



Preparação de carvões activados a partir de precursores naturais lenhocelulósicos

Carlos Eduardo Costa Laginhas

Dissertação para obtenção do grau de Mestre realizada nos laboratórios do grupo de Química de Superfícies e apresentada à Universidade de Évora.

Orientador: Prof. Dr. João Manuel Valente Nabais

Universidade de Évora
Departamento de Química
2011

Preparação de carvões activados a partir de precursores naturais lenhocelulósicos

Carlos Eduardo Costa Laginhas

Dissertação para obtenção do grau de Mestre realizada nos laboratórios do grupo de Química de Superfícies e apresentada à Universidade de Évora.

Orientador: Prof. Dr. João Manuel Valente Nabais

Universidade de Évora
Departamento de Química
2011

Agradecimentos

Ao meu orientador, Professor João Nabais, por acreditar, pela verdadeira inspiração, pela motivação e por ser o meu verdadeiro mentor, na vida e na ciência.

À Professora Manuela Carrott, sem a disponibilidade e vontade de superação demonstrada não seria possível a apresentação desta dissertação. Agradeço ainda a inspiração e energia transmitida decerto será algo que levarei comigo ao longo da minha vida.

Ao Professor Peter Carrott, pelos conhecimentos transmitidos ao longo do meu percurso académico, pelo apoio disponibilizado e espírito abnegado e altruísta que tanto contribuíram para a minha formação enquanto pessoa.

Ao meu grupo, Química de Superfícies, à Professora Cristina, Professora Isabel e todas as pessoas que por aquele laboratório passaram, durante a minha permanência, o vosso companheirismo e apoio em horas menos boas tornaram esta travessia um pouco menos difícil e um pouco mais agradável.

À Universidade de Évora, ao Departamento de Química e em particular ao Centro de Química de Évora, pela oportunidade de ter desenvolvido a minha formação académica e realização do estágio de Mestrado, disponibilizando recursos e condições de apoio para a execução do trabalho experimental e contribuição para o sucesso do mesmo.

Ao professor Paulo, pelas desconcertantes divagações e devaneios, que muito ajudaram a clarear a mente em momentos de maior tensão.

Luisa, *my valued companion*, pelas horas de confidencialidades, pela cumplicidade, pela amizade sincera e desinteressada, por tudo aquilo que tanto aturaste sem nunca te queixares, pela ajuda e por muito mais, obrigado!

Aos meus pais, por aquilo que sou hoje, até que provem em contrário fizeram um ótimo trabalho, por aquilo que quero ser e pelo indiscutível apoio e amor.

Ao meu irmão Nuno, à Sofia, à minha afilhada Lisandra e sobrinha Isabel, são vocês a minha força, o motor que me faz avançar e desejar mais.

Carla, a minha alma gémea, a minha outra metade, sem ti nada disto faria sentido, sem ti não seria como sou. Trazes harmonia e alegria à minha vida, mostras-me a felicidade e nunca me deixas só.

A todos o meu sincero Bem-haja!

Resumo

No presente trabalho descreve-se a produção de carvões ativados, por ativação física com dióxido de carbono, a partir de precursores lenhocelulósicos, tais como sarmento de videira, casca de amêndoa e esparto.

As propriedades texturais dos carvões ativados foram determinadas por adsorção de azoto a -196.15°C e posterior tratamento pelos métodos de BET, α_s , DR e DFT. De uma forma geral pode-se afirmar que os carvões ativados são essencialmente microporosos, com áreas aparentes BET entre 360 e $1173\text{m}^2\text{g}^{-1}$, volumes microporosos totais entre 0.17 e $0.53\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ e poros com larguras médias entre 0.785 e 1.232nm .

Os carvões ativados produzidos apresentaram características básicas, com ponto de carga zero a variar entre 9.25 e 10.83 . Por FTIR foi possível identificar a formação à superfície dos carvões de alguns grupos funcionais, nomeadamente hidroxilos, éteres, quinonas, lactonas, pironas e ligações Si-H, entre outros.

Por Difração de raios X foi possível identificar, nos carvões ativados, a presença de heteroátomos inorgânicos na forma de óxidos de Fe, Si, Al, K e Pb.

Abstract

Preparation of activated carbons from natural lignocelulosic precursors

In the present work we report a method for the production of activated carbons from lignocelulosic precursors, namely vine shoots, almond shell and esparto grass.

The textural properties were determined by nitrogen adsorption at -196.15°C . The isotherms were analyzed using the BET, α_s , DR and DFT methods. The activated carbons are mainly microporous, with BET area between 360 and $1173\text{m}^2\text{g}^{-1}$, total microporous volume in the range $0.17\text{-}0.53\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ and mean pores width of $0.78\text{-}1.23\text{nm}$.

All activated carbons presented basic characteristics, with point of zero charge between 9.25 and 10.83. The FTIR analysis showed the presence of several surface groups like hydroxyl, ethers, quinones, lactones, pyrones and Si-H bonds.

