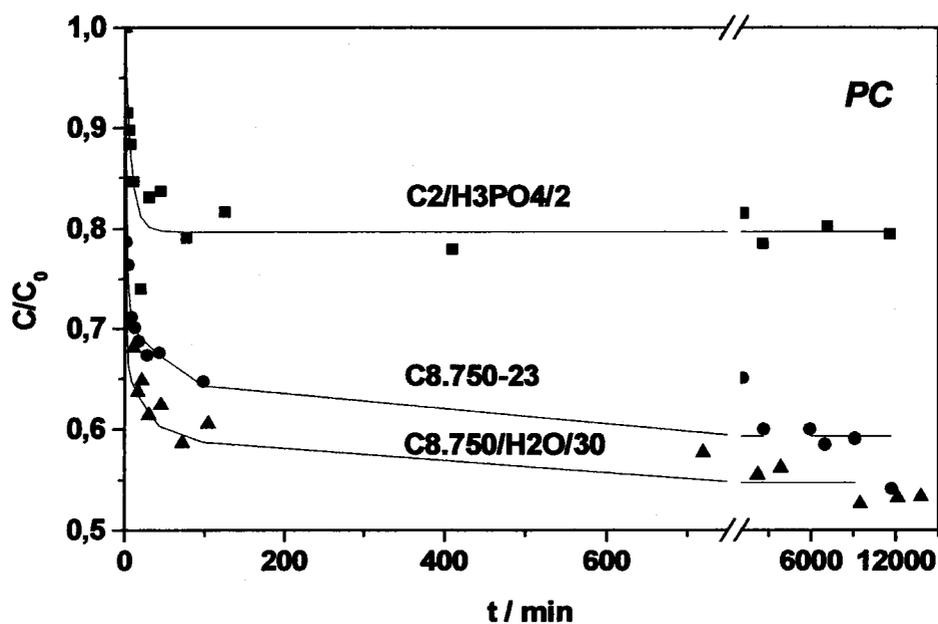
a)



b)



c)



d)

Figura 3.50 – Variação normalizada da concentração de *p*-nitrofenol, *p*-clorofenol, fenol e *p*-cresol, respectivamente, a), b), c) e d), em função do tempo de contacto com as amostras C2/H3PO4/2, C8.750/H2O/30 e C8.750-23 em fase líquida.

### 3.9.7 - Reutilização

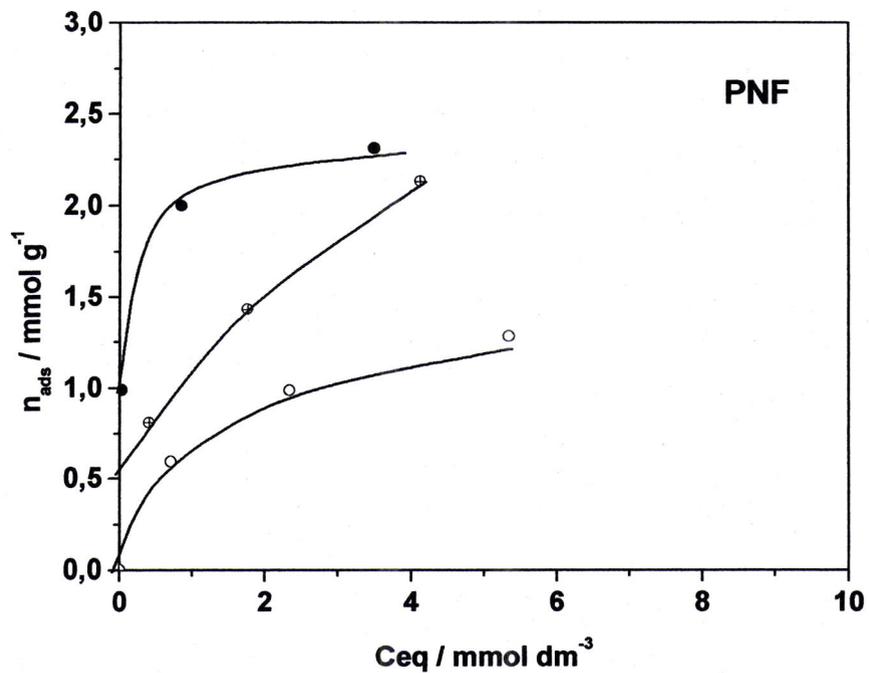
#### 3.9.7.1 – Reutilização em fase líquida de amostras representativas das activações física, química e com vapor de água

Um dos parâmetros mais importantes quando da utilização de carvões na adsorção em fase líquida é não só a capacidade de adsorção do carvão relativamente a um determinado poluente, mas também a possibilidade de reutilização desse carvão. É essencial que a capacidade de adsorção do carvão não diminua drasticamente quando se utiliza o carvão uma segunda vez, o que em termos simples implica a desadsorção do contaminador.

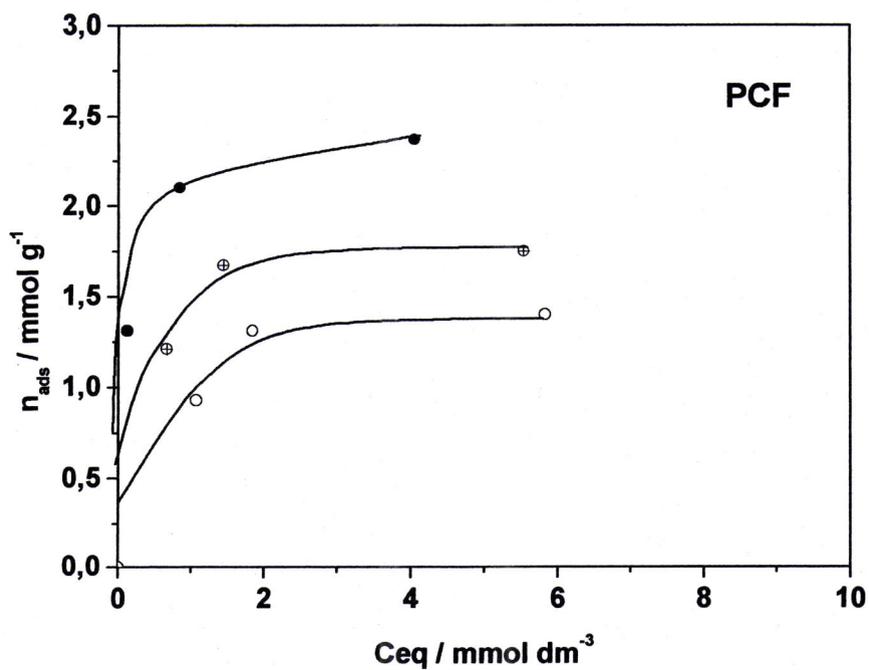
No sentido de alvitrar as potencialidades de reaproveitamento dos carvões preparados no laboratório efectuou-se a adsorção e desadsorção, seguida de readsorção dos compostos fenólicos por duas vezes em amostras tipo das preparadas no nosso laboratório. Os resultados obtidos com uma amostra activada fisicamente com dióxido de carbono são apresentados na figura 3.51.

Analisando a capacidade de adsorção da amostra activada fisicamente na cadeia de processos de adsorção e readsorção, percebe-se um comportamento similar para os diferentes compostos fenólicos. Considerando as três concentrações de equilíbrio e respectivas quantidades adsorvidas, apurou-se uma diminuição das quantidades adsorvidas em torno de 20% e de 40%, relativamente aos valores iniciais, na 1ª e 2ª readsorção, respectivamente. Um pouco mais de atenção permite destacar pela positiva o comportamento do fenol na primeira readsorção, e no computo geral o *p*-clorofenol que alcança o melhor resultado.

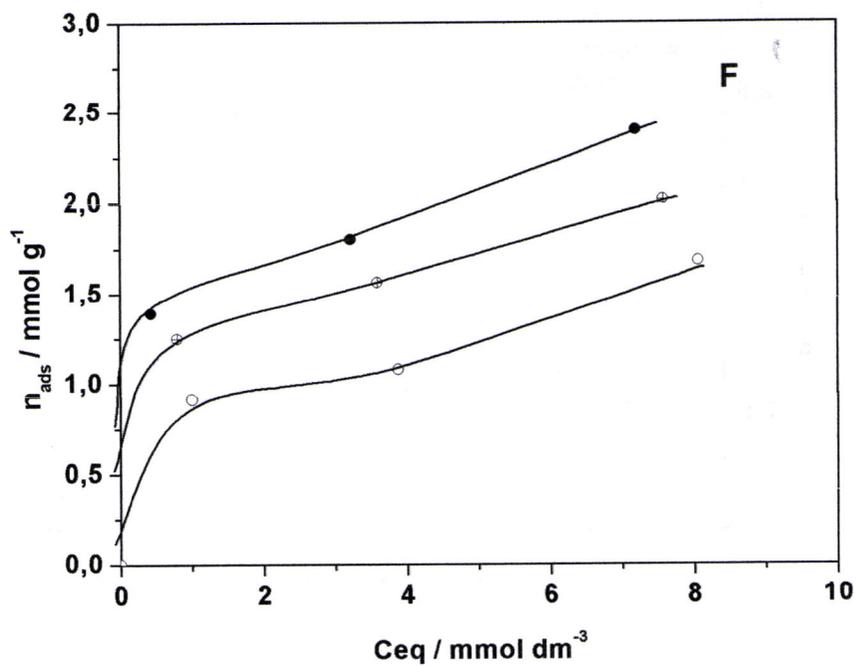
Resta ainda uma nota especial para o andamento das duas concentrações de equilíbrio superiores, em que é claramente visível pela disposição dos pares de valores  $n_{ads}$  e  $C_{eq}$ , a tendência de alinhamento dos pontos experimentais com o ponto limite correspondente à exaustão do carvão, e conseqüentemente, uma quantidade adsorvida nula e uma concentração de equilíbrio idêntica à concentração inicial da solução do composto fenólico. A título de exemplo, apresentamos os casos do fenol e do *p*-clorofenol na figura 3.52.



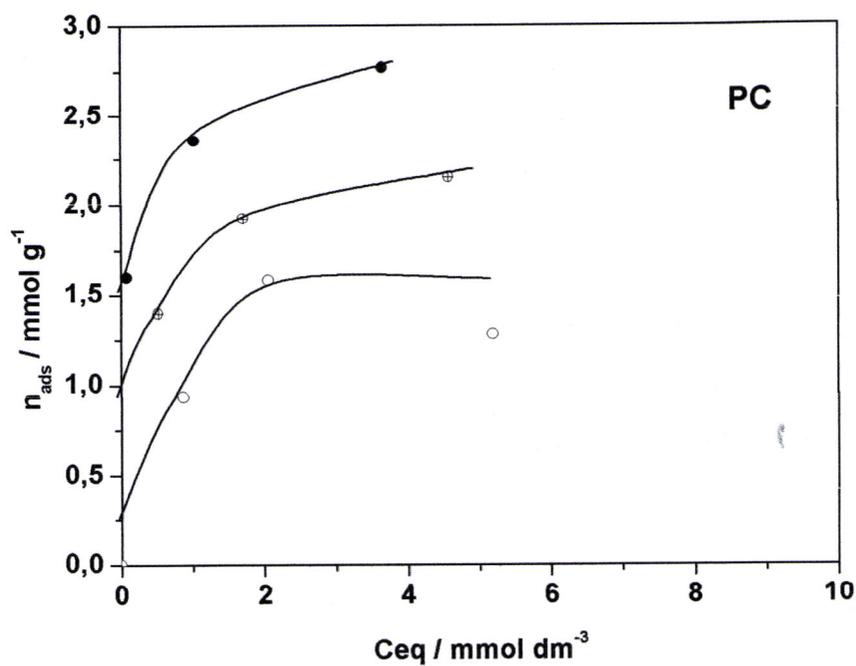
a)



b)

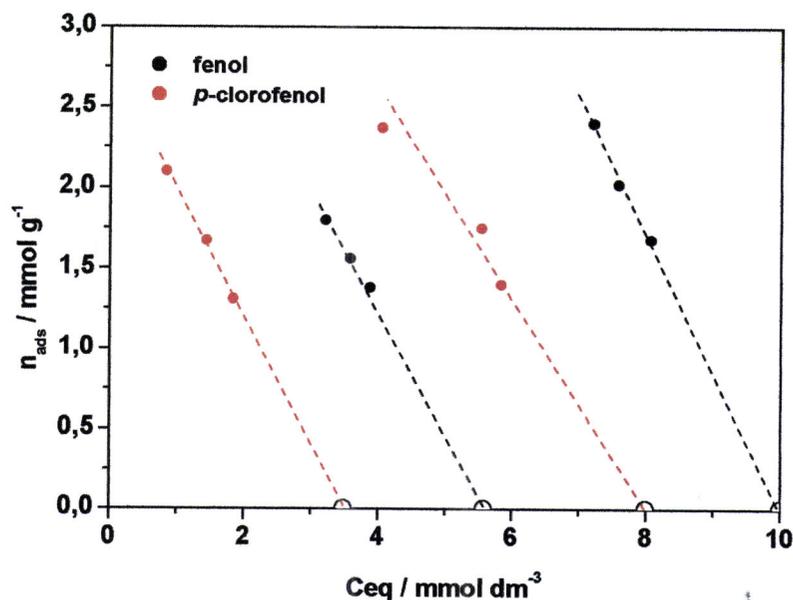


c)



d)

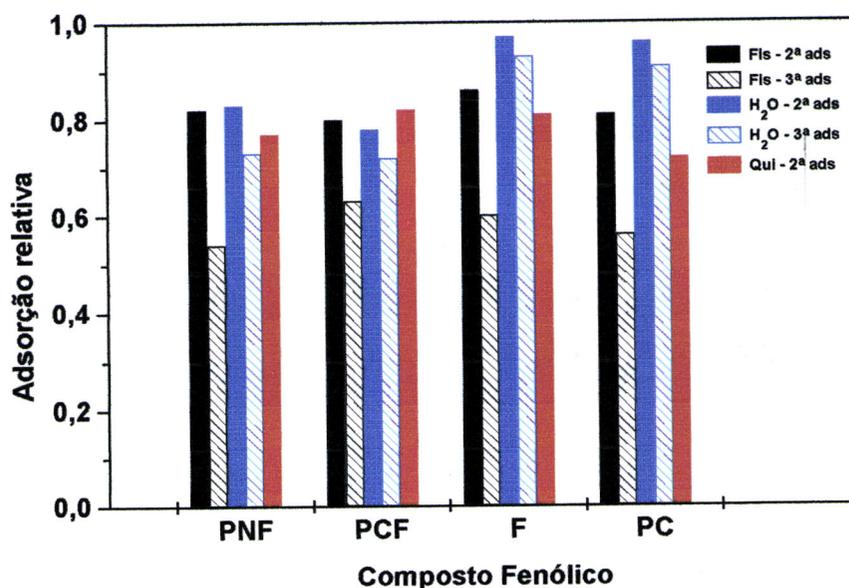
**Figura 3.51** – Isotérmicas de adsorção experimentais e duas readsorções de PNF, PCF, F e PC respectivamente, a), b), c) e d), na amostra ativada fisicamente (●=1ª adsorção, ⊕=1ª readsorção, ○=2ª readsorção).



**Figura 3.52** – Representação do alinhamento dos pontos de equilíbrio na adsorção e readsorção de PCF e F na amostra activada fisicamente, com os valores de concentração inicial das respectivas soluções.

Na figura 3.53 o comportamento das amostras activadas com vapor de água e com ácido fosfórico é comparado com o da amostra activada fisicamente (designadas abreviadamente por H<sub>2</sub>O, Qui e Fis respectivamente).

No caso da amostra activada com vapor de água, a capacidade de adsorção para a segunda adsorção (1<sup>a</sup> readsorção) permanece bastante elevada no caso do fenol e do *p*-cresol, diminuindo bastante no caso do *p*-nitrofenol e *p*-clorofenol, o que provavelmente aponta para uma interacção mais forte adsorvato-adsorvente que, conseqüentemente, justificará a diminuição das quantidades adsorvidas. Após a terceira adsorção as quantidades adsorvidas dos diferentes compostos fenólicos mantêm-se muito satisfatórias, em especial quando comparados com a amostra activada fisicamente. Mais uma vez, é com o F e PC que se alcançam os melhores resultados.



**Figura 3.53** – Representação da capacidade de adsorção relativa após a 1ª e 2ª readsorção, indexada à primeira quantidade adsorvida, nas amostras activadas com CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> para os quatro compostos *p*-nitrofenol, *p*-clorofenol, fenol e *p*-cresol.

A amostra activada com ácido fosfórico, é aquela em que a diminuição da capacidade de adsorção se nota de forma mais clara aquando da primeira readsorção. A excepção surge com o PCF, em que consegue valores similares às restantes amostras. Para esta amostra não são discutidos os resultados da terceira adsorção uma vez que esses ensaios foram inconclusivos.

A análise global dos resultados dá-nos respostas muito interessantes dos nossos adsorventes aos quatro adsorptivos estudados, em especial se levarmos em linha de conta que a remoção foi feita única e exclusivamente mediante a imersão em água do carvão após adsorção dos diferentes compostos. Esse interesse surge reforçado ao verificar que nalguns trabalhos similares surgem capacidades de regeneração ainda mais baixas quando se utilizam técnicas a priori mais adequadas [227,232,290]. Neste âmbito, é particularmente notável o comportamento em relação ao F e ao PC da amostra activada com vapor de água.

No entanto, para manter capacidades de adsorção superiores será necessário recorrer a processos de remoção mais eficientes, a título de exemplo: regeneração térmica, tratamento com agentes químicos, extracção com solventes adequados, desorção térmica com água líquida em condições subcrítica, controle do balanço de ionização ácido-base, regeneração com CO<sub>2</sub> supercrítico, ou combinações de alguns deles, entre outros métodos [225,291]. Na literatura são frequentemente relatadas duas situações, uma primeira em que as capacidades de regeneração são muito elevadas nos primeiros ciclos de utilização–regeneração [225,234], e uma segunda em que após uma diminuição no(s) primeiro(s) ciclo(s), surge uma certa constância nas sucessivas utilizações [237,290,292].

Em suma, estes resultados terão que ser sempre interpretados à luz do método de regeneração utilizado, características do adsorvato e do adsorvente, e conseqüentemente o conhecimento das fracções correspondentes à adsorção física e adsorção química, assim como a alteração dessas fracções ao longo do processo de regeneração. Informações de que não dispomos neste trabalho.

#### **3.9.7.2 - Análise por espectroscopia de infravermelho das amostras utilizadas na readsorção de compostos fenólicos**

No sentido de tentar atestar os resultados apresentados atrás, efectuou-se a análise por infravermelho dos três adsorventes utilizados, após as lavagens subsequentes à segunda readsorção no sentido de avaliar qualitativamente o estado das amostras antes de uma eventual quarta adsorção, mediante a identificação de grupos característicos dos adsorvativos usados.

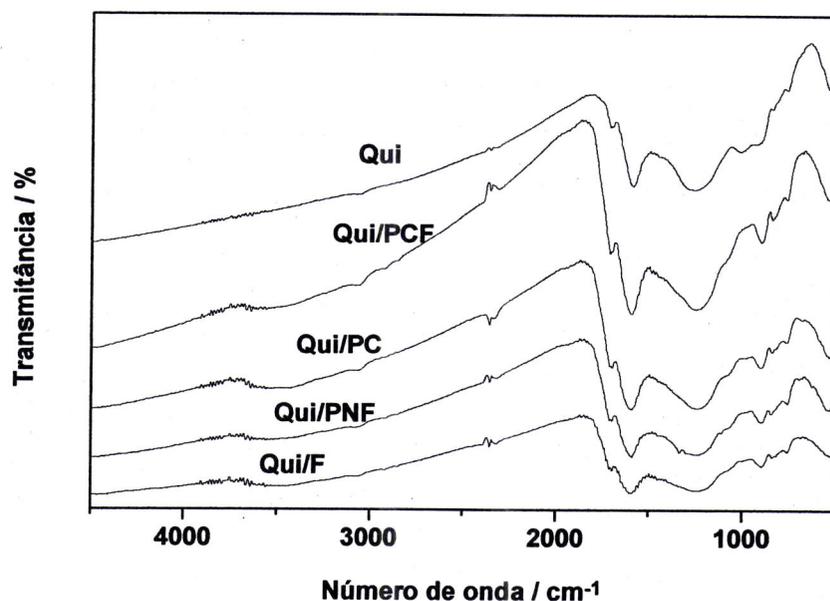
As figuras 3.54 e 3.55 mostram espectros em tudo idênticos aos do carvão original. A sua análise, levando em linha de conta os espectros característicos dos compostos fenólicos obtidos na bibliografia [293-295], revela um traçado aparentemente pouco marcado pela presença destes.

Na figura 3.54, carvão activado quimicamente pós-adsorção, sobressai o facto das bandas em torno de 1700, 1590 e 1240 $\text{cm}^{-1}$  manterem (caso de PC) ou diminuírem de intensidade relativa (caso de PNF e F), comparativamente às mesmas bandas presentes no carvão original activado com ácido fosfórico. Este último facto só não se verifica na amostra em que ocorreu adsorção de PCF, na qual é observável um aumento dessas intensidades. De realçar o surgimento de um nova banda nas amostras pós-adsorção, próximo de 896 $\text{cm}^{-1}$ , e ainda de uma sobre-elevação da zona em torno de 3400 $\text{cm}^{-1}$ , o que claramente não se verifica na amostra original, e que eventualmente poderá ser consequência da presença dos compostos fenólicos nestas amostras. Nestas amostras não é observável a banda em torno de 995 $\text{cm}^{-1}$  presente na amostra inicial.

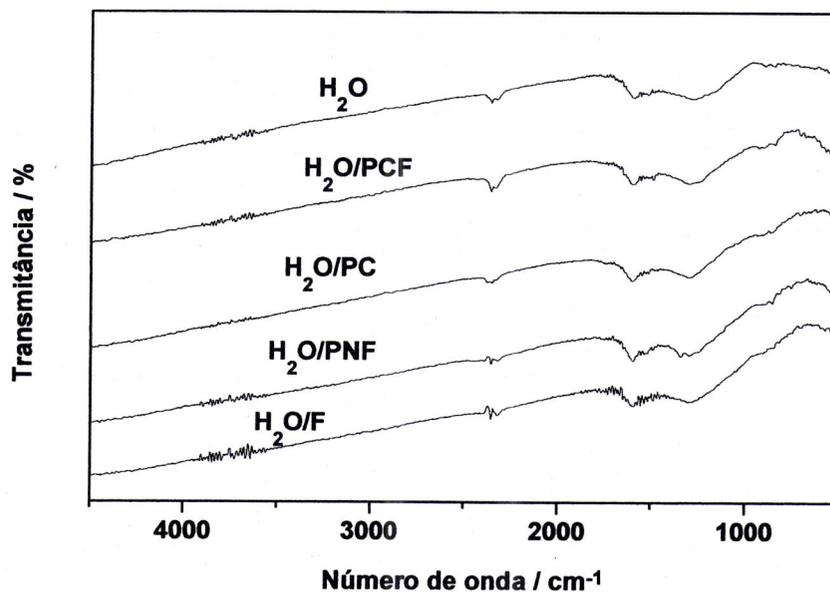
Relativamente ao carvão activado com vapor de água, verifica-se na figura 3.55 uma sobreposição quase que perfeita entre os espectros das amostras pós-adsorção e o da carvão inicial. Aparentemente surgem pequenas diferenças na gama de número de onda compreendida entre 500 e 1000 $\text{cm}^{-1}$ , com a intensificação de um conjunto de pequenas bandas de baixa intensidade.

Os espectros relacionados com amostra activada fisicamente não são apresentados pois as diferenças não são representativas.

Em jeito de pequena conclusão podemos afirmar que da análise por infravermelho destas amostras não parecem surgir alterações significativas ao nível da estrutura química das amostras pós-adsorção, uma vez que após a remoção dos vários compostos fenólicos por lavagem com água destilada, não restam marcas significativas desses compostos, com uma pequena excepção para a amostra activada quimicamente. Deste forma, tudo indica que a diminuição da capacidade de adsorção, não resulta de uma significativa retenção dos referidos compostos após a lavagem dos carvões.



**Figura 3.54** – Espectros de infravermelho para uma série de amostras pós-adsorção de compostos fenólicos submetidas a lavagem, resultantes de um carvão activado com ácido fosfórico.



**Figura 3.55** – Espectros de infravermelho para uma série de amostras pós-adsorção de compostos fenólicos submetidas a lavagem, resultantes de um carvão activado com vapor de água.

### 3.10 - Materiais compósitos

O domínio dos materiais compósitos revela-se um dos mais interessantes na actualidade, essencialmente devido à abertura de novos campos de aplicação, resultantes da forma rígida que estes apresentam em termos de produto final, assim como à possibilidade da sua moldagem na procura de resposta a problemas concretos. Como referido na introdução, um dos grandes desafios neste domínio passa muitas vezes por tentar manter as propriedades do carvão activado previamente preparado, surgindo a resina apenas como simples aglomerante (aquilo que tentamos neste trabalho), noutras situações empreende-se a modificação das propriedades desse carvão com o auxílio da resina e outros, e por fim, no outro extremo temos a utilização da resina como material principal para o desenvolvimento da estrutura porosa.

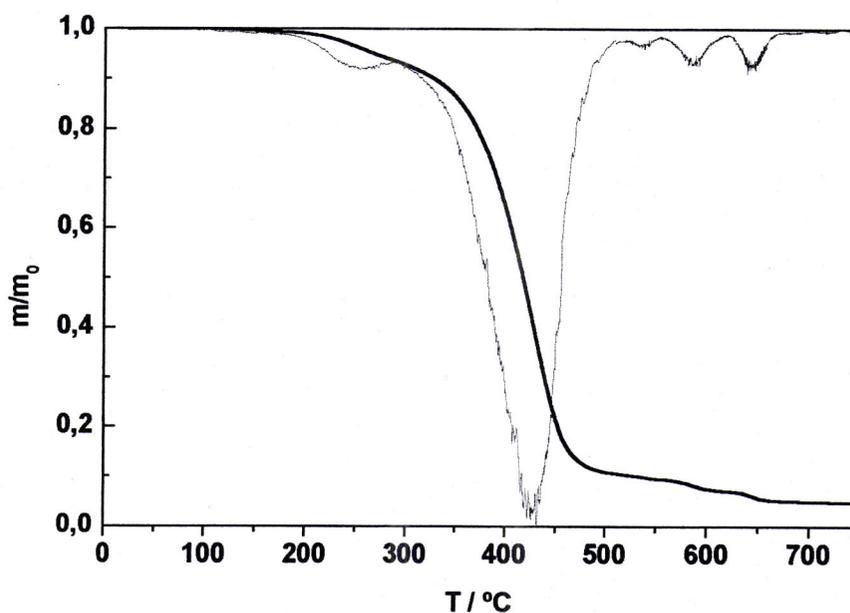
Na preparação dos compósitos utilizou-se a resina NARPRINT 792 de tipo fenólico fornecida pela empresa NARES, tendo o seu comportamento sido testado em vários ensaios preliminares com diferentes carvões e comparativamente a outras resinas existentes no nosso laboratório, revelou ser aquela que apresentava melhor desempenho. Ao longo deste ponto é necessário ter presente que a utilização da resina neste estudo preliminar visa apenas aglomerar ou juntar as partículas do carvão previamente produzido, deixando-se para mais tarde um estudo pormenorizado que incluirá aspectos como a carbonização, activação e respectivas condições.

#### 3.10.1 – Análise termogravimétrica da resina NARPRINT 792

Na figura 3.56 é possível visualizar a degradação térmica da resina utilizada como aglomerante, iniciando-se a perda de massa em torno de 175°C, aumentando essa redução de massa nas gamas entre 210 a 250°C, e 300 a 340°C, seguindo-se uma queda abrupta de 0.85 para 0.2 da massa inicial, no intervalo entre 350 e 450°C, ocorrendo a partir desta uma diminuição gradual e lenta até 750°C. Uma análise mais pormenorizada mostra valores de perda de massa em torno de 0.2, 0.06 e 0.05 da massa inicial, na proximidade das

temperaturas utilizadas na preparação de compósitos, respectivamente 450°C (**Q45**), 700°C (**C70**) e 750°C (**C75**)<sup>6</sup>.

Numa primeira fase testou-se a resina, **R**, (NARPRINT 792) nas condições dos compósitos que se pretendiam preparar, ou seja, taxa de aquecimento ( $2^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ ), temperatura máxima de aquecimento (450 e 750°C; **R450** e **R750**)<sup>7</sup> e tempo à temperatura máxima (30min) sob atmosfera inerte. Estes testes revelaram um material com pouca resistência física, contrastando com o bom comportamento da resina na forma original. Simultaneamente, **R450** e **R750** apresentaram uma capacidade de adsorção de azoto praticamente nula.



**Figura 3.56** – Análise termogravimétrica do aglomerante (— curva diferencial).

<sup>6</sup> **Q45** (de 450°C), **C70** (de 700°C) e **C75** (de 750°C).

<sup>7</sup> **R450** (de 450°C) e **R750** (de 750°C)

### **3.10.2 - Obtenção de materiais compósitos baseados em carvões activados**

Num teste preliminar fizeram-se dois ensaios utilizando um carvão comercial, Norit SX Plus (**NSXP**), com relação massa de carvão/massa de resina diferente, respectivamente 1 e 2 (NSXP-R1 e NSXP-R2). Com base nos resultados promissores obtidos com este carvão comercial, nomeadamente a boa resistência física ao manuseamento dos compósitos preparados na forma de pequenos “discos”, e uma pequena redução de volume, avançou-se para ensaios com dois carvões activados fisicamente no nosso laboratório, **C70** e **C75**.

Posteriormente, procedeu-se de forma similar mas recorrendo a um carvão activado quimicamente por impregnação com  $H_3PO_4$ , (**Q45**), utilizando diferentes razões mássicas, carvão/resina, R1, R2 e R4, respectivamente, igual a um, dois e quatro.

### **3.10.3 - Caracterização de materiais compósitos baseados em carvões activados**

Estes materiais foram submetidos a estudos de adsorção de azoto a 77K, análise elementar, microscopia electrónica e avaliação da sua resistência ao manuseamento.

Na tabela 3.24 surgem os valores de análise elementar dos materiais de partida para a preparação de compósitos. Uma nota para a quantidade nula de azoto presente na resina indicativo provavelmente da não reticulação da resina NARPRINT 792.

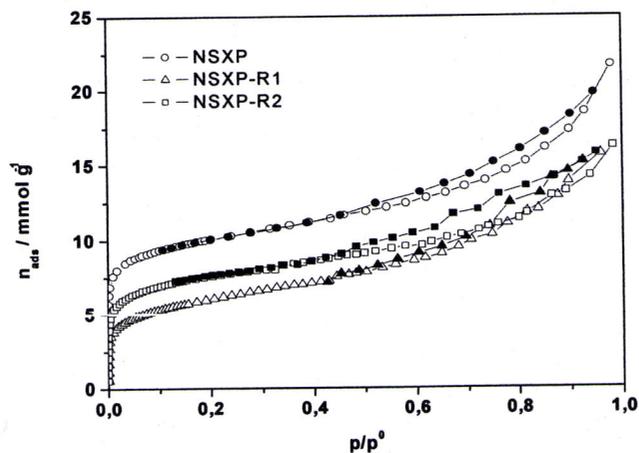
**Tabela 3.24** – Composição elementar de amostras envolvidas na preparação de compósitos.

<b>Amostra</b>	<b>N</b> /%	<b>C</b> /%	<b>H</b> /%	<b>O</b> /%	<b>Total</b> /%	<b>Cinzas</b> /%
R	0	75.8	8.9	13.3	98.0	(2.0)
NSXP	0.4	75.7	0.6	16.1	92.8	7.8
C70	1.2	60.5	1.5	21.4	84.6	(15.4)
C75	1.1	55.9	1.1	23.5	81.6	(18.4)
Q45	0.2	63.6	2.3	22.9	89.0	(11.0)

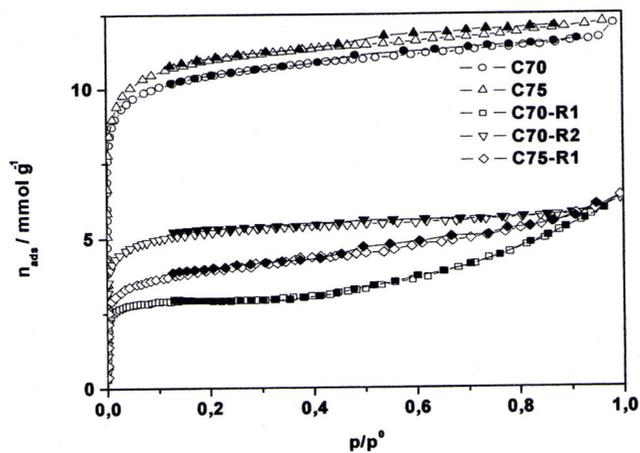
Nas figuras 3.57, 3.58 e 3.59 apresentam-se as isotérmicas e respectivas representações  $\alpha_s$  e DR, agrupadas em três conjuntos, o primeiro composto pelos resultados obtidos com o carvão Norit SX Plus, o segundo com as amostras activadas fisicamente e um terceiro envolvendo a amostra activada quimicamente.

A figura 3.57 mostra isotérmicas predominantemente de tipo I (na zona inicial), mantendo nos materiais compósitos a mesma forma das isotérmicas das amostras dos materiais que lhe estão na origem. Algumas destas isotérmicas apresentam um pequeno ciclo de histerese. No caso do primeiro grupo de isotérmicas, esse pequeno ciclo já existia no carvão precursor, enquanto que no caso da amostra activada com ácido fosfórico observa-se o inverso, o seu desaparecimento no caso do compósito, eventualmente devido à obstrução completa de muitos dos poros.

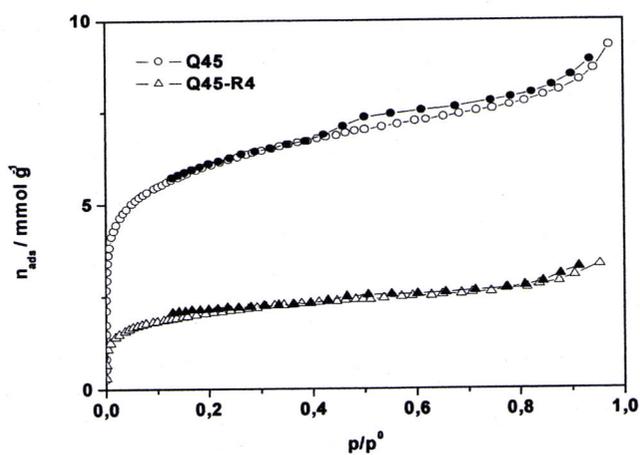
Os resultados da aplicação dos métodos BET,  $\alpha_s$  e DR, às isotérmicas de azoto a 77K das várias amostras, assim como a comparação da sua resistência física, são apresentados na tabela 3.25.



a)

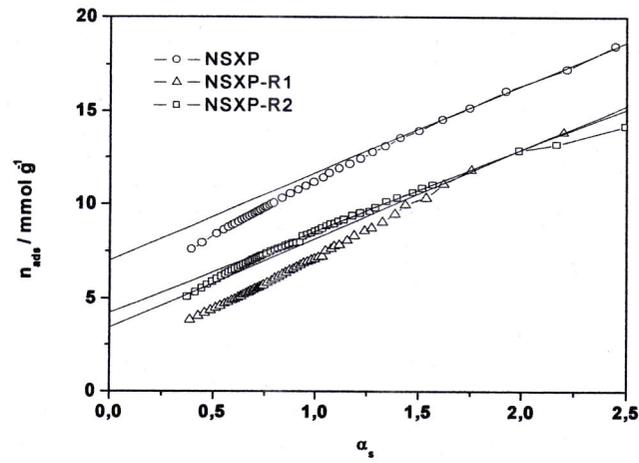


b)

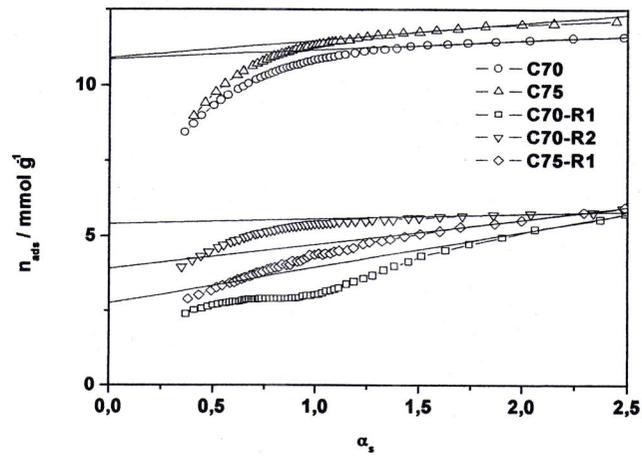


c)

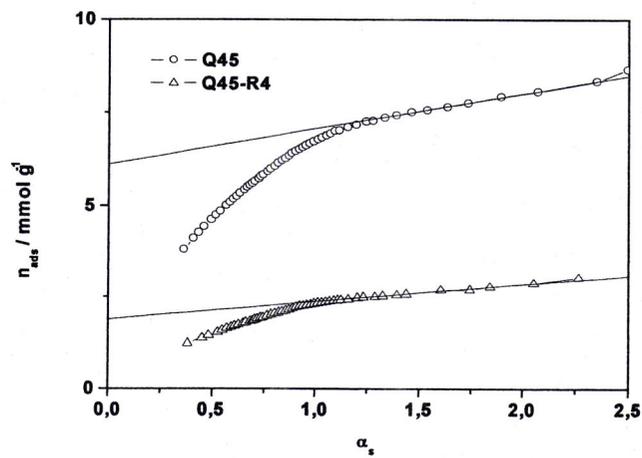
**Figura 3.57** – Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K, de amostras envolvendo os carvões Norit SX Plus, activado fisicamente e activado quimicamente, respectivamente, a), b) e c).



a)

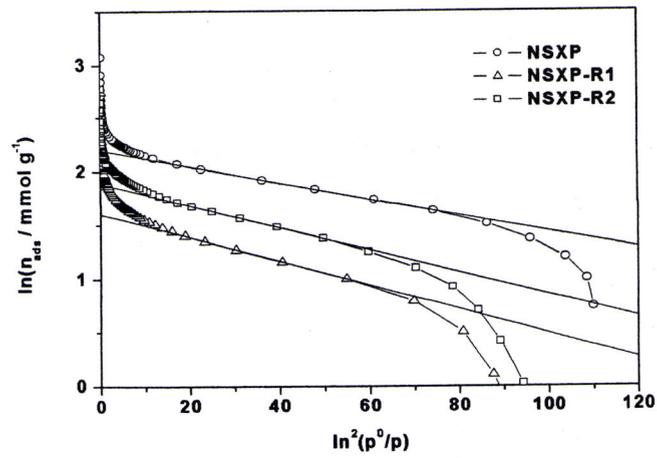


b)

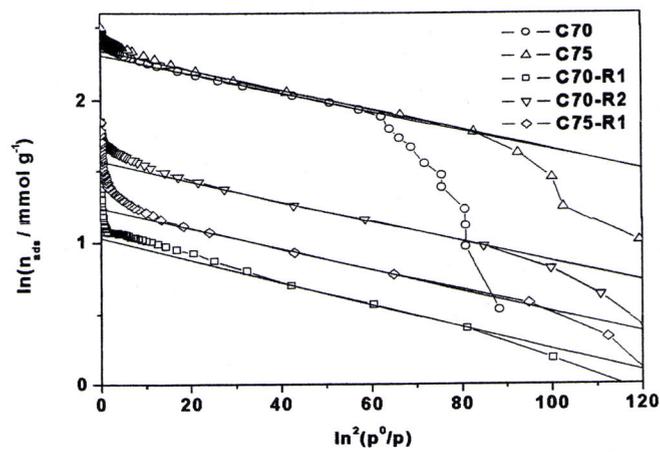


c)

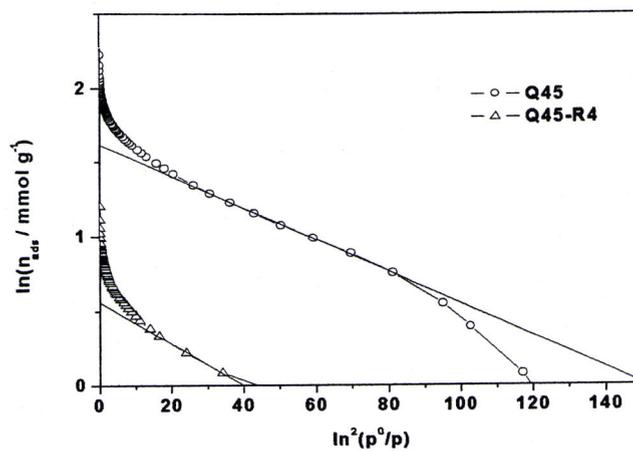
Figura 3.58 – Representação  $\alpha_s$  de amostras envolvendo os carvões Norit SX Plus, activado fisicamente e activado quimicamente, respectivamente, a), b) e c).



a)



b)



c)

Figura 3.59 – Representação DR de amostras envolvendo os carvões Norit SX Plus, activado fisicamente e activado quimicamente, respectivamente, a), b) e c).

**Tabela 3.25** – Características estruturais de amostras,  $A_{BET}$  área específica aparente BET,  $A_s$  área externa,  $V_s$  volume microporoso,  $V_0$  volume microporoso,  $E_0$  energia característica e  $L_0$  largura média de poros, e resistência física.

Amostra	BET		$\alpha_s$		DR		Resistência Física
	$A_{BET}$ /m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	$A_s$ /m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	$V_s$ /cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	$V_0$ /cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	$E_0$ /kJmol <sup>-1</sup>	$L_0$ /nm	
R	-	-	-	-	-	-	++++
R450	-	-	-	-	-	-	+
R750	3	2	-	-	-	-	+
NSXP	833	299	0.24	0.31	21.6	1.06	+
C70	909	19	0.38	0.35	23.2	0.91	+
C75	957	36	0.38	0.36	22.8	0.95	+
Q45	495	61	0.21	0.17	18.3	1.56	+
NSXP-R1	482	304	0.12	0.17	18.0	1.65	+++
NSXP-R2	619	279	0.15	0.23	18.6	1.50	++
C70-R1	260	76	0.10	0.10	21.4	1.08	+++
C70-R2	447	11	0.19	0.17	22.5	0.97	++
C70-R4	-	-	-	-	-	-	<sup>8</sup>
C75-R1	326	53	0.14	0.12	22.2	1.00	+++
Q45-R4	164	31	0.07	0.06	16.0	2.34	++

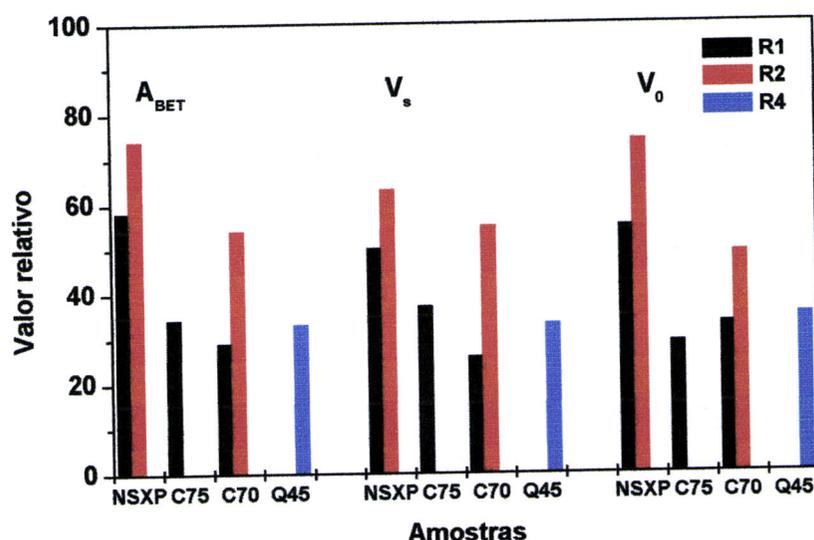
A primeira certeza dos resultados apresentados, é a de que é possível preparar materiais compósitos utilizando carvões activados tanto com dióxido de carbono como com ácido fosfórico, com resultados que não comprometem numa primeira fase o seu manuseamento e, por conseguinte, a eventual aplicabilidade. Simultaneamente, embora com resultados diferentes para as mesmas razões mássicas (carvão/resina) conseguem-se produtos finais em

<sup>8</sup> Amostra sem resistência, o que impediu qualquer outro tipo de análise.

que não ocorre uma redução acentuada de volume poroso. Esta diminuição é tanto maior quanto menor é a quantidade de carvão inicial.