The X-ray diffraction showed the presence of some inorganic heteroatoms in the form of oxides of Fe, Si, Al, K and Pb.

Índice Geral

Agradecimentos	i
Resumo	iii
Abstract	iv
Índice Geral	v
Índice de figuras	vii
Índice de tabelas	xi
Lista de abreviaturas	xii
1. Introdução	2
1.1. História dos carvões ativados e aplicações.....	2
1.2. Carvões Ativados – Aspetos gerais	3
1.3. Resíduos lenhocelulósicos.....	6
1.4. Métodos de produção.....	7
1.5. Métodos de caracterização.....	11
1.6. Aplicações.....	22
1.7. Objetivos do trabalho	24
2. Parte Experimental	28
2.1 Equipamento, gases e reagentes.....	28
2.1.1. Adsorção de azoto a -196.15°C	28
2.1.2. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier.....	28
2.1.3. Difraccção de raios X.....	29
2.1.4. Análise Elementar	29
2.1.5. Picnometria de Hélio	29
2.1.6. Ponto de carga zero	29
2.1.7. Microscopia electrónica de varrimento.....	29

2.1.8. Espectrofotometria de absorção ultravioleta/visível	30
2.2. Procedimento.....	30
2.2.1. Preparação dos carvões ativados	30
2.2.2. Métodos de caracterização	34
3. Resultados e Discussão	40
3.1. Caracterização dos precursores	40
3.2. Produção dos carvões ativados.....	43
3.2.1. Reatividade	43
3.3. Caraterização dos carvões ativados.....	46
3.3.1. Caraterização Textural.....	47
3.3.2. Caracterização química.....	66
3.3.3. Caracterização Microestrutural.....	72
3.4. Adsorção em Fase Líquida – Remoção de Fenol e Mercúrio	82
4. Conclusões.....	90
Perspetivas de trabalho futuro	92
Bibliografia.....	96
Anexo A – Isotérmicas de adsorção de mercúrio	
Anexo B – Isotérmicas de adsorção de Fenol	

Índice de figuras

Figura 1.1. Representação esquemática do modelo de Franklin para carvões não grafitizáveis, parcialmente grafitizáveis e grafitizáveis.	4
Figura 1.2. Representação esquemática do modelo de Oberlin para a estrutura do carvão ativado.	5
Figura 1.3. Representação esquemática de algumas formas de poros (a - cilíndrica; b - garrafa; c - fenda; d - cunha).	6
Figura 1.4. Classificação das isotérmicas de adsorção de acordo com as recomendações da IUPAC.	14
Figura 1.5. Desenho esquemático das estruturas microcristalinas dos carvões ativados. d_{002} , L_c e L_a parâmetros determinados por difração de raios X.	22
Figura 2.1. Imagem do forno tubular horizontal utilizado para a ativação das amostras.	31
Figura 2.2. Esquema das condições de preparação dos carvões ativados.	32
Figura 3.1. Espectro de FTIR dos precursores (videira, casca de amêndoa e esparto).	43
Figura 3.2. Reatividade das amostras de sarmento de videira.	44
Figura 3.3. Reatividade das amostras de casca de videira.	44
Figura 3.4. Reatividade das amostras de esparto.	45
Figura 3.5. Isotérmicas de adsorção/desadsorção de azoto a -196.15°C da videira obtida por ativação a 700°C .	47
Figura 3.6. Isotérmicas de adsorção/desadsorção de azoto a -196.15°C da videira obtida por ativação a 800°C .	48
Figura 3.7. Isotérmicas de adsorção/desadsorção de azoto a -196.15°C da casca de amêndoa obtida por ativação a 700°C .	48
Figura 3.8. Isotérmicas de adsorção/desadsorção de azoto a -196.15°C da casca de amêndoa obtida por ativação a 800°C .	49
Figura 3.9. Isotérmicas de adsorção/desadsorção de azoto a -196.15°C do esparto obtida por ativação a 700°C .	49