Tomando como referência os bons resultados obtidos com o carvão Norit SX Plus, em que os valores de  $A_{\text{BET}}$ ,  $V_s$  e  $V_0$  sofreram reduções para cerca de metade no caso de R1 e de  $2/3$  a  $3/4$  para R2, mantendo uma excelente resistência física, verificaram-se resultados com o carvão C70 que também não comprometeram a resistência física (excepto para R4) mas em que se observou uma redução mais acentuada do volume poroso. No caso da amostra preparada com o carvão activado quimicamente, começaram-se os ensaios com uma razão massa de carvão/massa de resina elevada (4), tendo-se observado uma resistência física aceitável, mas pelo contrário uma redução de volume muito acentuada, tendo este facto limitado à partida esta via de produção de materiais compósitos.

Da figura 3.60 sobressai a similitude de comportamento dos parâmetros  $A_{\text{BET}}$ ,  $V_s$  e  $V_0$  para as diferentes amostras em função da relação massa de carvão/massa de aglomerante. É ainda perceptível o comportamento semelhante das amostras C75-R1, C70-R1 e Q45-R4 relativamente a esses parâmetros.



**Figura 3.60** – Representação das intensidades relativas (indexadas aos valores das amostras de carvão de partida) das características estruturais  $A_{\text{BET}}$ ,  $V_s$  e  $V_0$  dos compósitos.

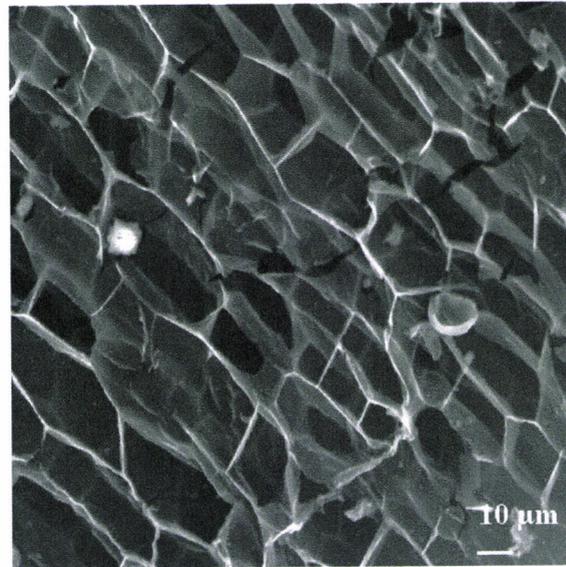
#### **3.10.4 - Microscopia electrónica de varrimento nos materiais compósitos baseados em carvões activados**

Na tentativa de alcançar um pouco mais de visibilidade sobre estes materiais, recorreu-se à análise por microscopia electrónica de varrimento de algumas amostras e sua comparação, incluindo os carvões de partida.

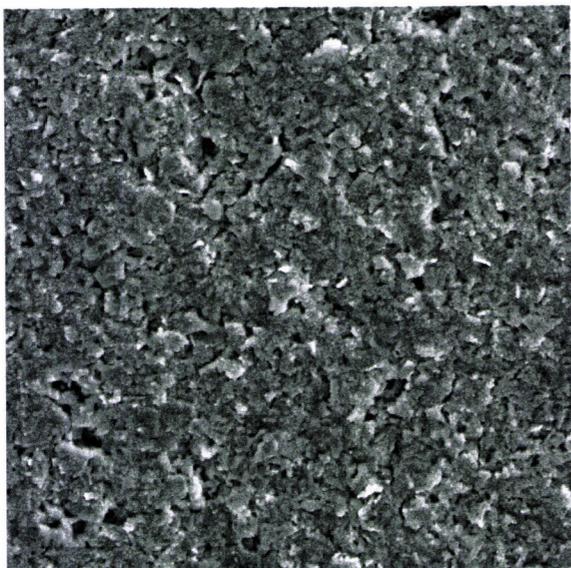
Numa primeira análise, as imagens dos materiais compósitos obtidas por SEM apresentadas nas figuras 3.61 e 3.62, não mostram diferenças significativas. No entanto, uma observação mais detalhada aponta para a presença de maior quantidade de resina do que carvão na superfície dos compósitos preparados com o carvão C70, não sendo isso tão evidente no caso do compósito que envolve o carvão Q45. Esta diferença poderá resultar da maior ou menor resistência à entrada da resina no interior das partículas do carvão activado. Essa oposição será directamente dependente da largura de poro do carvão activado, apresentando valores superiores na amostra C70 e inferiores na Q45.

Independentemente do que foi referido, os resultados parecem demonstrar que a redução de volume resulta de uma maior retenção (tanto interna como externa) de resina na estrutura do aglomerado carvão-resina, observando-se uma superfície mais homogénea, lisa e polida, quando a quantidade de resina é maior, C70-R1. Simultaneamente, no caso do disco Q45-R4, a superfície continua a apresentar um bom acabamento (retenção de resina e conseqüente redução de volume) embora a quantidade de resina utilizada seja bastante inferior. Este facto poderá ser justificado com uma maior interacção carvão-resina, resultante da natureza do primeiro e da menor dimensão das partículas do carvão final Q45. A isto também não será alheio o facto da largura de poro da amostra Q45 ser bastante superior ao das restantes, o que provavelmente terá permitido uma penetração mais eficaz da resina no seio desse carvão. A conjugação de todos estes factores terá levado à inacessibilidade e bloqueio da estrutura porosa ao azoto.

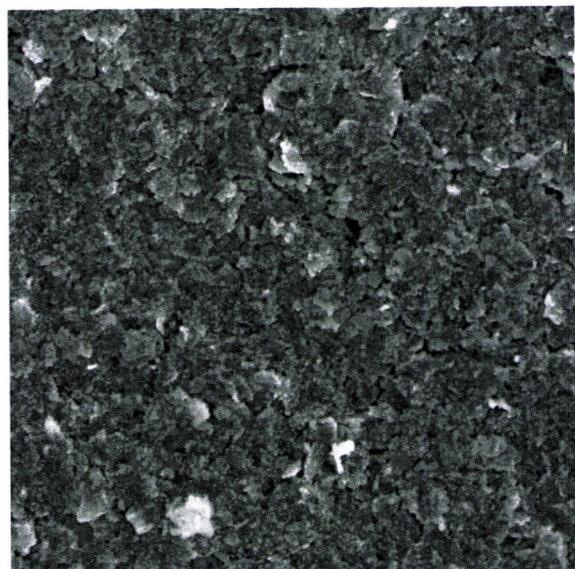
Uma solução ainda não totalmente explorada consistirá eventualmente na activação dos discos com dióxido de carbono no sentido de melhorar as suas características estruturais, tentando manter ou diminuir apenas ligeiramente a resistência física do produto final.



a)

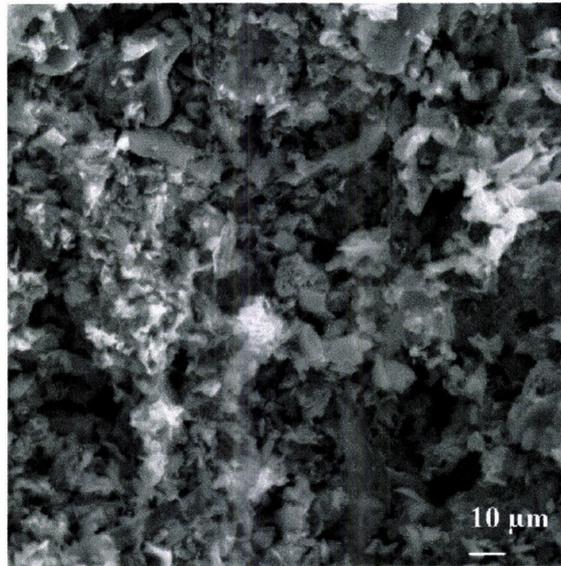


b)

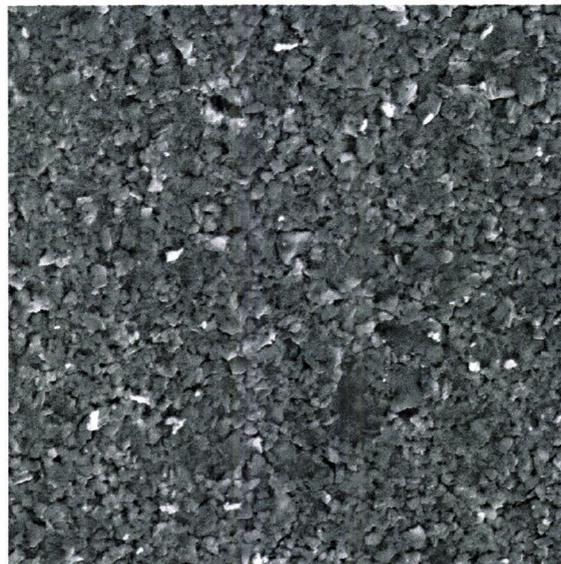


c)

**Figura 3.61** – Imagem obtida por SEM para as amostras C70, C70-R1 e C70-R2, respectivamente a), b) e c) (20kV, 500x).



a)



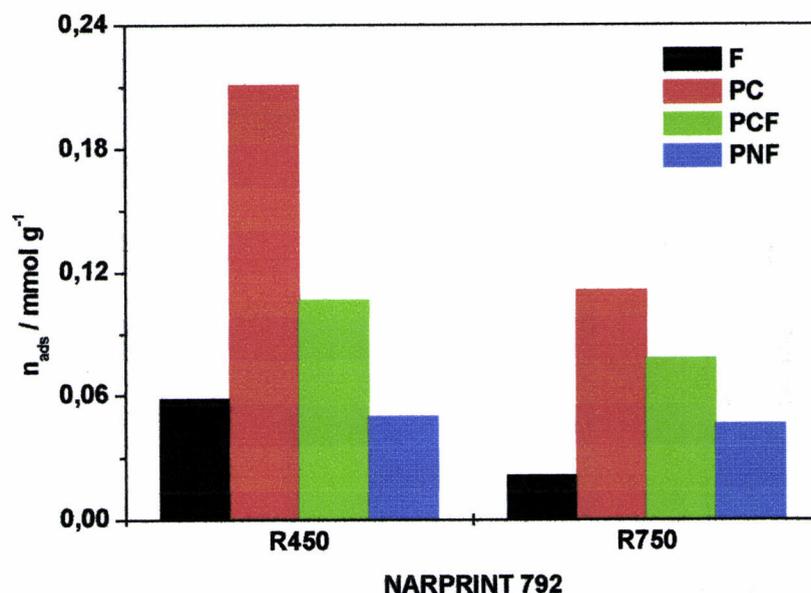
b)

**Figura 3.62** – Imagem obtida por SEM para as amostras Q45 e Q45-R4, respectivamente a) e b) (20kV, 500x).

### 3.10.5 - Adsorção em fase líquida de compostos fenólicos nos materiais compósitos baseados em carvões activados

Possuindo os materiais de partida para a preparação dos compósitos, carvões activados e aglomerante e sendo a adsorção em fase líquida de alguns compostos fenólicos um dos tópicos importantes neste trabalho, surgiu naturalmente a curiosidade de conhecer a resposta em termos de capacidade de adsorção e resistência destes materiais em meio líquido.

Prepararam-se quantidades de resina NARPRINT 792 às duas temperaturas máximas a que decorreu a preparação dos carvões de partida, C75 e Q45, respectivamente 750 e 450°C, sendo de seguida submetidas ao mesmo procedimento de adsorção em fase líquida para o *p*-nitrofenol (PNF), *p*-clorofenol (PCF), fenol (F) e *p*-cresol (PC), a que foram submetidos os carvões e posteriormente os compósitos. Pela figura 3.63 percebe-se que a capacidade de adsorção do aglomerante é sensível à temperatura de carbonização. Embora as diferenças sejam pequenas, na maioria dos casos é clara a inferior capacidade de adsorção de R750.

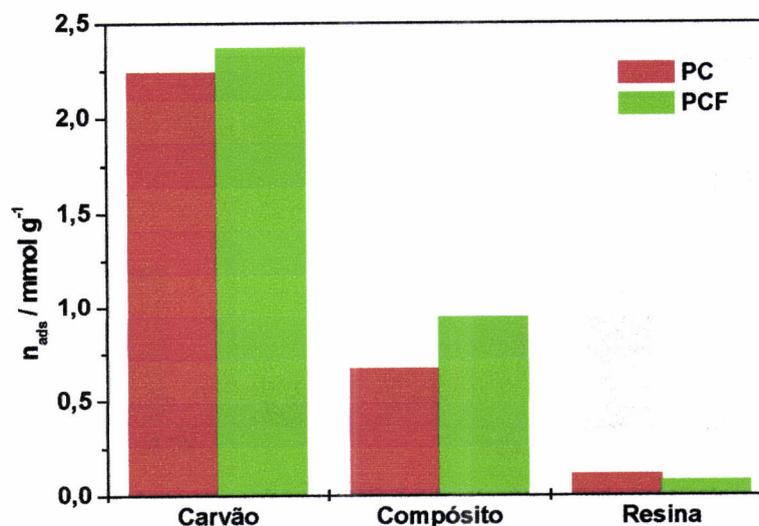


**Figura 3.63** – Representação das quantidades adsorvidas de F, PC, PCF e PNF pela resina NARPRINT 792 carbonizada à temperatura de 450 e 750°C, respectivamente R450 e R750, numa gama de  $C_{eq}$  em torno de  $0.005 \text{ mol dm}^{-3}$ .

Com base neste conhecimento testou-se a capacidade de adsorção do compósito C75-R1, envolvendo o carvão activado com dióxido de carbono C75, cuja capacidade de adsorção era já conhecida na gama de concentrações utilizadas.

Uma primeira observação revelou que os discos de C75-R1 submetidos a agitação constante em fase líquida durante uma semana resistiram perfeitamente. Relativamente à capacidade de adsorção, embora os resultados não tenham sido excelentes não são de forma alguma decepcionantes, uma vez que se observam reduções na ordem de 70 e 60% respectivamente para o PCF e PC, relativamente ao carvão inicial (figura 3.64). Esta redução é coerente com a diminuição na ordem de 33 e 37% observada para os volumes porosos  $V_0$  e  $V_s$ , quando se comparam as amostras C75 e C75-R1 (tabela 3.25). O interesse aumenta se levamos em linha de conta que:

- i) é possível utilizar compósitos com menor quantidade de resina mantendo uma boa resistência física;
- ii) e que este material foi apenas carbonizado e não activado posteriormente, como ocorre reiteradamente neste domínio.



**Figura 3.64** – Representação das quantidades adsorvidas de PC e PCF, pelo carvão, compósito C75-R1 e resina NARPRINT 792, preparados a uma temperatura máxima de 750°C, numa gama de  $C_{eq}$  em torno de  $0.005 \text{ mol dm}^{-3}$ .

A redução da quantidade de resina deverá permitir um menor bloqueio de porosidade do carvão activado, assim como uma posterior activação do disco final, deverá conduzir ao desbloqueamento dos poros e ainda ao desenvolvimento de uma melhor estrutura porosa.

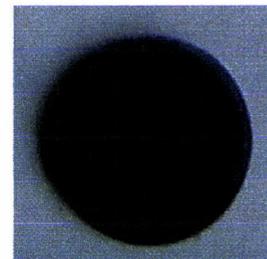
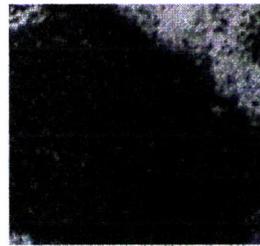
Além disto, a utilização de uma outra resina comercial convenientemente caracterizada, permitirá desenvolver este trabalho preliminar com outra segurança em termos de interpretação e compreensão dos resultados.



# 4 – Conclusões



**Finais**





## 4 – Conclusões Finais

A conclusão principal que emerge deste trabalho é que tal como proposto, é possível preparar materiais de valor acrescentado a partir de desperdícios de cortiça. Obtêm-se materiais com estrutura porosa mais ou menos desenvolvida comparáveis tanto com outros carvões activados produzidos em laboratório como com carvões activados comerciais. Esse objectivo é alcançado tanto por via de activação física com dióxido de carbono ou com vapor de água, assim como por activação com vários agentes químicos [296-298].

Na activação com dióxido de carbono as características finais das amostras são sensíveis em maior ou menor grau à taxa de aquecimento, temperatura máxima de carbonização e activação, tempo de exposição ao agente activante, assim como à dimensão do precursor. De forma global podemos classificar estes materiais essencialmente como materiais microporosos. Em concreto, o grau de queima reflexo desse conjunto de parâmetros iniciais, vai comandar a evolução dos parâmetros estruturais, nomeadamente, área superficial externa, volume microporoso e largura de poro, com algumas diferenças mais ou menos significativas função da dimensão do precursor. Assim, as áreas superficiais externas apresentam valores médios entre  $10$  e  $40\text{m}^2\text{g}^{-1}$ , com os mais elevados ( $170\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ) a serem alcançados com o precursor de maior dimensão para G.Q. superiores a 70%. Relativamente ao volume microporoso os valores mais elevados são alcançados para G.Q. superiores a 50%, destacando-se claramente pela positiva o precursor de menor dimensão. Os valores máximos, superiores a  $0.35\text{cm}^3\text{g}^{-1}$  foram obtidos com as amostras C8.750-48 e C8.700-64. A largura de poro está compreendida no intervalo 1.8 a 0.74nm, com os valores mais baixos a serem alcançados na gama média de G.Q..

Há uma enorme semelhança entre os valores dos diferentes parâmetros estruturais no caso das activações com vapor de água e com dióxido de carbono.

Na activação química por impregnação a disparidade de resultados é bastante superior, surgindo diferenças significativas aquando da utilização de agentes com carácter ácido ou básico, e simultaneamente a dimensão do precursor, a temperatura máxima de activação e razão mássica agente químico/precursor. Em média os valores mais elevados de área externa surgem com a activação com o ácido fosfórico, com o valor mais elevado a ser obtido com a amostra A7/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/2. Os volumes microporosos mais interessantes são alcançados normalmente com o precursor de menor dimensão, independentemente do agente activante. Há excepções no caso da activação com hidróxido de potássio e hidróxido de sódio, para as quais também contribui a combinação de outras variáveis como a temperatura máxima e a razão mássica de impregnação. O valor mais elevado, acima de 0.5cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>, foi obtido com a amostra A7/KOH/1/700. A largura média de poro atinge valores mais elevados claramente com o ácido fosfórico, maior que 1.3nm, enquanto que com qualquer um dos hidróxidos utilizados os valores variam entre 0.7 e 1.1nm maioritariamente.

Quando se realizou a activação química por mistura física, com excepção do carbonato de sódio, surgiram resultados bastante promissores. É com a activação a temperatura mais elevada que se obtêm os maiores volumes porosos, cerca de 0.46, 0.64 e 0.73cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>, respectivamente, para K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KOH e NaOH. Adicionalmente, as áreas externas são relativamente baixas para qualquer uma das amostras e a largura média de poro é inferior a 0.9nm sempre que o potássio está presente, e superior a 1.1nm no caso do sódio. Tudo isto vem confirmar e validar também para a cortiça, as potencialidades deste tipo de activação química, relativamente ao método mais moroso que constitui a impregnação em solução.

Resta ainda uma palavra para os rendimentos destes processos, que variam entre 21 e 28% no caso da activação com CO<sub>2</sub>, sendo inferiores a 20% no caso da activação química com os hidróxidos e superiores a 33% com o ácido fosfórico. Com este último, alcançam-se os valores mais elevados, entre 59 e 66%.

Da activação física com dióxido de carbono resultam amostras com carácter básico, enquanto que as amostras activadas quimicamente apresentam  $p_c$  inferiores a 7, com excepção da activação com carbonato de sódio. A espectroscopia de infravermelho corrobora esses resultados.

Também a microscopia electrónica de varrimento revela as diferenças profundas entre estes métodos de activação. O ataque ao precursor pelo agente físico permite manter inalterada o edifício alveolado da cortiça, enquanto que a activação química altera profundamente essa estrutura.

A difracção de raios X mostra as duas bandas características dos materiais de carbono, sendo a primeira (002) mais intensa que a segunda (10 $\ell$ ) em qualquer uma das amostras, com a particularidade de no caso da activação física surgir um conjunto de riscas que frequentemente distorcem essas bandas. Na sua origem possivelmente estão compostos como o óxido de cálcio e o carbonato de cálcio formados ao longo da activação, resultado da quantidade significativa de cálcio no nosso precursor.

Após a caracterização das amostras com origem nas activações física e química, colocava-se outro desafio: “o que fazer com elas?”. Olhando o leque de potenciais aplicações dos carvões activados, a utilização em fase líquida era tentadora. Neste linha, iniciaram-se os testes de adsorção em fase líquida de compostos fenólicos, que se encontram entre os poluentes mais problemáticos na actualidade. Escolhidas as amostras representativas das activações com  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , investigou-se a adsorção de *p*-nitrofenol, *p*-clorofenol, *p*-cresol e fenol.

No caso das amostras activadas fisicamente parece ser o volume poroso que comanda o processo de adsorção, alcançando-se valores mais elevados com a amostra de maior grau de activação (C8.750-48). Um teste ao carbonizado mostra quantidades adsorvidas insignificantes. Note-se que estes resultados são independentes do adsorvido considerado. Pelo contrário, na activação química a quantidade adsorvida parece respeitar o tipo de superfície

química do carvão e não o seu volume poroso. Com a amostra activada por vapor de água ocorrem resultados intermédios, sendo o volume poroso o factor determinante da interacção adsorptivo-adsorvente. Por outro lado, da comparação das amostras provenientes de um determinado método de activação ou mesmo métodos similares, parece ser evidente que também o tamanho de poro influencia o processo de adsorção, notando-se uma maior capacidade de adsorção e uma interacção mais forte entre o carvão e o composto fenólico sempre que a largura de poro diminui.

As isotérmicas de adsorção dos compostos fenólicos apresentam uma forma mais ou menos rectangular no caso das amostras activadas com  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , e ligeiramente mais curvas no caso das amostras activadas com  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Simultaneamente, a posição relativa das quantidades adsorvidas altera-se em função da concentração de equilíbrio, em especial no caso do fenol. Nos nossos ensaios o comportamento do fenol mostra-se distinto dos restantes compostos fenólicos, seja qual for a amostra considerada. Apresenta uma variação já descrita na bibliografia, que se traduz em quantidades adsorvidas inferiores na gama de menor concentração de equilíbrio, aumentando consideravelmente quando se avança para concentrações superiores.

Tal como na adsorção de azoto a 77K, também aqui os resultados de algumas amostras (as activadas com  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ ) são comparáveis aos obtidos com carvões comerciais. Entre estes encontra-se a adsorção de *p*-nitrofenol pelo carvão Norit SX Plus.

O passo seguinte consistiu na aplicação das equações de Langmuir, McKay, Freundlich, DRK e Redlich-Peterson às isotérmicas experimentais. A aplicabilidade da equação de Redlich-Peterson, numa primeira análise, parece ser maior. A isto não será estranho o facto desta equação conter três parâmetros, o que permitirá descrever de forma mais adequada a interacção entre o carvão, material altamente heterogéneo, e os adsorptivos fenólicos. Em relação às outras equações, o melhor ajuste na gama de menor concentração é alcançado sucessivamente com as equações de Freundlich, McKay, DRK e Langmuir. Repare-se que, independentemente do composto fenólico e da

amostra em análise, há uma clara concordância entre os valores de  $K_F$  e as capacidades de adsorção experimentais para  $C_{eq}$  igual a  $1 \text{ mmol dm}^{-3}$ . Este ajuste, no caso da equação de Freundlich, estende-se de forma muito satisfatória para maiores concentrações.

Ainda do cruzamento dos diferentes parâmetros obtidos com estas equações, parece ganhar maior importância a necessidade de controlar a largura de poro, uma vez que, perante amostras com características semelhantes o tamanho de poro parece comandar o processo de adsorção, observando-se uma maior capacidade de adsorção em amostras com menor largura de poro.

Na parte final deste trabalho, fez-se ainda uma tentativa mais ou menos conseguida de preparar outros materiais recorrendo aos nossos carvões e a uma resina utilizada na indústria gráfica. Alguns dos materiais preparados apresentaram um compromisso razoável entre a sua resistência física e as suas capacidades de adsorção de azoto a 77K e de alguns compostos fenólicos em fase líquida. Refira-se que testes posteriores, apontam para que a activação subsequente destes materiais com dióxido de carbono origine novos materiais com melhores características estruturais.



# 5 – Trabalho Futuro





## 5 – Trabalho Futuro

No futuro próximo e dando continuação a alguns trabalhos que já decorrem no nosso laboratório desenvolveremos as aplicações em fase líquida. Não nos limitaremos à adsorção de compostos fenólicos, mas estenderemos o leque de adsorvivos a outros poluentes, passando pelos corantes e metais, entre outros. O entendimento das interacções adsorvivo/adsorvato-adsorvente terá que ser aprofundado, não só pela aplicação de novos modelos como também pela sua análise numa perspectiva de modelação de resultados experimentais. Em conjunto com a adsorção em modo estático, pretende-se progredir para adsorção em regime dinâmico. Está também previsto explorar a desorção de poluentes e consequente regeneração dos adsorventes.

Outro ponto de enorme interesse é o da preparação de monólitos e compósitos utilizando não só carvões preparados em laboratório como comerciais, sendo neste caso necessário recorrer a resinas comerciais perfeitamente caracterizadas do ponto de vista físico-químico. Neste domínio, será atractivo explorar a forma física destes novos materiais e as aplicações tanto em fase líquida como em fase gasosa, nomeadamente na adsorção de compostos fenólicos, corantes, pesticidas e na separação de gases.

Fixando-nos na separação de gases, será interessante explorar as condições de preparação das amostras activadas quimicamente, tentando preparar amostras em que se conjugue o elevado volume poroso e o reduzido tamanho de poro. Se este último aspecto não for conseguido à partida, poder-se-á tentar atingi-lo mediante a redução do tamanho da entrada dos poros pela deposição de carbono, não comprometendo o elevado volume.

Finalmente, não perdendo de vista os objectivos deste trabalho, será importante explorar novos precursores de baixo valor comercial (desperdícios ou subprodutos) a nível nacional, contribuindo para a abertura de novos horizontes na ligação da investigação universitária às actividades industriais e agrícolas, com reflexo directo no desenvolvimento regional.



# **Anexo I**



### Al.1 – Isotérmicas experimentais de adsorção de azoto a 77K em amostras activadas fisicamente

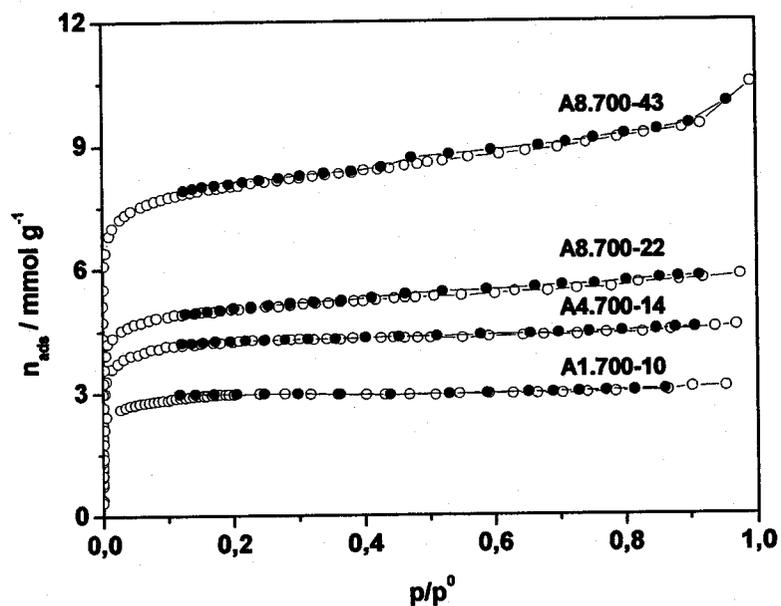


Figura Al.1 – Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K de amostras preparadas com o precursor A.

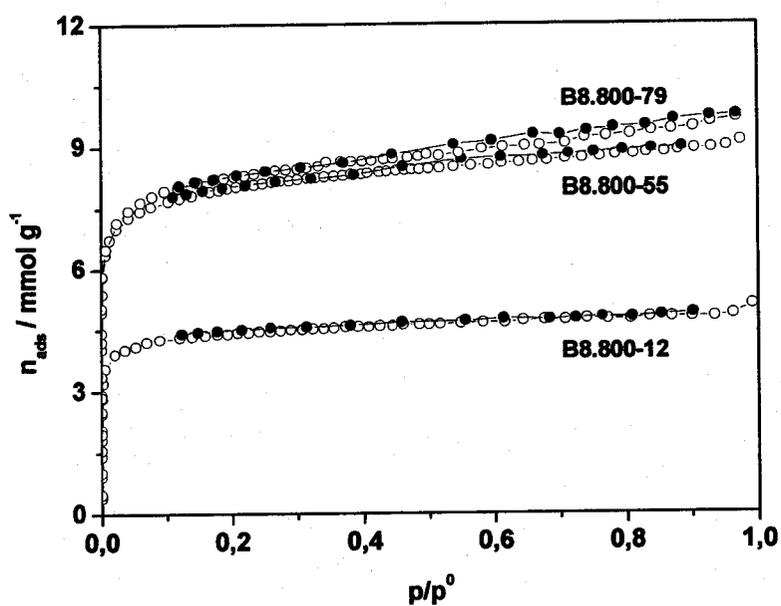
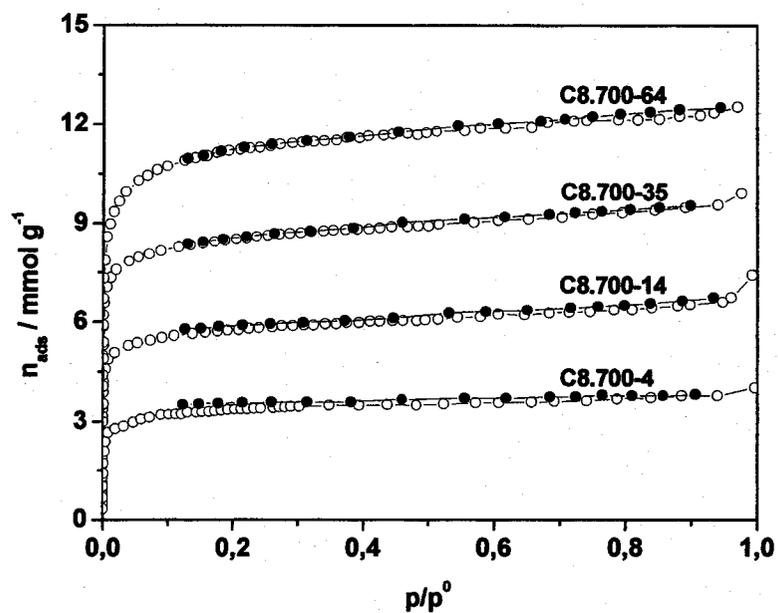
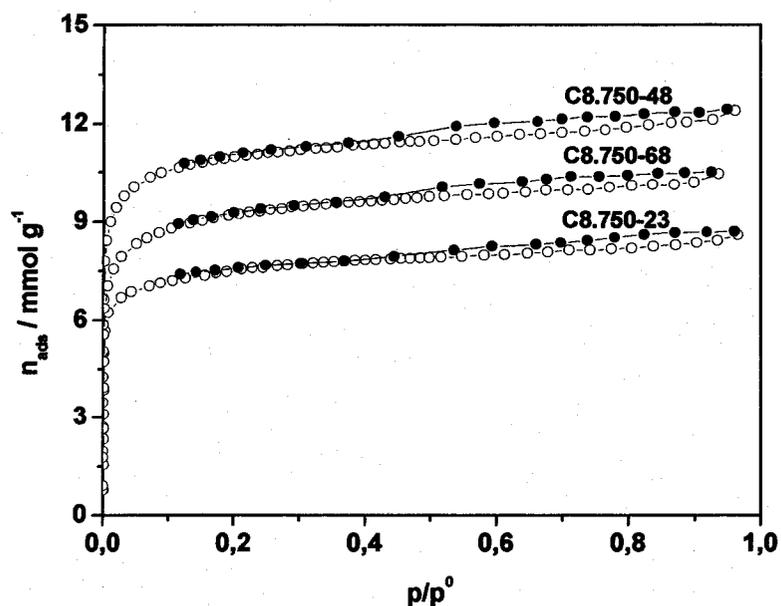


Figura Al.2 – Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K de amostras preparadas com o precursor B.



**Figura A1.3** – Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K de amostras preparadas com o precursor C à temperatura de 700°C.



**Figura A1.4** – Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K de amostras preparadas com o precursor C à temperatura de 750°C.

## Al.2 – Isotérmicas experimentais de adsorção de azoto a 77K em amostras activadas quimicamente

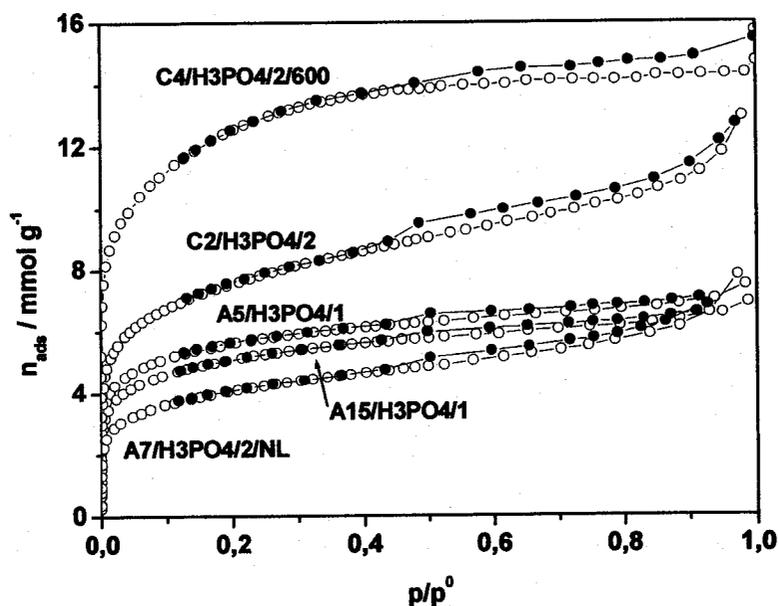


Figura Al.5 – Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K de amostras activadas com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

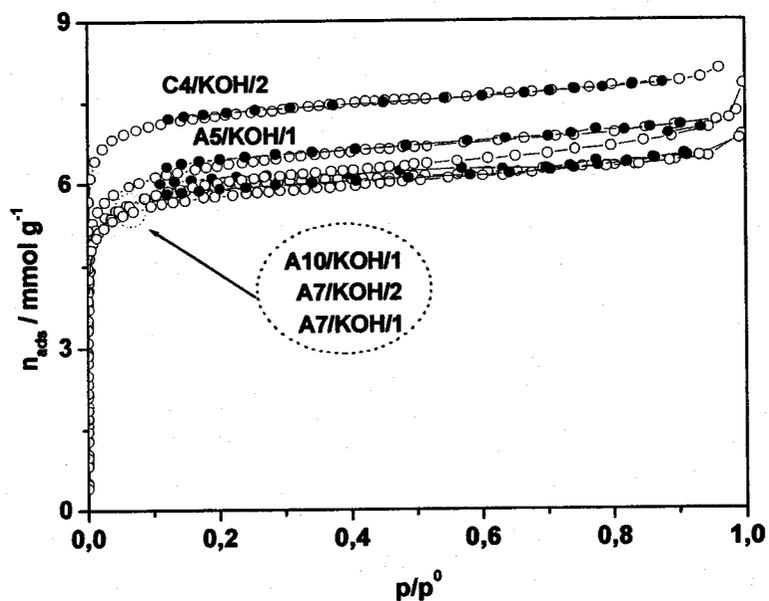


Figura Al.6 – Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K de amostras activadas com KOH.

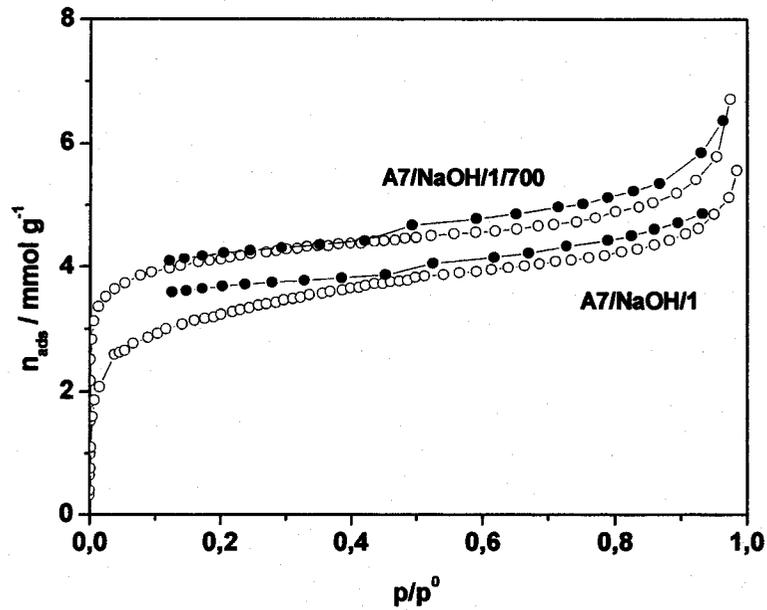


Figura A1.7 – Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K de amostras activadas com NaOH.

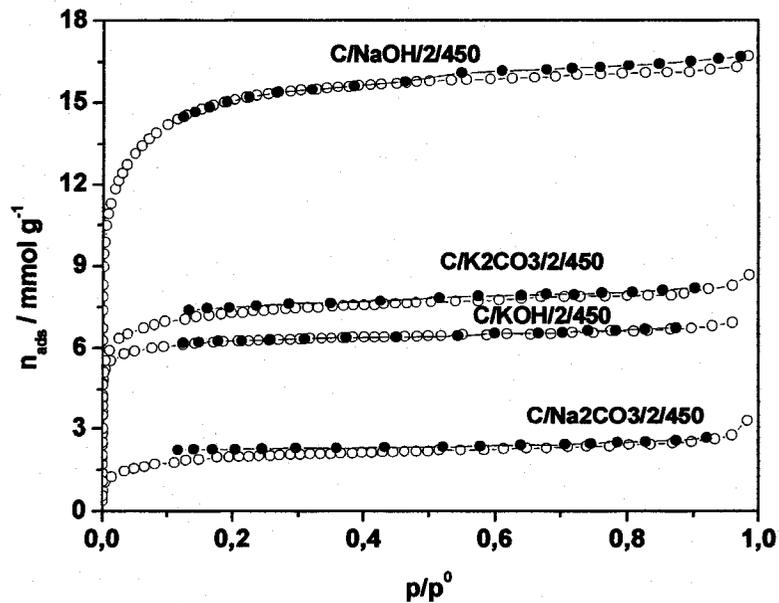


Figura A1.8 – Isotérmicas de adsorção de azoto a 77K de amostras activadas por mistura física.

# **Anexo II**



### All.1 - Difractogramas de raios X originais e tratados de amostras activadas fisicamente

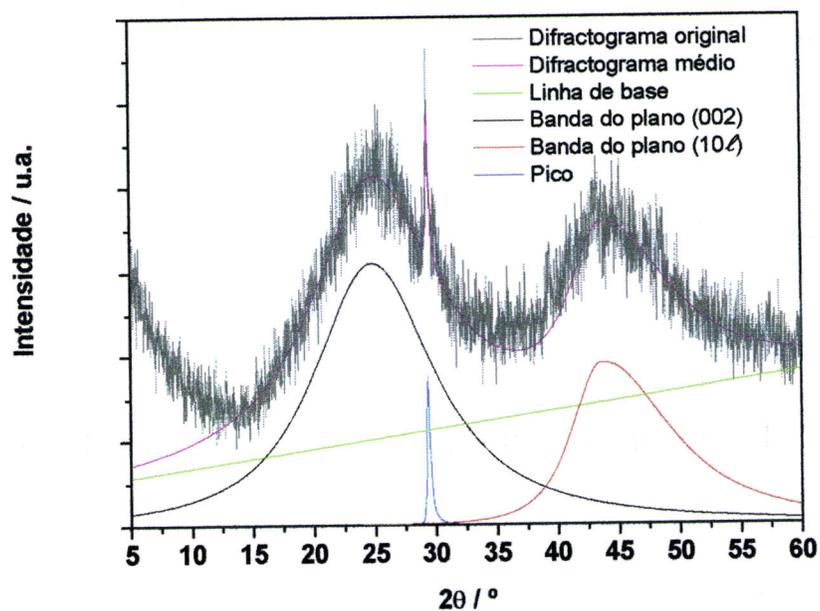


Figura All.1 – Difractograma de raios X da amostra C8.700.

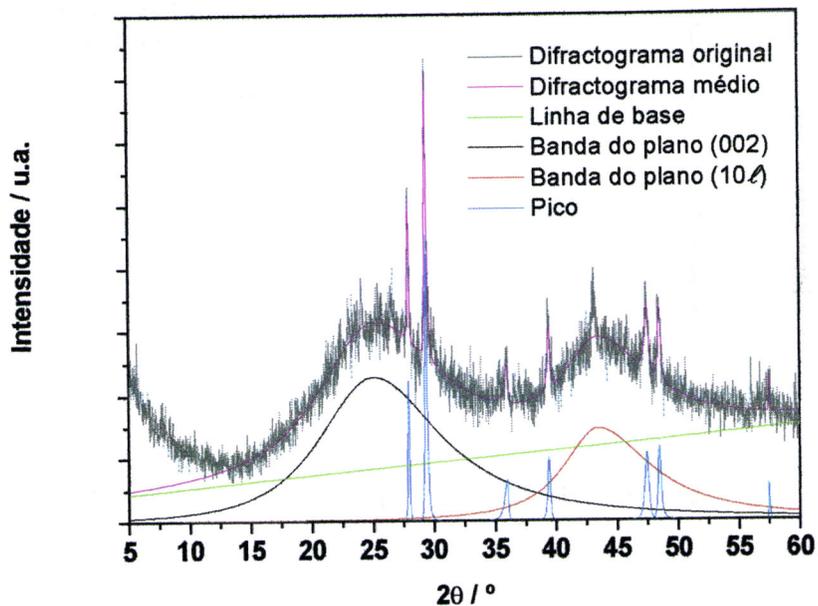


Figura All.2 – Difractograma de raios X da amostra C8.700-14.

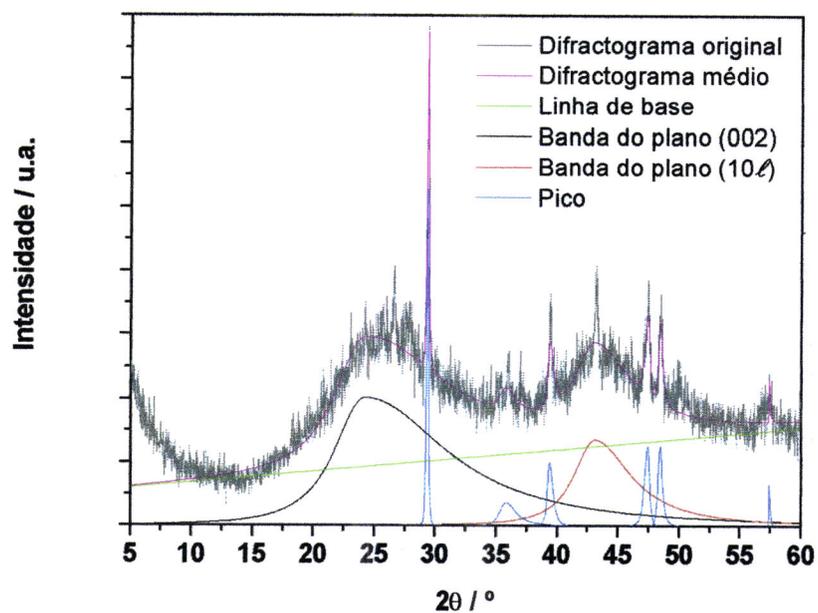


Figura All.3 – Difractograma de raios X da amostra C8.700-35.

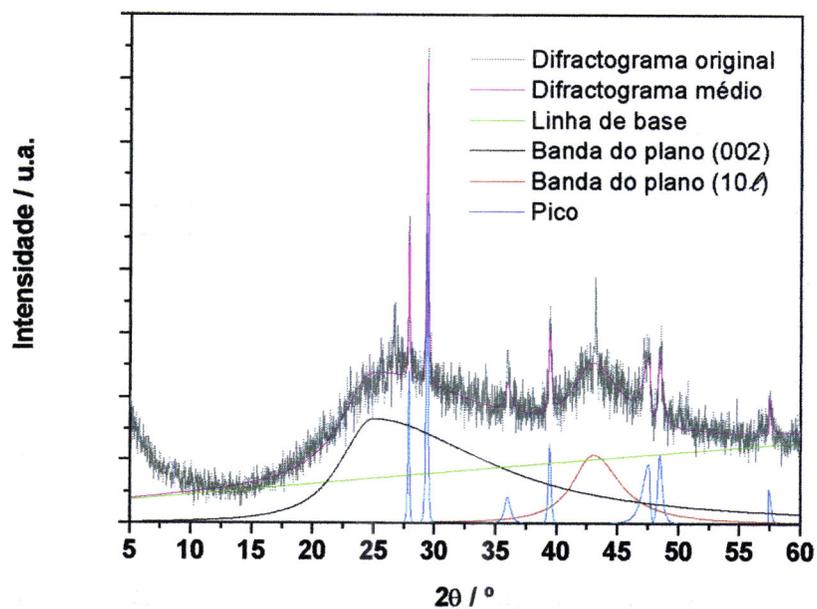


Figura All.4 – Difractograma de raios X da amostra C8.700-64.

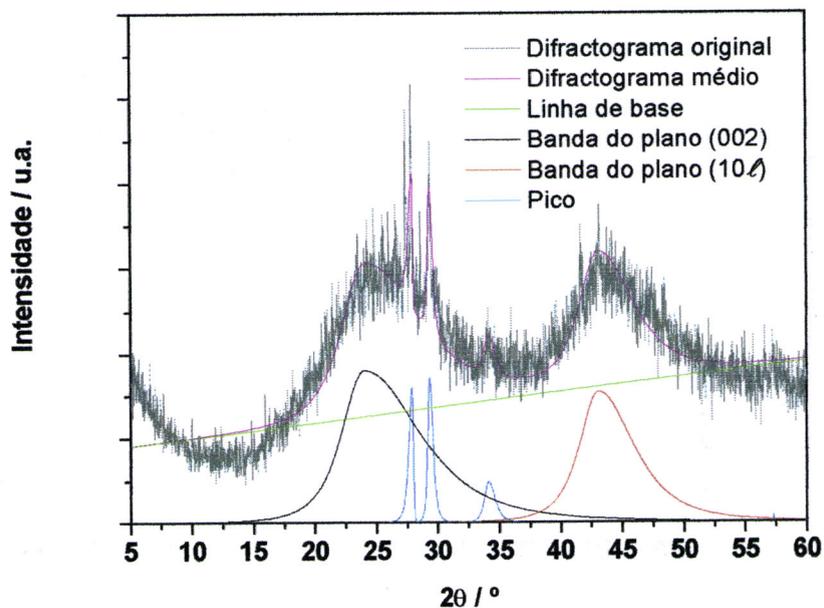


Figura All.5 – Diffractograma de raios X da amostra C8.800.

## All.2 - Diffractogramas de raios X originais e tratados de amostras activadas quimicamente

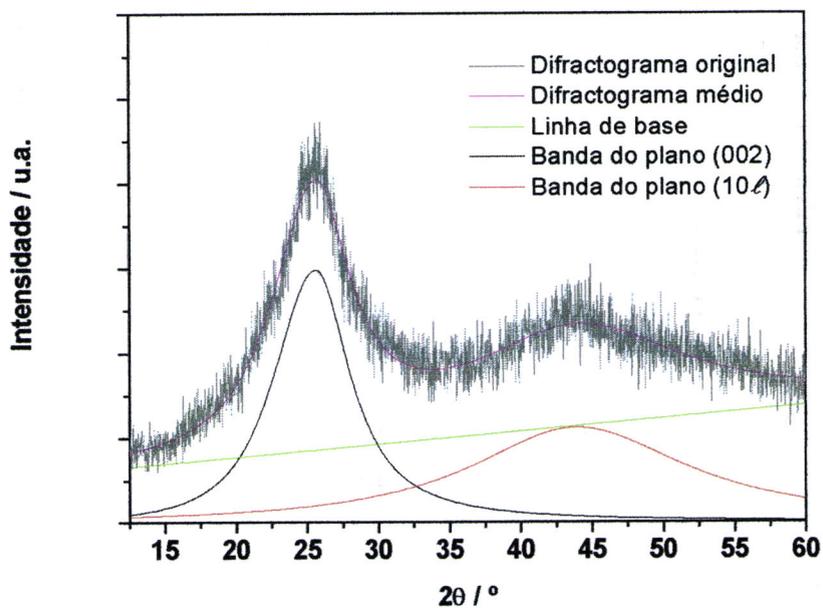


Figura All.6 – Diffractograma de raios X da amostra A5/H3PO4/1.

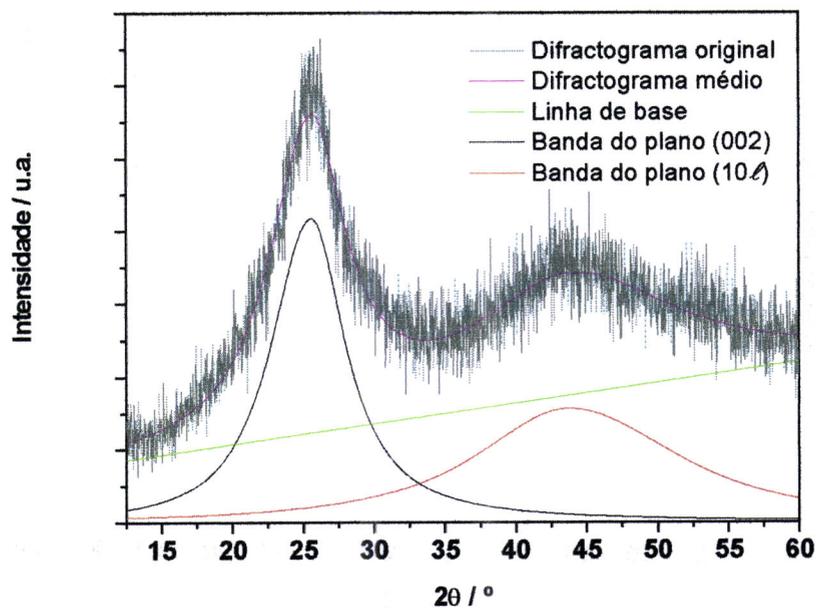


Figura All.7 – Diffractograma de raios X da amostra A7/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/1.

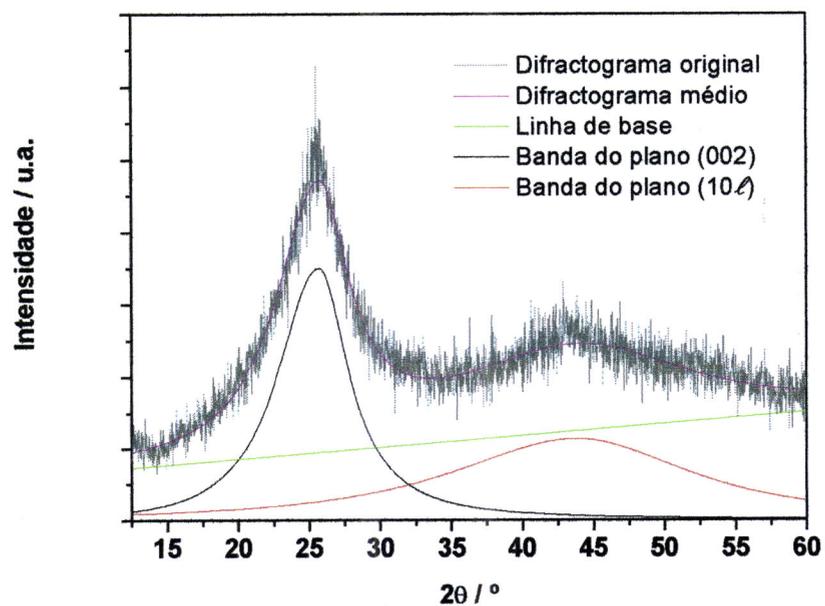


Figura All.8 – Diffractograma de raios X da amostra A15/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/1.

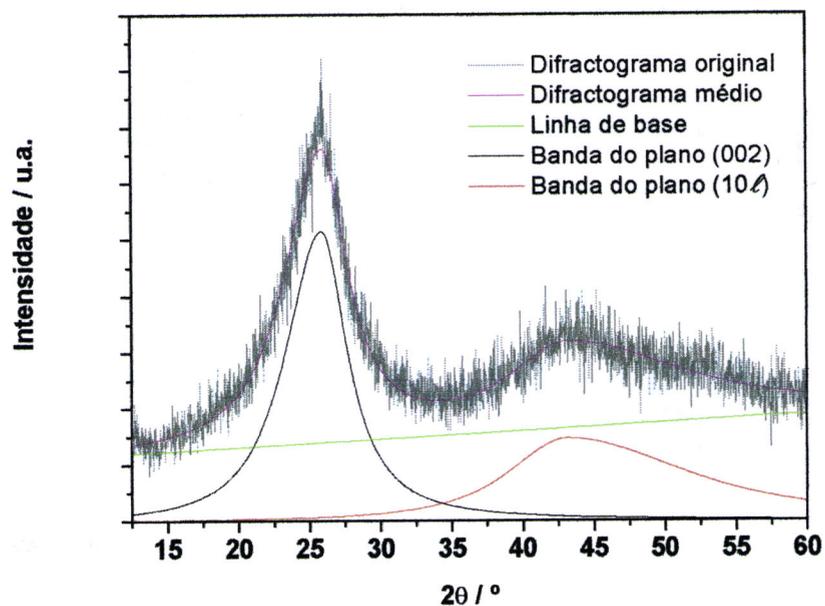


Figura AII.9 – Diffractograma de raios X da amostra A7/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/2.

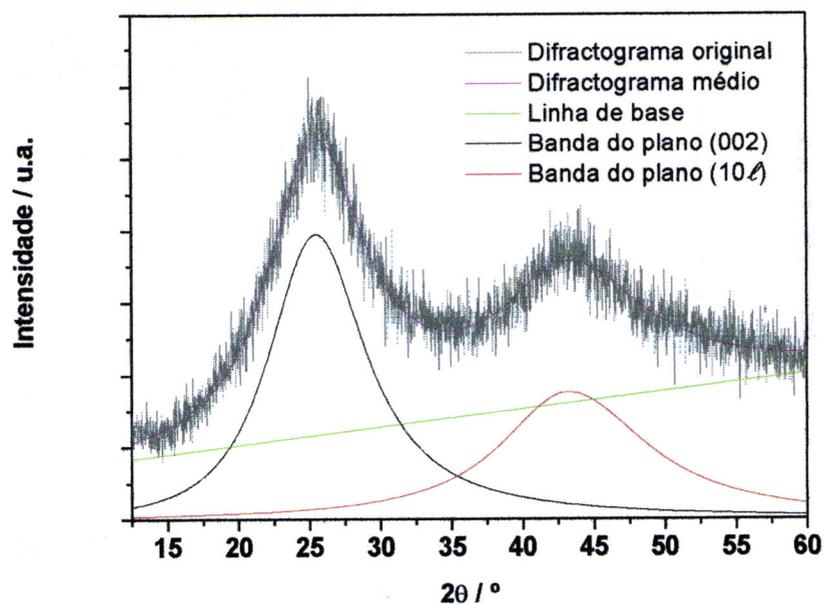


Figura AII.10 – Diffractograma de raios X da amostra C4/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/2.

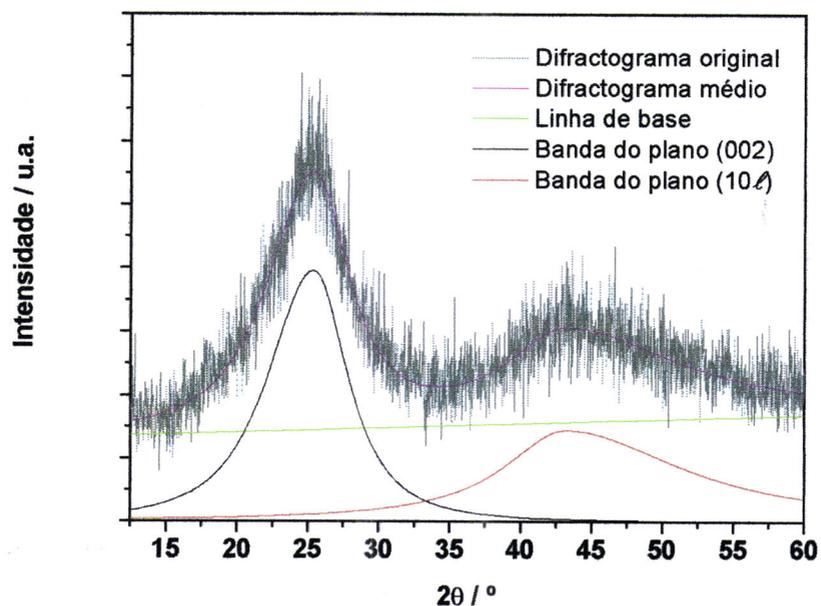


Figura All.11 – Difractograma de raios X da amostra A7/NaOH/1.

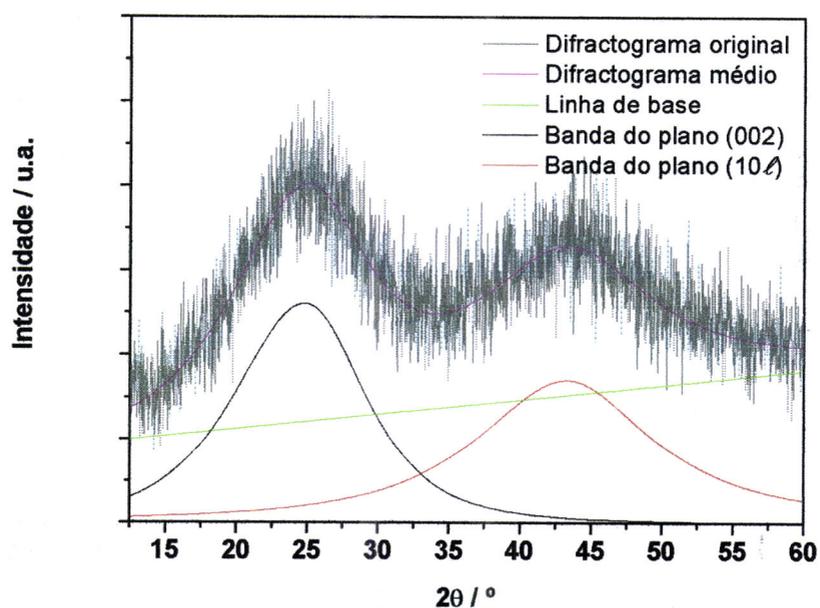


Figura All.12 – Difractograma de raios X da amostra C4/NaOH/2.

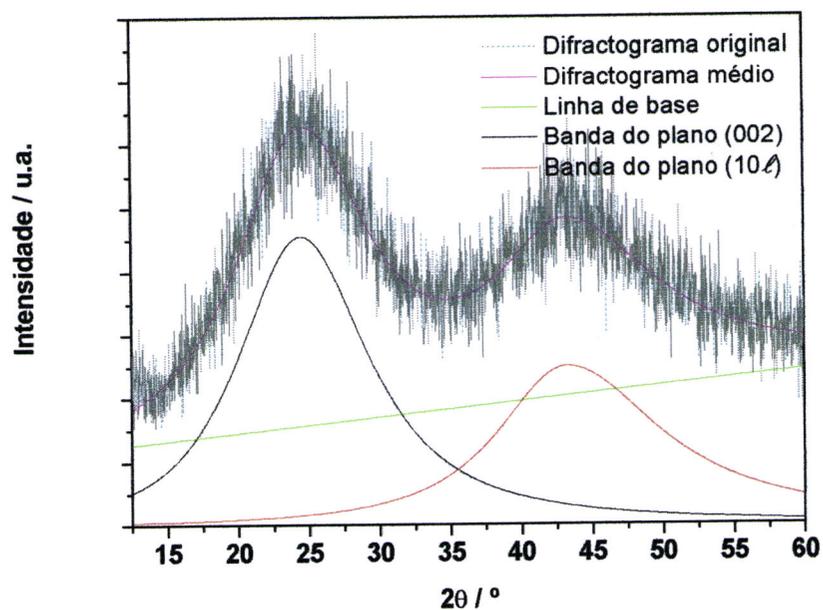


Figura AII.13 – Diffractograma de raios X da amostra A7/KOH/1.

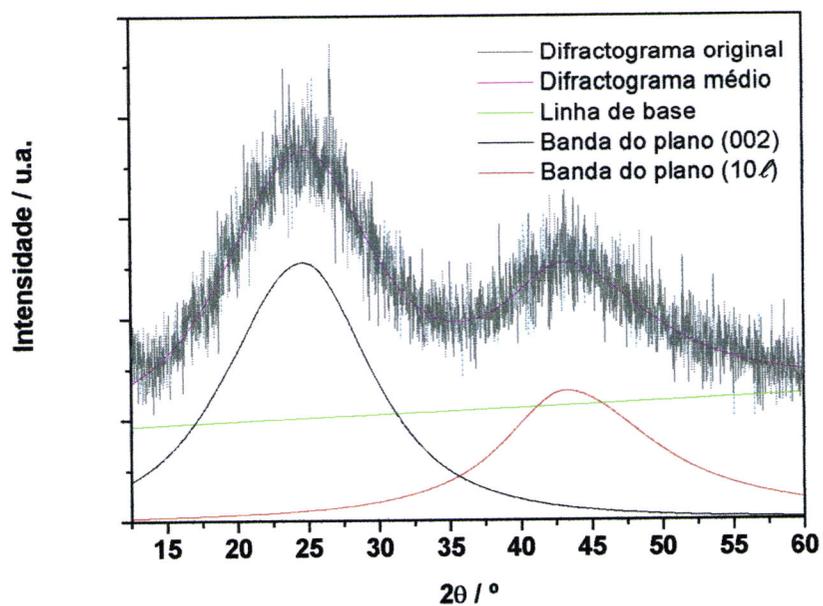


Figura AII.14 – Diffractograma de raios X da amostra C4/KOH/2.



# **Anexo III**



AIII.1 – Um exemplo da aplicação das equações de Langmuir, McKay, Freundlich e DRK ao sistema C8.750-48/*p*-nitrofenol (amostra/composto fenólico)

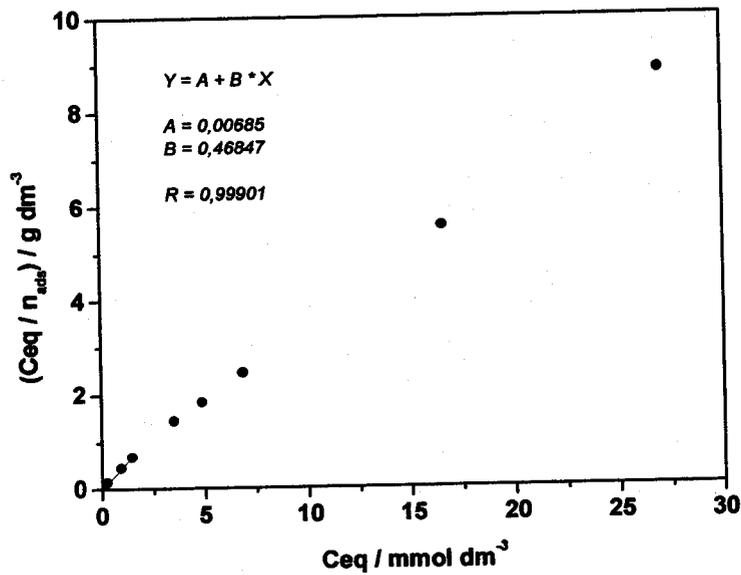


Figura AIII.1 – Aplicação da equação de Langmuir ao sistema C8.750-48/*p*-nitrofenol.

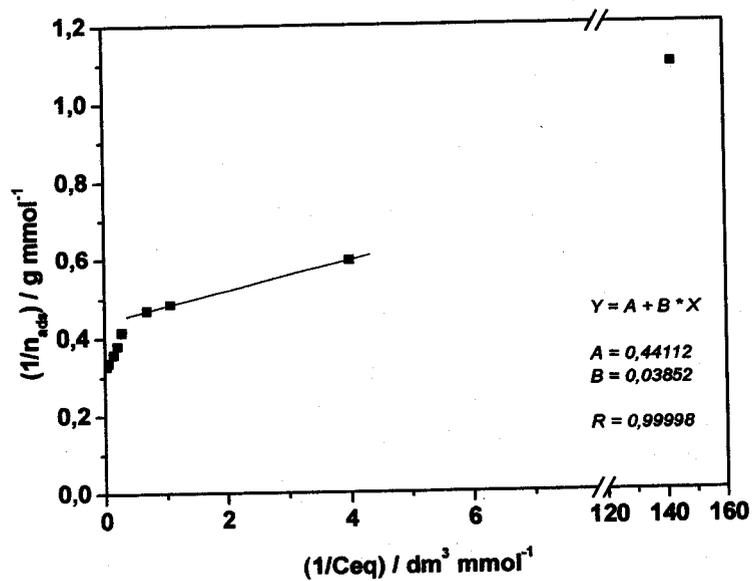


Figura AIII.2 – Aplicação da equação de McKay ao sistema C8.750-48/*p*-nitrofenol.

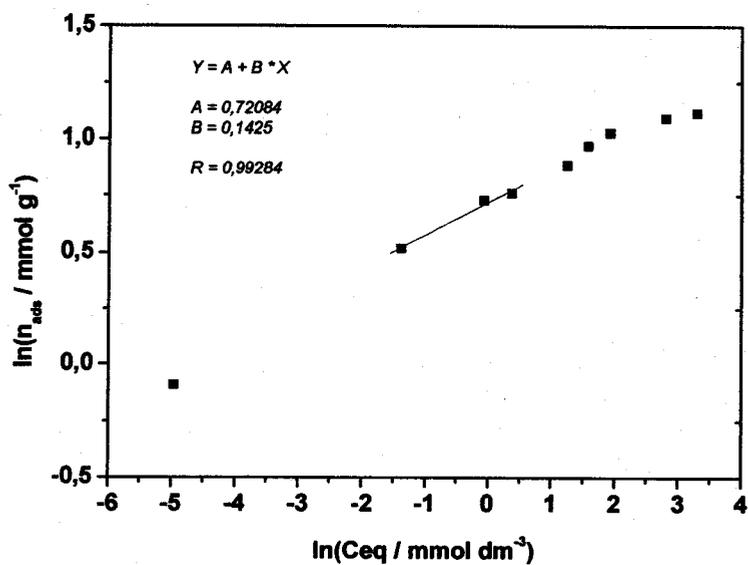


Figura AIII.3 – Aplicação da equação de Freundlich ao sistema C8.750-48/*p*-nitrofenol.

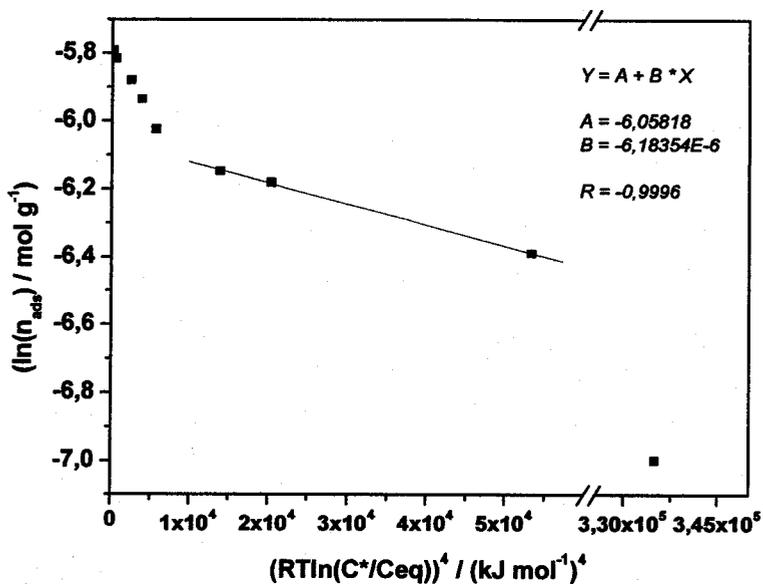


Figura AIII.4 – Aplicação da equação de DRK ao sistema C8.750-48/ *p*-nitrofenol (C\* concentração de saturação).

# **Bibliografia**



- 1 - [www.naturlink.pt](http://www.naturlink.pt); [www.iniap.min-agricultura.pt](http://www.iniap.min-agricultura.pt); [www.min-agricultura.pt](http://www.min-agricultura.pt)
- 2 - Carrott, P.J.M., Ribeiro Carrott, M.M.L. e Lima, R.P., Preparation of activated carbon "membranes" by physical and chemical activation of cork, *Carbon* 37, 515 (1999).
- 3 - [www.corkmasters.com](http://www.corkmasters.com); [www.ctcor.com](http://www.ctcor.com)
- 4 - Borges, M.A.C., Ferreira, J.M.L., Roseira, I., Rosmaninho, M.H.A.C. e Silva, A.J.F., A cortiça, in *Ciência e tecnologia dos materiais*, A.G. Castro (Co-ordination), Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro (1988).
- 5 - Pereira, H., Produção e utilização da cortiça: situação actual e perspectivas de desenvolvimento, *Boletim do instituto dos produtos florestais* 545, 99 (1984).
- 6 - Fortes, M.A., Cork and corks, *European Rev.* 1, 189 (1993).
- 7 - Pereira, H., Chemical composition and variability of cork from *Quercus suber* L., *Wood Sci. Technol.* 22, 211 (1988).
- 8 - Gil, L.M.C.C., A química da cortiça: ponto da situação, *Química* 50, 20 (1993).
- 9 - Graça, J.A.R. e Pereira, H.M.N., Suberinas e cutinas: biopoliésteres das plantas, in *Química de polímeros*, J.S.S. Melo, M.J. Moreno, H.D. Burrows, M.H. Gil (Co-ordination), Imprensa da Universidade de Coimbra, Coimbra (2004)
- 10 - Cordeiro, N., Aurenty, P., Belgacem, N.M., Gandini, A. e Neto, C.P., Surface Properties of Suberin, *J. Colloid Interface Sci.* 187, 498 (1997).
- 11 - Ziegler-Mohammed, I., Holmgren, A., Forsling, W., Lindberg, M. e Ranheimer, M., Mechanism of the adsorption process of pinosylvin and some polyhydroxybenzenes onto the structure of lignin, *Vib. Spectrosc.* 36, 65 (2004).
- 12 - Sharma, R.K., Wooten, J.B., Baliga, V.L., Lin, X., Chan, W.G. e Hajaligol, M.R., Characterization of chars from pyrolysis of lignin, *Fuel* 83, 1469 (2004).
- 13 - Siau, J.F., *Transport processes in wood*, T.E. Timell (Ed.), Springer-Verlag, New York (1984).
- 14 - Zhao, Y., Chany II, C.J., Sims, P.F.G. e Sinnott, M.L., *J. Biotechnol.* 57, 181 (1997).
- 15 - Bardet, M., Foray, M.F., Maron, S., Goncalves, P. e Trãn, Q.K., Characterization of wood components of Portuguese medieval dugout canoes with high-resolution solid-state NMR, *Carbohydr. Polym.* 57, 419 (2004).
- 16 - Pereira, H., Rosa, M.E. e Fortes, M.A., The cellular structure of cork from *Quercus suber* L., *IAWA Bulletin* 8, 213 (1987).

- 17 - Pereira, H. E Ferreira, E., Scanning electron microscopy observations of insulation cork agglomerates, *Mater. Sci. Eng. A-Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process.* 111, 217 (1989).
- 18 - Beall, F.C. e Eickner, H.W., Thermal degradation of wood components: a review of the literature, U.S.D.A. FOREST SERVICE RESEARCH PAPER (1970).
- 19 - Pereira, H., The thermochemical degradation of cork, *Wood Sci. Technol.* 26, 259 (1992).
- 20 - Gonçalves, E., The cork report – A study on the economics of cork, Royal society for the protection of birds, Bedford, UK (2000).
- 21 - Natividade, J.V., Subericultura, editado pelo Ministério da Economia, Direcção Geral dos serviços florestais e aquícolas, Porto, Portugal (1950).
- 22 - Marsh, H., Heintz, E.A. e Rodriguez-Reinoso, F. (Eds.), Introduction to carbon technologies, Universidad de Alicante (1997).
- 23 - Bansal, R.C., Donnet J.-B. e Stoeckli, F., Active Carbon, Marcel Dekker Inc., New York (1998).
- 24 - Jankowska, H., Swiatkowski, A. e Choma, J., Active Carbon, Ellis Horwood, London (1991).
- 25 - Molina-Sabio, M., Rodriguez-Reinoso, F., Caturla, F. e M.J. Sellés, Porosity in granular carbons activated with phosphoric acid, *Carbon* 33, 1105 (1995).
- 26 - Rodriguez-Reinoso, F. e Molina-Sabio, M., Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an overview, *Carbon* 30, 1111 (1992).
- 27 - Molina-Sabio, M., Rodriguez-Reinoso, F., Caturla, F. e M.J. Sellés, Development of porosity in combined phosphoric acid-carbon dioxide activation, *Carbon* 34, 457 (1996).
- 28 - Walker, P.L.Jr., Rusinko, F. e Austin, L.G., *Adv. Catal.* 11, 133 (1959).
- 29 - Haynes, S.B., A turnover model for carbon reactivity I. Development, *Combust. Flame* 126, 1421 (2001).
- 30 - Zhu, Z., Lu, G.Q.(Max), Finnerty, J., Yang R.T., Electronic structure methods applied to gas-carbon reactions, *Carbon* 41, 635 (2003).
- 31 - Burchell, T.D., Carbon materials for advanced technologies, Pergamon (Elsevier), Oxford (1999).
- 32 - Dabrowski, A., Adsorption – from theory to practice, *Advances in colloid and interface science* 93,135 (2001).

- 33 - [www.norit.com](http://www.norit.com); [www.chemvironcarbon.com](http://www.chemvironcarbon.com); [www.calgoncarbon.com](http://www.calgoncarbon.com); [www.kxindustries.com](http://www.kxindustries.com); [www.hbcarbon.com](http://www.hbcarbon.com); [www.acf.ebigchina.com](http://www.acf.ebigchina.com)
- 34 - Gonzalez, J.C., Gonzalez, M.T., Molina-Sabio, M. e Rodriguez-Reinoso, F., Porosity of activated carbons prepared from different lignocellulosic materials, *Carbon* 33, 1175 (1995).
- 35 - López-González, J.D., Valenzuela-Calahorro, C., Navarrete-Guijosa, A. e Gomez-Serrano, V., Carbonization of olive wood: evolution of surface area and porosity with treatment temperature, *Adsorpt. Sci. Technol.* 3, 41 (1986).
- 36 - Tancredi, N., Cordero, T., Rodríguez-Mirasol, J. e Rodríguez, J.J., Activated carbons from Uruguayan Eucalyptus wood, *Fuel* 75, 1701 (1996).
- 37 - Byrne, C.E. e Nagle, D.C., Carbonization of wood for advanced materials applications, *Carbon* 35, 259 (1997).
- 38 - Molina-Sabio, M., Munecas, M.A., Rodriguez-Reinoso, F. e McEnaney, B., Adsorption of CO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> on activated carbons with a wide range of micropore size distribution, *Carbon* 33, 1777 (1995).
- 39 - Minkova, V., Marinov, S.P., Zanzi, R., Bjornbom, E., Budinova, T., Stefanova, M. e Lakov, L., Thermochemical treatment of biomass in a flow of steam or in a mixture of steam and carbon-dioxide, *Fuel Process. Technol.* 62, 45 (2000).
- 40 - Yang, T. e Lua, A.C., Characteristics of activated carbons prepared from pistachio-nut shells by physical activation, *J. Colloid Interface Sci.* 267, 408 (2003).
- 41 - Sainz-Diaz, C.I. e Griffiths, A.J., Activated carbon from solid wastes using a pilot-scale batch flaming pyrolyser, *Fuel* 79, 1863 (2000).
- 42 - González, M.T., Molina-Sabio, M. e Rodriguez-Reinoso, F., Steam activation of olive stone chars, development of porosity, *Carbon* 32, 1407 (1994).
- 43 - Zapusek, A. e Hocevar, S., Adsorption and desorption properties of lignite, em *Fundamentals of Adsorption 6*; F. Meunier Ed.; Elsevier: Paris, 653, (1998).
- 44 - González-Vilchez, P., Linares-Solano, A. López-González, J.D. e Rodriguez-Reinoso, F., The controlled reaction of active carbons with air at 350°C – I: Reactivity and changes in surface area, *Carbon* 17, 441 (1979).
- 45 - Gergova, K., Galushko, A., Petrov, N. e Minkova V., Investigation of the porous structure of activated carbons prepared by pyrolysis of agricultural by-products in a stream of water vapor, *Carbon* 30, 721 (1992).

- 46 - Gergova, K., Petrov, N. e Eser, S., Adsorption properties and microstructure of activated carbon produced from agricultural by-products by steam pyrolysis, *Carbon* 32, 693 (1994).
- 47 - Heschel, W. e Klose, E., On the suitability of agricultural by-products for the manufacture of granular activated carbon, *Fuel* 74, 1786 (1995).
- 48 - Gonzalez, J.C., Gonzalez, M.T., Molina-Sabio, M., Rodriguez-Reinoso, F. e Sepúlveda-Escribano, A., Porosity of activated carbons prepared from different lignocellulosic materials, *Carbon* 33, 1175 (1995).
- 49 - Gergova, K. e Eser, S., Effects of activation method on the pore structure of activated carbons from apricot stones, *Carbon* 34, 879 (1996).
- 50 - Molina-Sabio, M., González, M.T., Rodríguez-Reinoso, F. e Sepúlveda-Escribano, A., Effect of steam and carbon dioxide activation in the micropore size distribution of activated carbon, *Carbon* 34, 505 (1996).
- 51 - Rodríguez-Reinoso, F., Linares-Solano, A., Martín-Martínez, J.M., e López-González, J.D., The controlled reaction of active carbons with air at 350°C-II Evolution of microporosity, *Carbon* 22, 123 (1984).
- 52 - Lizzio, A.A. e Rostam-Abadi, M., Production of carbon molecular sieves from Illinois coal, *Fuel Process. Technol.* 34, 97 (1993).
- 53 - Ahmadpour, A. e Do, D.D., The preparation of activated carbon from macadamia nutshell by chemical activation, *Carbon* 35, 1723 (1997).
- 54 - Hayashi, J., Kazehaya, A., Muroyama, K. e Watkinson A.P., Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation, *Carbon* 38, 1873 (2000).
- 55 - Benaddi, H., Bandosz, T.J., Jagiello, J., Schwarz, J.A., Rouzaud, J.N., Legras, D. e Béguin, F., Surface functionality and porosity of activated carbons obtained from chemical activation of wood, *Carbon* 38, 669 (2000).
- 56 - Caturla, F., Molina-Sabio, M. e Rodríguez-Reinoso, Preparation of activated carbon by chemical activation with  $ZnCl_2$ , *Carbon* 29, 999 (1991).
- 57 - Khalili, N.R., Campbell, M., Sandi, G., Golas, J., Production of micro and mesoporous activated carbon from paper mill sludge I. Effect of zinc chloride activation, *Carbon* 38, 1905 (2000).
- 58 - Suárez-García, F., Martínez-Alonso, A. e Tascón, J.M.D., A comparative study of the thermal decomposition of apple pulp in the absence and presence of phosphoric acid, *Polym. Degrad. Stabil.* 75, 375 (2002).

- 59 - Girgis, B.S. e Ishak, M.F., Activated carbon from cotton stalks by impregnation with phosphoric acid, *Mater. Lett.* 39, 107 (1999).
- 60 - Hu, Z. e Vansat, E.F., Carbon molecular sieves produced from walnut shell, *Carbon* 33, 561 (1995).
- 61 - Jagtoyen, M. e Derbyshire, F., Activated carbons from yellow poplar and white oak by  $H_3PO_4$  activation, *Carbon* 36, 1085 (1998).
- 62 - Molina-Sabio, M., Caturla, F. e Rodriguez-Reinoso, F., Influence of the atmosphere used in the carbonization of phosphoric acid impregnated peach stones, *Carbon* 33, 1180 (1995).
- 63 - Laine, J. e Calafat, A., Factors affecting the preparation of activated carbons from coconut shell catalized by potassium, *Carbon* 29, 949 (1991).
- 64 - Diao, Y., Walawender, W.P. e Fan, L.T., Production of activated carbons from wheat using phosphoric acid activation, *Adv. Environ. Res.* 3, 333 (1999).
- 65 - International Union of Pure and Applied Chemistry, Recommendations for the characterization of porous solids, *Pure and Applied Chemistry* 57, 603 (1985).
- 66 - International Union of Pure and Applied Chemistry, Recommendations for the characterization of porous solids, *Pure and Applied Chemistry* 66, 1739 (1994).
- 67 - Oya, A., Yoshida, S., Alcaniz-Monge, J. e Linares-Solano, A., Preparation and properties of an antibacterial activated carbon fiber containing mesopores, *Carbon* 34, 53 (1996).
- 68 - Carrott, P.J.M., Ribeiro Carrott, M.M.L., Cansado, I.P.P. e Nabais J.M.V., Reference data for the adsorption of benzene on carbon materials, *Carbon* 38, 465 (2000).
- 69 - Tóth, J., Berger, F. e Dékány, I., Calculation of the BET compatible surface area from any type I isotherm measured below the critical temperature, *J. Colloid Interface Sci.* 212, 402 (1999).
- 70 - Rychlicki, G., Terzyk, A.P. e Lukaszewicz, J.P., Determination of carbon porosity from low temperature nitrogen adsorption data. A comparison of the most frequently used methods, *Colloid Surf.* 96, 105 (1995).
- 71 - Bradley, R.H., Sutherland, I. e Sheng, E., Carbon surface: area, porosity, chemistry and energy, *J. Colloid Interface Sci.* 179, 561 (1996).
- 72 - Carrott, P.J.M. e Freeman, J.J., Evolution of micropore structure of activated charcoal cloth, *Carbon* 29, 499 (1991).

- 73 - Erburgher, P., Pusset, N. e Dziejzinl, P., Active surface area of microporous carbons, *Carbon* 30, 1105 (1992).
- 74 - Stoeckli, H.F., Rebstein, P. e Ballerini, L., On the assessment of microporosity in active carbons, a comparison of theoretical and experimental data, *Carbon* 28, 907 (1990).
- 75 - Trznadel, B.J., Zietek, S. e Swiatkowski, A., Validation of the reability, of the porous structure parameters for activated carbons as evaluated on the basis of adsorption isotherms from gaseous phase, *Adsorpt. Sci. Technol.* 17, 11 (1999).
- 76 - Marcilla-Gomis, A., Garcia-Cortes, A.N. e Martín-Martínez, J.M., A new approach to quantify the microporosity of activated carbons by analysing the N<sub>2</sub>/77K and CO<sub>2</sub>/273K adsorption data by the simplex flexible method, *Carbon* 34, 1531 (1996).
- 77 - Bradley, R.H. e Rand, R., On the physical adsorption of vapours by microporous carbons, *J. Colloid Interface Sci.* 169, 168 (1995).
- 78 - Stoeckli, F., Guillot, A., Hugi-Cleary, D. e Slasli, A.M., Pore size distributions of active carbons assessed by different techniques, *Carbon* 38, 929 (2000).
- 79 - Samios, S., Stubos, A.K., Kanellopoulos, N.K., Papadopoulos, G.K., Nicholson, D. e Rigas, F., Micropore size distributions from high temperature CO<sub>2</sub> isotherm data and GCMC simulations, em *Fundamentals of Adsorption 6*; F. Meunier Ed.; Elsevier: Paris, 605 (1998).
- 80 - Tseng, R. e Tseng, S., Pore structure and adsorption performance of the KOH-activated carbons prepared from corncob, *J. Colloid Interface Sci.* 287, 428 (2005).
- 81 - Liu, H., Wang, K. e Teng, H., A simplified preparation of mesoporous carbon and the examination of the carbon accessibility for electric double layer formation, *Carbon* 43, 559 (2005).
- 82 - Huttepain, M. e Oberlin, A., Microtexture of nongraphitizing carbons and TEM studies of some activated samples, *Carbon* 28, 103 (1990).
- 83 - Paredes, J.I., Martínez-Alonso, A. e Tascón, J.M.D., Application of scanning tunneling and atomic force microscopies to the characterization of microporous and mesoporous materials, *Microporous Mesoporous Mat.* 65, 93 (2003).
- 84 - Economy, J., Daley, M., Hippo, E.J. e Tandon, D., Elucidating the pore structure of activated carbon fibers through direct imaging using scanning tunneling microscopy (STM), *Carbon* 33, 344 (1995).

- 85 - Ko, T., Kuo, W.S. e Hu, C., Raman spectroscopic study of effect of steam and carbon dioxide activation on microstructure of polyacrylonitrile-based activated carbon fabrics, *J. Appl. Polym. Sci.*, 81, 1090 (2001).
- 86 - Diduszko, R., Swiatkowski A. e Trznadel, B.J., On surface of micropores and fractal dimension of activated carbon determined on the basis of adsorption and SAXS investigations, *Carbon* 38, 1153 (2000).
- 87 - Pis, J.J., Parra, J.B., Puente, G., Rubiera, F. e Pajares, J.A., Development of macroporosity in activated carbons by effect of coal preoxidation and burn-off, *Fuel* 77, 625 (1998).
- 88 - Leon y Leon, C. e Radovic, L.R., Interfacial chemistry and electrochemistry of carbon surfaces, in *Chemistry and physics of carbon 24*, P.A. Thower (Ed.), Marcel Dekker, New York (1994).
- 89 - Ehrburger, P., Characterization of activated carbon – II. Chemistry, Science and Technology of activated carbon, in a Short Course, Alicante (1994).
- 90 - Menéndez, J.A., Xia, B., Phillips, J. e Radovic, L.R., On the modification and characterization of chemical surface properties of activated carbon, *Langmuir* 13, 3414 (1997).
- 91 - Puri, B.R., Surface complexes on carbons, in *Chemistry and physics of carbon 6*, P.L. Walker jr. (Ed.), Marcel Dekker, New York (1970).
- 92 - Leon C.A.L., Solar, J.M., Calemma, V. e Radovic, L.R., Evidence for the protonation of basal plane sites on carbon, *Carbon* 30, 797 (1992).
- 93 - Fuente, E., Menéndez, J.A., Díez, M.A., Suárez, D. e Montes-Morán, M.A., Infrared spectroscopy of carbon materials: a quantum chemical study of model compounds, *J. Phys. Chem. B* 107, 6350 (2003).
- 94 - Tessmer, C., Vidic, R. e Uranowski, L., Impact of oxygen-containing surface functional groups on activated carbon adsorption of phenols, *Environ. Sci. Technol.* 31, 1872 (1997).
- 95 - Guo, J. e Lua, A.C., Effect of surface chemistry on gas-phase adsorption by activated carbon prepared from oil-palm stone with pre-impregnation, *Sep. Purif. Technol.* 18, 47 (2000).
- 96 - Fraga, M.A., Jordão, E., Mendes, M.J., Freitas, M.M.A., Faria, J.L. e Figueiredo, J.L., Properties of carbon-supported platinum catalysts: role of carbon surface sites, *J. Catal.* 209, 355 (2002).

- 97 - Kawabuchi, Y., Kawano, S. e Mochida, I., Molecular sieving selectivity of active carbons and active carbon fibers improved by chemical vapour deposition of benzene, *Carbon* 34, 711 (1996).
- 98 - Verma, S.K. e Walker J.P.L., Preparation of carbon molecular sieves by propylene pyrolysis over microporous carbons, *Carbon* 30, 829 (1992).
- 99 - Miura, K., Hayashi, J. e Hashimoto, H., Production of molecular sieving carbon through carbonization of coal modified by organic additives, *Carbon* 29, 653 (1991).
- 100 - Carrott, P.J.M. e Ribeiro Carrott, M.M.L.,  $\gamma$ -irradiation of activated charcoal cloth. Characterization of porous solids III, studies of surface science and catalysis, J. Rouquerol, F. Rodriguez-Reinoso, K.S.W. Sing e K.K. Unger, eds., Elsevier, Amsterdão, 661 (1994).
- 101 - Boehm, H.P., Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons, *Carbon* 32, 759 (1994).
- 102 - Biniak, S., Szymanski, G., Siedlewski, J. e Swiatkowski, A., The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups, *Carbon* 35, 1799 (1997).
- 103 - Polovina, M., Babic, B., Kaluderovic, A. e Dekanski, A., Surface characterization of oxidized activated carbon cloth, *Carbon* 35, 1047 (1997).
- 104 - Hysein, K. e Schlögl, R., Preparation of large amounts of acidic surface groups, *Extended Abstracts of Carbon'94, Granada*, 336 (1994).
- 105 - Menéndez, J.A., Suárez, D., Fuente, E. e Montes-Móran, M.A., Contribution of pyrone-type structures to carbon basicity: theoretical evaluation of the pKa of model compounds, *Carbon* 37, 1002 (1999).
- 106 - Pradhan, B.K. e Sandle, N.K., Effect of different oxidizing agent treatments on the surface properties of activated carbons, *Carbon* 37, 1323 (1999).
- 107 - Lopez-Ramon, M.V., Stoeckli, F., Moreno-Castilla, C., e Carrasco-Marin, F., On the characterization of acidic and basic surface sites by various techniques, *Carbon* 37, 1215 (1999).
- 108 - Contescu, A., Contescu, C., Putyera, K. e Schwarz, J.A., Surface acidity of carbons characterized by their continuous pK distribution and Boehm titration, *Carbon* 35, 83 (1997).
- 109 - Jansen, R.J.J. e Bekkum, H., XPS of nitrogen-containing functional groups on activated carbon, *Carbon* 33, 1021 (1995).

- 110 - Carrott, P.J.M., Nabais, J.M.V., Ribeiro Carrott, M.M.L. e Menedez, J.A., Thermal treatments of activated carbon fibers using a microwave furnace, *Microporous Mesoporous Mat.* 47, 243 (2001).
- 111 - Carrott, P.J.M., Ribeiro Carrott, M.M.L., Candeias, A.J.E. e Ramalho, J.P.P., Numerical simulation of surface ionization and specific adsorption on a two-site model of a carbon surface, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 91, 2179 (1995).
- 112 - Noh, J.S. e Schwarz, J.A., Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration, *J. Colloid Interface Sci.* 130, 157 (1989).
- 113 - Zalac, S. e Kallay, N., Application of mass titration to the point of zero charge determination, *J. Colloid Interface Sci.* 149, 233 (1992).
- 114 - Badosz, T.J., Jagiello, J., Contescu, C. e Schwarz, J.A., Characterization of the surfaces of activated carbons in terms of their acidity constant distributions, *Carbon* 31, 1193 (1993).
- 115 - Noh, J.S. e Schwarz, J.A., Effect of HNO<sub>3</sub> treatment on the surface acidity of activated carbons, *Carbon* 28, 675 (1990).
- 116 - Babic, B.M., Milonjic, S.K., Polovina, M.J. e Kaludierovic, B.V., Point of zero charge and intrinsic equilibrium constants of activated carbon cloth, *Carbon* 37, 477 (1999).
- 117 - Carrott, P.J.M., Ribeiro Carrott, M.M.L., Nabais, J.M.V. e Prates Ramalho, J.P., Influence of surface ionization on the adsorption of aqueous zinc species by activated carbons, *Carbon* 35, 403 (1997).
- 118 - Gomez-Serrano, V., Acedo-Ramos, M. e Lopez-Peinado, A., Study and characterization of activated carbon treated with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 68, 82 (1997).
- 119 - Gomez-Serrano, V., Valenzuela-Calahorro, C. e Pastor-Villegas, J., Characterization of rockrose wood, char, and activated carbon, *Biomass Bioenerg.* 4, 355 (1993).
- 120 - Gomez-Serrano, V., Pastor-Villegas, J., Perez-Florindo, A., Duran-Valle, C. e Valenzuela-Calahorro, C., FT-IR study of rockrose and of char and activated carbon, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 36, 71 (1996).
- 121 - Gomez-Serrano, V., Pastor-Villegas, J., Duran-Valle, C.J. e Valenzuela-Calahorro, C., Heat treatment of rockrose char in air, effect on surface chemistry and porous texture, *Carbon* 34, 533 (1996).

- 122 - Villegas, J.P., Calahorro, C.V., Garcia, A.B. e Gomez-Serrano, V., Preparacion de carbon activado a partir de un carbonizado de jara extraida com eter de petroleo, *Anales de quimica*, 270 (1994).
- 123 - Zhu, Q., Money, S.L., Russell, A.E. e Thomas, K.M., Determination of the fate of nitrogen functionality in carbonaceous materials during pyrolysis and combustion using XANES, *Langmuir* 13, 2149 (1997).
- 124 - Raymundo-Piñero, E., Cazorla-Amorós, D., Linares-Solano, A., TPD study on the mechanism of SO<sub>2</sub> oxidation by activated carbon and activated carbon fibers, *Carbon* 39, 231 (2001).
- 125 - Figueiredo, J.L., Pereira, M.F.R., Freitas, M.M.A. e Orfão, J.J.M., Modification of the surface chemistry of activated carbons, *Carbon* 37, 1379 (1997).
- 126 - MacDonald, J.A., Evans, M.J., Liang, S., Meech, S.E., Norman, P.R. e Pears, L., Chlorine and oxygen on the carbon surface, *Carbon* 38, 1825 (2000).
- 127 - Haydar, S., Moreno-Castilla, C., Ferro-García, M.A., Carrasco-Marín, F., Rivera-Ultrilla, J., Perrard, A. e Joly, J.P., Regularities in the temperature-programmed desorption spectra of CO<sub>2</sub> and CO from activated carbons, *Carbon* 38, 1297 (2000).
- 128 - Carrott, P.J.M., Nabais, J.M.V., Ribeiro Carrott, M.M.L. e Pajares, J.A., Preparation of activated carbon fibers from acrylic textile fibers, *Carbon* 39, 1543 (2001).
- 129 - Salame, I.I. e Bandosz, T.J., Role of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbons, *J. Colloid Interface Sci.* 264, 307 (2003).
- 130 - Terzyk, A.P., Further insights into the role of carbon surface functionalities in the mechanism of phenol adsorption, *J. Colloid Interface Sci.* 268, 301 (2003).
- 131 - Stoeckli, H.F., Huguenn, D. e Laederach, A., On the characterization of the carbons blacks by various techniques, *Carbon* 32, 1359 (1994).
- 132 - Stoeckli, H.F. e Centeno, T.A., On the characterization of microporous carbons by immersion calorimetry alone, *Carbon* 35, 1097 (1997).
- 133 - Jagielo, J., Bandosz, T.J. e Schwarz, J.A., Application of inverse gas chromatography at infinite dilution to study the effects of oxidation of activated carbons, *Carbon* 30, 63 (1992).
- 134 - Papirer, E., Brendle, E., Ozil, F. e Balard, H., Comparison of the surface properties of graphite, carbon black and fullerene samples, measured by inverse gas chromatography, *Carbon* 37, 1265 (1999).

- 135 - Carrott, P.J.M. e Sing, K.S.W., Determination of gas chromatography plate heights for hydrocarbon adsorption by superactivated AX21, *J. Chromatogr.* 53, 518 (1990).
- 136 - Skowronski, J.M., Krawczyk, P. e Inagaki, M., Electrochemical characterization and modification of activated carbons prepared from spheres of phenol resin, *Extend(t)ed abstracts of carbon'96, Newcastle*, 64 (1996).
- 137 - Frysz, C.A. e Chung, D.D., Improving the electrochemical behaviour of carbon black and carbon filaments by oxidation, *Carbon* 35, 1111 (1997).
- 138 - Frysz, C.A., Shui, X. e Chung, D.D., Electrochemical behaviour of porous carbons, *Carbon* 35, 893 (1997).
- 139 - Ahmedna, M., Johns, M.M., Clarke, S.J., Marshall, W.E. e Rao, R.M., Potential of agricultural by-product-based activated carbons for use in raw sugar decolourisation, *J. Sci. Food Agric* 75, 117 (1997).
- 140 - Jenkins, G.M., Kawamura, K., Polymeric carbons-carbon fibre, glass and char, Cambridge University Press, Cambridge (1976).
- 141 - K. Kumar, R.K. Saxena, R. Kothari, D.K. Suri, N.K. Kaushik e J.N. Borha, Correlation between adsorption and x-ray diffraction studies on viscose rayon based activated carbon cloth, *Carbon* 36, 1842-1844 (1998).
- 142 - F. Suárez-García, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón, Pyrolysis of apple pulp: chemical activation with phosphoric acid, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 63, 283-301 (2002).
- 143 - Klug, H.P. e Alexander, L.E., X-ray diffraction procedures: for polycrystalline and amorphous materials, John Wiley & Sons (1974).
- 144 - Snyder, R.L., Fiala, J. e Bunge, H.J., Defect and microstructure analysis by diffraction, Oxford University Press, Oxford (1999).
- 145 - Rouquerol, F., Rouquerol, J. e Sing, K., Adsorption by powders and porous solids, Academic Press, London (1999).
- 146 - Gregg, S.J. e Sing, K.S.W., Adsorption, surface area and porosity, 2<sup>nd</sup> ed., Academic Press, London (1982).
- 147 - Everett, D.H. e Powl, J.C., Adsorption in slit-like and cylindrical micropores in the Henry's law region, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 72, 619 (1976).
- 148 - Brunauer, S., Deming, L.S., Deming, W.E. e Teller, E., On a theory of the van der Waals adsorption of gases, *J. Am. Chem. Soc.* 62, 1723 (1940).
- 149 - Sing, K.S.W., Physical adsorption: theory, experiments and applications, NATO series in mathematics, vol. 495. Dordrecht: Kluwer Academic (1996).

- 150 - Brunauer, S., Emmett, P.H. e Teller, E., Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Am. Chem. Soc.* 60, 309 (1938).
- 151 - Langmuir, I., The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.* 40, 1361 (1918).
- 152 - Rouquerol, F., Rouquerol, J. e Imelik, B., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 635.
- 153 - Sing, K.S., Everett, D.H., Haul, R.A., Pieritti, R.A., Rouquerol, J. e Siemieniewska, Reporting physisorption data for gas solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure Appl. Chem.* 57, 603 (1985).
- 154 - Rodríguez-Reinoso, F. e Linares-Solano, A., Microporous structure of carbon activated as revealed by adsorption methods, in *Chemistry and physics of carbon 21*, Marcel Dekker, New York (1989).
- 155 - Carrott, P.J.M., Roberts, R.A. e Sing, K.S.W., Adsorption of nitrogen by porous and nonporous carbons, *Carbon* 25, 59 (1987).
- 156 - Sato, M., Sukegawa, T., Suzuki, T. e Kaneko, K., Surface fractal dimension of less-crystalline carbon micropore walls, *Journal of physical chemistry B* 101, 1845 (1996).
- 157 - Cerofolini, G.F. e Meda, L., Clustering and melting in multilayer equilibrium adsorption, *J. Colloid Interface Sci.* 202, 104 (1998).
- 158 - Dubinin, M.M., Microporous structures of carbonaceous adsorbents, in *Characterisation of porous solids*, S.J. Gregg, K.S.W. Sing, H.F. Stoeckli, Eds., London (1979).
- 159 - Carrott, P.J.M., Ribeiro Carrott, M.M.L. e Roberts, R.A., Physical adsorption of gases by microporous carbons, *Colloid. Surf.* 58, 385 (1991).
- 160 - Stoeckli, H.F., Microporous carbons and their characterization: the present state of the art, *Carbon* 28, 1 (1990).
- 161 - Molina-Sabio, M., Rodríguez-Reinoso, F., Valladeres, D. e Zgrablich, G., A lattice-gas model for adsorption in microporous solids, in *Characterization of porous solids III*, J. Rouquerol, F. Rodríguez-Reinoso, K.S.W. Sing, K.K. Unger (Eds.), Elsevier, Amsterdam, 573 (1994).
- 162 - Dubinin, M.M. e Stoeckli, H.F., Homogenous and heterogenous micropore structures in carbonaceous adsorbents, *J. Colloid Interface Sci.* 75, 34 (1980).
- 163 - Sing, K.S.W., Surface area determination, *Proc. Int. Symp.*, D.H. Everett e R.H. Ottewill eds., Butterworths, London (1970).

- 164 - Carrott, P.J.M., Roberts, R.A. e Sing, K.S.W., Characterization of porous solids I, K.K. Unger, J. Rouquerol, K.S.W. Sing e H. Kral (Eds.), Elsevier, Amsterdam (1988).
- 165 - Carrott, P.J.M., Drummond F.C., Kenny M.B., Roberts R.A. e Sing K.S.W., Colloid Surf. 37, 1 (1989).
- 166 - Isirikyan, A.A. e Kiselev, A.V., The absolute adsorption isotherms of vapors of nitrogen, benzene and n-hexane, and the heats of adsorption of benzene and n-hexane on graphitized carbon blacks. I. Graphitized thermal blacks, J. Phys. Chem. 65, 601 (1961).
- 167 - Isirikyan, A.A. e Kiselev, A.V., Adsorption isotherms of nitrogen, benzene and n-hexane, and the heats of adsorption of benzene and n-hexane on graphitized carbon blacks. II. Adsorption on graphitized channel blacks, J. Phys. Chem. 66, 205 (1962).
- 168 - Isirikyan, A.A. e Kiselev, A.V., Adsorption isotherms of nitrogen, benzene and n-hexane, and the heats of adsorption of benzene and n-hexane on graphitized carbon blacks. III. The thermodynamic characteristics of adsorption equilibria, J. Phys. Chem. 66, 210 (1962).
- 169 - Mahajan, O.P., CO<sub>2</sub> surface area of coals the 25-years paradox, Carbon 29, 735 (1991)
- 170 - Mariwala, R.K., Acharya, M. e Foley, H.C., Adsorption of halocarbons on a carbon molecular sieve, Microporous Mesoporous Mat. 22, 281 (1998).
- 171 - López-Ramon, M.V., Stoeckli, F., Moreno-Castilla, C. e Carrasco-Marin, F., Specific and non specific interactions between methanol and ethanol and active carbons, Langmuir 16, 5967 (2000).
- 172 - Chipofya, V., McConnachie, G., Warhurst, A., Patey, E. e Ridgeon, H., Odour testing using moringa carbon, 23<sup>rd</sup> WEDC Conference, Durban, South Africa (1997).
- 173 - Martin, R.J., Activated carbon product selection for water and wastewater treatment, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 19, 435 (1980).
- 174 - Cloirec, P.L., Brasquet, C. e Subrenat, E., Adsorption onto fibrous activated carbon: applications to water treatment, Energy Fuels 11, 331 (1997).
- 175 -Radovic, L.B., Moreno-Castilla, C. e Rivera-Utrilla, J., Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions, in Chemistry and physics of carbon 27, Marcel Dekker, New York (2001).
- 176 - Kilduff, J.E. e King, C.J., Effect of carbon adsorbent surface properties on the uptake and solvent regeneration of phenol, Ind. Eng. Chem. Res. 36, 1603 (1997).

- 177 - Teng, H. e Hsieh, C.T., Influence of surface characteristics on liquid-phase adsorption of phenol by activated carbons prepared from bituminous coal, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37, 3618 (1998).
- 178 - Kaewpravit, C., Hequet, E., Abidi, N. e Gourlot, J.P., Application of methylene blue adsorption to cotton fiber specific surface area measurement: part I. Methodology, *Journal of cotton science* 2, 164 (1998).
- 179 - Choma, J., Burakiewicz-Mortka, W., Jaroniec, M., Gilpin, R.K., Studies of the structural heterogeneity of microporous carbons using liquid/solid adsorption isotherms, *Langmuir* 9, 2555 (1993).
- 180 - Heuchel, M. e Jaroniec, M., Comparison of energy distributions calculated for active carbons from benzene gas/solid and liquid/solid adsorption data, *Langmuir* 11, 1297 (1995).
- 181 - Heuchel, M. e Jaroniec, M., Use of simulated adsorption isotherms to study surface and structural heterogeneities of microporous solids, *Langmuir* 11, 4532 (1995).
- 182 - Jaroniec, M., Thermodynamic modelling and prediction of the interfacial equilibria for organic compounds adsorbed from dilute aqueous solutions on active carbons, *Abstracts for carbons materials for the environment*, Charleston, SC: American Carbon Society Workshop, 17 (1996).
- 183 - Belfort, G., Adsorption on carbon: theoretical considerations, *Environ. Sci. Technol.* 14, 911 (1980).
- 184 - Müller, G., Radke, C.J. e Prausnitz, J.M., Adsorption of weak organic electrolytes from aqueous solution on activated carbon. Effect of pH, *J. Phys. Chem.* 84, 369 (1980).
- 185 - Nevskaja, D.M., Santianes, A., Muñoz, V. e Ruíz, A.G., Interaction of aqueous solutions of phenol with commercial activated carbons: an adsorption and kinetic study, *Carbon* 37, 1065 (1999).
- 186 - Jiang, Z., Liu, Y., Sun, X., Tian, F., Sun, F., Liang, C., You, W., Han, C. e Li, Can, Activated carbons chemically modified by concentrated H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> for the adsorption of the pollutants from wastewater and the dibenzothiophene from fuel oils, *Langmuir* 19, 731 (2003).
- 187 - Walker, G.M. e Weatherley, Adsorption of acid dyes on to granular activated carbon in fixed beds, *Water Res.* 31, 2093 (1997).
- 188 - Pereira, M.F.R., Soares, S.F., Órfão, J.J.M. e Figueiredo, J.L., Adsorption of dyes on activated carbons: influence of surface chemical groups, *Carbon* 41, 811 (2003).

- 189 - Shirgaonkar, I.Z., Jogiekar, H.S., Mundale, V.D. e Joshi, J.B., Adsorption equilibrium data for substituted phenols on activated carbon, *J. Chem. Eng. Data* 37, 175 (1992).
- 190 - Colella, L.S., Armenante, P.M., Kafkewitz, D., Allen, S.J. e Balasundaram, V., Adsorption isotherms for chlorinated phenols on activated carbons, *J. Chem. Eng. Data* 43, 573 (1998).
- 191 - Rajeshwarisivaraj, Sivakumar, S., Senthilkumar, P. e Subburam, V., Carbon from cassava peel, na agricultural waste, as na adsorbent in the removal of dyes and metal ions from aqueous solution, *Bioresour. Technol.* 80, 233 (2001).
- 192 - Mangun, C.L., Daley, M.A. e Economy, J., Chemical modification of activated carbon for enhanced removal of toxic contaminants, 88<sup>th</sup> Annual Meeting & Exhibition, San Antonio, Texas, U.S.A. (1995).
- 193 - Utrilla, J.R., Hidalgo, E.U., Garcia, M.A.F. e Castilla, C.M., Comparison of activated carbons prepared from agricultural raw materials and Spanish lignites when removing chlorophenols from aqueous solutions, *Carbon* 29, 613 (1991).
- 194 - Monneyron, P., Brasquet, C.F., Sakoda, A., Suzuki, M. e Cloirec, P.L., Competitive adsorption of organic micropollutants in the aqueous phase onto activated carbon cloth: comparison of the IAS model and neural networks in modelling data, *Langmuir* 18, 5163 (2002).
- 195 - Güzel, F. e Uzun, I., Determination of the micropore structures of activated carbons by adsorption of various dyestuffs from aqueous solution, *Turk. J. Chem.* 26, 369 (2002).
- 196 - Rozada, F., Calvo, L.F., García, A.I., Villacorta, J.M. e Otero, M., Dye adsorption by sewage sludge-based activated carbons in batch and fixed-bed systems, *Bioresour. Technol.* 87, 221 (2003).
- 197 - Garg, V.K., Gupta, R., Yadav, A.B. e Kumar, R., Dye removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust, *Bioresour. Technol.* 89, 121 (2003).
- 198 - Gupta, V.K., Srivastava, S.K. e Mohan, D., Equilibrium uptake, sorption dynamics, process optimisation, and column operations for the removal and recovery of malachite green from wastewater using activated carbon and activated slag, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36, 2207 (1997).
- 199 - Dai, M., Mechanism of adsorption for dyes on activated carbon, *J. Colloid Interface Sci.* 198, 6 (1998).

- 200 - Rengaraj, S., Moon, S.H., Sivabalan, R., Arabindoo, B. e Murugesan, V., Removal of phenol from aqueous solution and resin manufacturing industry wastewater using an agricultural waste: rubber seed coat, *J. Hazard. Mater.* 89, 185 (2002).
- 201 - Sirichote, O., Innajitara, W., Chuenchom, L., Chunchit, D. e Naweekan, K., Adsorption of iron (III) on activated carbons obtained from bagasse, pericarp of rubber fruit and coconut shell, *Journal of Science Technology* 24, 235 (2002).
- 202 - Gupta, V.K., Equilibrium uptake, sorption dynamics, process development, and column operations for the removal of copper and nickel from aqueous solution and wastewater using activated slag, a low-cost adsorbent, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37, 192 (1998).
- 203 - Toledo, I.B., Utrilla, J.R., García, M.A.F. e Castilla, C.M., Influence of the oxygen surface complexes of activated carbons on the adsorption of chromium ions from aqueous solutions: effect of sodium chloride and humic acid, *Carbon* 32, 93 (1994).
- 204 - Dastgheib, S.A. e Rockstraw, D.A., Pecan shell activated carbon: synthesis, characterization, and application for the removal of copper from aqueous solution, *Carbon* 39, 1849 (2001).
- 205 - Periasamy, K. e Namasivayam, C., Process development for removal and recovery of cadmium from wastewater by a low-cost adsorbent: adsorption rates and equilibrium studies, *Ind. Eng. Chem. Res.* 33, 317 (1994).
- 206 - Kadirvelu, K., Brasquet, C.F. e Cloirec, P.L., Removal of Cu(II), Pb(II), and Ni(II) by adsorption onto activated carbon cloths, *Langmuir* 16, 8404 (2000).
- 207 - Krishnan, K.A. e Anirudhan, T.S., Uptake of heavy metals in batch systems by sulfurized steam activated carbon prepared from sugarcane bagasse pith, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41, 5085 (2002).
- 208 - Coughlin, R.W. e Ezra, F.S., Role of surface acidity in the adsorption of organic pollutants on the surface of carbon, *Environ. Sci. Technol.* 2, 291 (1968).
- 209 - Radovic, L.R., Silva, I.F., Ume, J.I., Menéndez, J.A., Leon, C.A.L. e Scaroni, A.W., An experimental and theoretical study of the adsorption of aromatics possessing electron-withdrawing and electron-donating functional groups by chemically modified activated carbons, *Carbon* 35, 1339 (1997).
- 210 - Haghseresth, F. e Lu, G.Q., Adsorption characteristics of phenolic compounds onto coal-reject-derived adsorbents, *Energy Fuels* 12, 1100 (1998).

- 211 - Jung, M.W., Ahn, K.H., Lee, Y., Kim, K.P., Rhee, J.S., Park, J.T., Paeng, K.J., Adsorption characteristics of phenol and chlorophenols on granular activated carbons (GAC), *Microchem. J.* 70, 123 (2001).
- 212 - Degs, Y.A., Khraisheh, M.A.M., Allen, S.J. e Ahmad, M.N., Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent, *Water Res.* 34, 927 (2000).
- 213 - Ania, C.O., Parra, J.B. e Pis, J.J., Effect of texture and surface chemistry on adsorptive capacities of activated carbons for phenolic compounds removal, *Fuel Process. Technol.* 77-78, 337 (2002).
- 214 - Radke, J.C. e Prausnitz, J.M., Adsorption of organic solutes from dilute aqueous solution on activated carbon, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 11, 445 (1972).
- 215 - Martin, M.L.G., Calahorra, C.V. e Serrano, V.G., Adsorción de p-nitrofenol en disolución acuosa por negros de carbon. Efecto de la temperatura. Entalpia de adsorción, *Anales de química* 87, 1036 (1991).
- 216 - Haghseresht, F., Nouri, S. e Lu, G.Q., Effects of the solute ionization on the adsorption of aromatic compounds from dilute aqueous solutions by activated carbon, *Langmuir* 18, 1574 (2002).
- 217 - Snoeyink, V.L., Webber, W.J. e Mark, H.B., Sorption of phenol and nitrophenol by active carbon, *Environ. Sci. Technol.* 3, 918 (1969).
- 218 - Dutta, S., Basu, J.K. e Ghar, R.N., Studies on adsorption of p-nitrophenol on charred saw-dust, *Sep. Purif. Technol.* 21, 227 (2001).
- 219 - Giles, C.H., MacEwan, T.H., Nakhwa, S.N. e Smith, D., Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids, *J. Chem. Soc.* 3973 (1960).
- 220 - Juang, R.S., Wu, F.C. e Tseng, R.L., Adsorption isotherms of phenolic compounds from aqueous solutions onto activated carbon fibers, *J. Chem. Eng. Data* 41, 487 (1996).
- 221 - Stoeckli, F., López-Ramón, M.V. e Moreno-Castilla, C., Adsorption of phenolic compounds from aqueous solutions, by activated carbons, described by the Dubinin-Astakhov Equation, *Langmuir* 17, 3301 (2001).
- 222 - Allen, S.J., Gan, Q., Matthews, R. e Johnson, P.A., Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu, *Bioresour. Technol.* 88, 143 (2003).

- 223 - Ismadji, S. e Bhatia, S.K., Investigation of network connectivity in activated carbons by liquid phase adsorption, *Langmuir* 16, 9303 (2000).
- 224 - Bercic, G., Pintar, A. e Levec, J., Desorption of phenol from activated carbon by hot water regeneration. Desorption Isotherms, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35, 4619 (1996).
- 225 - Salvador, F. e Jiménez, C.S., A new method for regenerating activated carbon by thermal desorption with liquid water under subcritical conditions, *Carbon* 34, 511 (1996).
- 226 - Ferro-García, M.A., Rivera-Utrilla, J., Bautista-Toledo, I. e Moreno-Castilla, C., Chemical and Thermal Regeneration of an Activated Carbon Saturated with Chlorophenols, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 67, 183 (1996).
- 227 - Álvarez, P.M., Beltrán, F.J., Gómez-Serrano, V., Jaramillo, J. e Rodríguez, E.M., Comparison between thermal and ozone regenerations of spent activated carbon exhausted with phenol, *Water Res.* 38, 2155 (2004).
- 228 - Sheintuch, M. e Matatov-Meytal, Y.I., Comparison of catalytic processes with other regeneration methods of activated carbon, *Catal. Today* 53, 73 (1999).
- 229 - Pelech, R., Milchert, E. e Wróblewska, A., Desorption of chloroorganic compounds from a bed of activated carbon, *J. Colloid Interface Sci.* 285, 518 (2005).
- 230 - Salvador, F. e Jiménez, C.S., Effect of regeneration treatment with liquid water at high pressure and temperature on the characteristics of three commercial activated carbons, *Carbon* 37, 577 (1999).
- 231 - Hamdaoui, O., Naffrechoux, E., Tifouti, L. e Pétrier, C., Effects of ultrasound on adsorption-desorption of p-chlorophenol on granular activated carbon, *Ultrason. Sonochem.* 10, 109 (2003).
- 232 - Ania, C.O., Menéndez, J.A., Parra, J.B. e Pis, J.J., Microwave-induced regeneration of activated carbons polluted with phenol. A comparison with conventional thermal regeneration, *Carbon* 42, 1383 (2004).
- 233 - Zhang, H., Regeneration of exhausted activated carbon by electrochemical method, *Chem. Eng. J.* 85, 81 (2002).
- 234 - Rivera-Utrilla, J., Ferro-García, M.A., Bautista-Toledo, I., Sánchez-Jiménez, C., Salvador, F. e Merchán, M.D., Regeneration of ortho-chlorophenol-exhausted activated carbons with liquid water at high pressure and temperature, *Water Res.* 2003, 37, 1905.
- 235 - Minghong, W., Borong, B., Ruimin, Z., Jinliang, Z. e Longxin, H., The regeneration of polluted activated carbon by radiation techniques, *Radiat. Phys. Chem.* 53, 431 (1998).

- 236 - Narbaitz, R.M. e Cen, J., Alternative methods for determining the percentage regeneration of activated carbon, *Water Res.* 31, 2532 (1997).
- 237 - Lewandowski, G.A. e DeFilippi, L.J., Biological treatment of hazardous wastes, John Wiley & Sons (1998).
- 238 - Madras, G., Erkey, C. e Akgerman, A. Supercritical fluid regeneration of activated carbon loaded with heavy molecular weight organics, *Ind. Eng. Chem. Res.* 32, 1163 (1993).
- 239 - Bordeje-García, E., Kapteijn, F. e Moulijn, J.A., Preparation and characterisation of carbon-coated monoliths for catalyst supports, *Carbon* 40, 1079 (2002).
- 240 - Burchell, T.D., Judkins, R.R., Rogers, M.R. e Williams, A.M., A novel process and material for the separation of carbon dioxide and hydrogen sulfide gas mixtures, *Carbon* 35, 1279 (1997).
- 241 - Burchell, T.D. e Rogers, M.R., Carbon fibers based natural gas storage monoliths, Ext. Abstract, Gas storage workshop, Kingston, (2001).
- 242 - Yates, M., Blanco, J., Avila, P. e Martin, M.P., Honeycomb monoliths of activated carbons for effluent gas purification, *Microporous Mesoporous Mat.* 37, 201 (2000).
- 243 - Yates, M., Blanco, J., Martin-Luengo, M.A. e Martin, M.P., Vapor adsorption capacity of controlled porosity honeycomb monoliths, *Microporous Mesoporous Mat.* 65, 219 (2003).
- 244 - Fuertes, A.B., Adsorption-selective carbon membrane for gas separation, *J. Membr. Sci.* 177, 9 (2000).
- 245 - Shusen, W., Meiyun, Z. e Zhizhong, W., Asymmetric molecular sieve carbon membranes, *J. Membr. Sci.* 109, 267 (1996).
- 246 - Fuertes, A.B. e Centeno, T.A., Carbon molecular sieve membranes from polyetherimide, *Microporous Mesoporous Mat.* 26, 23 (1998).
- 247 - Kocirik, M., Brych, J. e Hradil, J., Carbonization of bead-shaped polymers for application in adsorption and in composite membranes, *Carbon* 39, 1919 (2001).
- 248 - Gadkaree, K.P. e Jaroniec, M., Pore structure development in activated carbon honeycombs, *Carbon* 38, 983 (2000).
- 249 - MacDonald, J.A.F. e Quinn, D.F., Carbon adsorbents for natural gas storage, *Fuel* 77, 61 (1998).
- 250 - Miura, K., Nakagawa, H. e Okamoto, H., Production of high density activated carbon fiber by a hot briquetting method, *Carbon* 38, 119 (2000).

- 251 - Marbán, G., Fuertes, A.B. e Nevskaja, D.M., Dry formation of low-density Nomex rejects-based activated carbon fiber composites, *Carbon* 38, 2167 (2000).
- 252 - Sorptomatic 1990, Instruction Manual, P/N 317 13032.
- 253 - Spectrophotometer Model U-3010, Instruction Manual, Hitachi Ltd., Japan (2001).
- 254 - EuroEA 3000 Series, Eurovector CHNS-O Elemental Analyser, Instruction Manual, EuroVector SpA, Milan, Italy.
- 255 - Thermal Analyzers DSC, TGA and STA, Rheometric Scientific (2002).
- 256 - D8 Advance, D8 Discover, X-ray Diffractometer, User's Manual, Vol. I (1998) e Vol. II (1999), Bruker axs, Karlsruhe, West Germany.
- 257 - FT-IR Applications, Perkin Elmer, United Kingdom (1994).
- 258 - Cao, N., Darmstadt, H., Soutric, F. e Roy, C., Thermogravimetric study on the steam activation of charcoals obtained by vacuum and atmospheric pyrolysis of softwood bark residues, *Carbon* 40, 471 (2002).
- 259 - Aygun, A., Yenisoy-Karakas, S. e Duman, I., Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties, *Microporous Mesoporous Mat.* 66, 189 (2003).
- 260 - You, S.Y., Park, Y.H. e Park, C.R., Preparation and properties of activated carbon fabric from acrylic fabric waste, *Carbon* 38, 1453 (2000).
- 261 - Rodriguez-Reinoso, F., Pastor, A.C., Marsh, H. e Martinez, M.A., Preparation of activated carbon cloths from viscous rayon. Part II: physical activation processes, *Carbon* 38, 379 (2000).
- 262 - Jeffrey, A.B. e Ronald, J.S., Chemical composition and bioavailability of thermally altered *Pinus resinosa* (Red pine) wood, *Org. Geochem.* 33, 1093 (2002).
- 263 - Nabais, J.M.V., Preparação e modificação de fibras de carbono activadas a partir de fibras têxteis acrílicas, Tese de Doutoramento, Universidade de Évora (2002).
- 264 - McKee, D.W., Spiro, C.L. e Lamby, E.J., The inhibition of graphite oxidation by phosphorus additives, *Carbon* 22, 285 (1984).
- 265 - Lillo-Ródenas, M.A., Cazorla-Amorós, D. e Linares-Solano, A., Understanding chemical reactions between carbons and NaOH e KOH. An insight into the chemical activation mechanism, *Carbon* 41, 267 (2003).
- 266 - Nyquist, R.A. e Kagel, R.O., *Infrared spectra of inorganic compounds*. New York: Academic Press, 1971.

- 267 – Mui, E.L.K., Ko, D.C.K. e McKay, G., Production of active carbons from waste tyres -a review, *Carbon* 42, 2789 (2004).
- 268 – Chang, C.F., Chang, C.Y. e Tsai, W.T., Effects of burn-off and activation temperature on preparation of activated carbon from corn cob agrowaste by CO<sub>2</sub> and steam, *J. Colloid Interface Sci.* 232, 45 (2000).
- 269 – Rodriguez-Reinoso, F., Molina-Sabio, M., González, M.T., The use of steam and CO<sub>2</sub> as activating agents in the preparation of activated carbons, *Carbon* 33, 15 (1995).
- 270 – Carrott, P.J.M. e Ribeiro Carrott, M.M.L., Evaluation of the Stoeckli method for the estimation of micropore size distributions of activated charcoal cloths, *Carbon* 37, 647 (1999).
- 271 – Martin-Gullon, I., Marco-Lozar, J.P., Cazorla-Amorós, D. e Linares-Solano, A., Analysis of the microporosity shrinkage upon thermal post-treatment of H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activated carbons, *Carbon* 42, 1339 (2004).
- 272 – Toles, C., Rimmer, S. e Hower, J.C., Production of activated carbons from a Washington lignite using phosphoric acid activation, *Carbon* 34, 1419 (1996).
- 273 – Carvalho, A.P., Cardoso, B., Pires, J. e Brotas de Carvalho, M., Preparation of activated carbons from cork waste by chemical activation with KOH, *Carbon* 41, 2873 (2003).
- 274 – Okada, K., Yamamoto, N., Kameshima, Y. e Yasumori, A., Porous properties of activated carbons from waste newspaper prepared by chemical and physical activation, *J. Colloid Interface Sci.* 262, 179 (2003).
- 275 – Carrott P.J.M., Molecular sieve behaviour of activated carbons, *Carbon* 33, 1307 (1995).
- 276 – Dubinin M.M., Neimark A.V. e Serpinsky V.V., Impact of the adsorbate compressibility on the calculation of the micropore volume, *Carbon* 31, 1015 (1993).
- 277 – El-Sheikh, A.H., Newman, A.P., Al-Daffae, H.K., Phull, S. e Cresswell, N., Characterization of activated carbon prepared from a single cultivar of Jordanian Olive stones by chemical and physicochemical techniques, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 71, 151 (2004).
- 278 – Murthy, N.S., Dantas, S.O., Iqbal, Z. e Baughman, R.H., X-ray diffraction evidence for the formation of a discotic phase during graphitization, *Carbon* 39, 809 (2001).
- 279 – Kercher, A.K. e Nagle, D.C., Microstructural evolution during charcoal carbonisation by X-ray diffraction analysis, *Carbon* 41, 15 (2003).

- 280 – Caldas, M.M., Ferreira, J.M. e Borges, M.A., Abordagem sobre a caracterização química da cortiça nas várias etapas de processamento industrial, Bol. IPF-Cortiça 560, 549 (1985).
- 281 – Mata, F., Marques, V. e Pereira, H., Influência da granulometria na determinação de elementos minerais na cortiça, Bol. IPF-Cortiça 569, 68 (1986)
- 282 – Arafat, H.A., Franz, M. e Pinto, N.G., Effect of salt on the mechanism of adsorption of aromatics on activated carbon, Langmuir 15, 5997 (1999).
- 283 – <http://www.photobiology.com/photoiupac2000/Tchaikovskava/>
- 284 – Moreno-Castilla, C., Rivera-Utrilla, J., López-Ramón, M.V. e Carrasco-Marín, F., Adsorption of some substituted phenols on activated carbons from a bituminous coal, Carbon 33, 845 (1995).
- 285 – Mattson, J.S., Mark, H.B. Jr., Malbin, M.D., Weber, W.J. Jr. e Crittenden, J.C., Surface chemistry of active carbon: Specific adsorption of phenols, J. Colloid Interface Sci. 31, 116 (1969).
- 286 – Liu, X. e Pinto, N.G., Ideal adsorbed phase model for adsorption of phenolic compounds on activated carbon, Carbon 35, 1387 (1997).
- 287 – Zogorski, J.S., Faust, S.D. e Haas, J.H. Jr., The kinetics of adsorption of phenols by granular activated carbon, J. Colloid Interface Sci. 55, 329 (1976).
- 288 – Gonçalves, E.M.D.R., Estudos de adsorção de compostos fenólicos num carvão ativado comercial, Relatório de estágio, Universidade de Évora (2003).
- 289 – Dabrowski, A., Podkoscielny, P., Hubicki, Z. e Barczak, M., Adsorption of phenolic compounds by activated carbon – a critical review, Chemosphere 58, 1049 (2005).
- 290 – Zhang, H., Ye, L. e Zhong, H., Regeneration of phenol-saturated activated carbon in an electrochemical reactor, J. Chem. Technol. Biotechnol. 77, 1246 (2002).
- 291 – Loven, A.W., Perspectives on carbon regeneration, Chem. Eng. Progr., 69, 56 (1973).
- 292 – Tan, C.S. e Liou, D.C., Supercritical regeneration of activated carbon loaded and toluene with benzene, Ind. Eng. Chem. Res. 32, 1163 (1993).
- 293 – [http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/cgi-bin/cre\\_index.cgi](http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/cgi-bin/cre_index.cgi)
- 294 – Robert, D., Parra, S., Pulgarin, C., Krzton, A. e Weber, J.V., Chemisorption of phenols and acids on TiO<sub>2</sub> surface, Appl. Surf. Sci. 167, 51 (2000).

- 295 – Sabio, E., González, E., González, J.F., González-García, C.M., Ramiro, A. e Gañan, J., Thermal regeneration of activated carbon saturated with *p*-nitrophenol, *Carbon* 42, 2285 (2004).
- 296 – Carrott, P.J.M., Ribeiro Carrott, M.M.L., Mourão, P.A.M. e Lima, R.P., Preparation of activated carbons from cork by physical activation in carbon dioxide, *Adsorpt. Sci. Technol.* 21, 669 (2003).
- 297 – Carrott, P.J.M., Ribeiro Carrott, M.M.L. e Mourão, P.A.M., Pore size control in activated carbons obtained by pyrolysis under different conditions of chemical impregnated cork, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, em publicação.
- 298 – Carrott, P.J.M., Mourão, P.A.M. e Ribeiro Carrott, M.M.L., Controlling the micropore size of activated carbons for the treatment of fuels and combustion gases, *Appl. Surf. Sci.*, em publicação.