Figura 3.10. Isotérmicas de adsorção/desadsorção de azoto a -196.15°C do esparto obtida por ativação a 800°C.	50
Figura 3.11. Representação das curvas α_s relativo às isotérmicas de adsorção de azoto a -196.15°C para a videira ativada a 700°C.	51
Figura 3.12. Representação das curvas α_s relativo às isotérmicas de adsorção de azoto a -196.15°C para a videira ativada a 800°C.	52
Figura 3.13. Representação das curvas α_s relativo às isotérmicas de adsorção de azoto a -196.15°C para a casca de amêndoa ativada a 700°C.	52
Figura 3.14. Representação das curvas α_s relativo às isotérmicas de adsorção de azoto a -196.15°C para a casca de amêndoa ativada a 800°C.	53
Figura 3.15. Representação das curvas α_s relativo às isotérmicas de adsorção de azoto a -196.15°C para o esparto ativado a 700°C.	53
Figura 3.16. Representação das curvas α_s relativo às isotérmicas de adsorção de azoto a -196.15°C para o esparto ativado a 800°C.	54
Figura 3.17. Representação gráfica da aplicação do método DR para as amostras de videira ativadas a 700°C.	55
Figura 3.18. Representação gráfica da aplicação do método DR para as amostras de videira ativadas a 800°C.	55
Figura 3.19. Representação gráfica da aplicação do método DR para as amostras de casca de amêndoa ativadas a 700°C.	56
Figura 3.20. Representação gráfica da aplicação do método DR para as amostras de casca de amêndoa ativadas a 800°C.	56
Figura 3.21. Representação gráfica da aplicação do método DR para as amostras de esparto ativadas a 700°C.	57
Figura 3.22. Representação gráfica da aplicação do método DR para as amostras de esparto ativadas a 800°C.	57
Figura 3.23. Distribuição do tamanho de poros, por NLDFT, para a videira ativada a 700°C.	60
Figura 3.24. Distribuição do tamanho de poros, por NLDFT, para a videira ativada a 800°C.	60

Figura 3.25. Distribuição do tamanho de poros, por NLDFT, para a casca de amêndoa ativada a 700°C.	61
Figura 3.26. Distribuição do tamanho de poros, por NLDFT, para a casca de amêndoa ativada a 800°C.	61
Figura 3.27. Distribuição do tamanho de poros, por NLDFT, para o esparto ativado a 700°C.	62
Figura 3.28. Distribuição do tamanho de poros, por NLDFT, para o esparto ativado a 800°C.	62
Figura 3.29. Representação gráfica da área superficial aparente e razão entre volume microporoso e mesoporoso em função do grau de queima para as amostras de videira ativadas a 700°C.	64
Figura 3.30. Representação gráfica da área superficial aparente e razão entre volume microporoso e mesoporoso em função do grau de queima para as amostras de videira ativadas a 800°C.	64
Figura 3.31. Representação gráfica da área superficial aparente e razão entre volume microporoso e mesoporoso em função do grau de queima para as amostras de casca de amêndoa ativadas a 700°C.	65
Figura 3.32. Representação gráfica da área superficial aparente e razão entre volume microporoso e mesoporoso em função do grau de queima para as amostras de casca de amêndoa ativadas a 800°C.	65
Figura 3.33. Representação gráfica da área superficial aparente e razão entre volume microporoso e mesoporoso em função do grau de queima para as amostras de esparto ativadas a 700°C.	66
Figura 3.34. Representação gráfica da área superficial aparente e razão entre volume microporoso e mesoporoso em função do grau de queima para as amostras de esparto ativadas a 800°C.	66
Figura 3.35. Espetros de infravermelho das amostras de videira ativadas a 700°C	69
Figura 3.36. Espetros de infravermelho das amostras de videira ativadas a 800°C	70
Figura 3.37. Espetros de infravermelho das amostras de casca de amêndoa ativadas a 700°C	70
Figura 3.38. Espetros de infravermelho das amostras de casca de amêndoa ativadas a 800°C	71

Figura 3.39. Espectros de infravermelho das amostras de esparto ativadas a 700°C	71
Figura 3.40. Espectros de infravermelho das amostras de esparto ativadas a 800°C	72
Figura 3.41. Difrátogramas de raios X das amostras de videira ativada a 700°C.	73
Figura 3.42. Difrátogramas de raios X das amostras de videira ativada a 800°C.	74
Figura 3.43. Difrátogramas de raios X das amostras de casca de amêndoa ativada a 700°C.	74
Figura 3.44. Difrátogramas de raios X das amostras de casca de amêndoa ativada a 800°C.	75
Figura 3.45. Difrátogramas de raios X das amostras de esparto ativado a 700°C.	75
Figura 3.46. Difrátogramas de raios X das amostras de esparto ativado a 800°C.	76
Figura 3.47. Micrografias da amostra carbonizada de videira (V4).	78
Figura 3.48. Micrografias das amostras ativadas de videira.	79
Figura 3.49. Micrografias das amostras ativadas de esparto.	80
Figura 3.50. Representação esquemática do equilíbrio ácido-base do fenol.	83
Figura 3.51. Diagrama de equilíbrio das espécies de Hg (II).	85
Figura 3.52. Remoção de fenol em função do pH da solução inicial.	87

Índice de tabelas

Tabela 2.1. Características dos precursores.	30
Tabela 2.2. Condições de activação, reactividade e designação das amostras.	33
Tabela 2.3. Exemplo do esquema utilizado no suporte de amostra circular para realização de análise elementar.	37
Tabela 3.1. Composição elementar dos precursores.	40
Tabela 3.2. Características físicas e químicas dos precursores	41
Tabela 3.3. Caracterização textural dos carvões ativados.	59
Tabela 3.4. Caracterização química dos carvões ativados.	68
Tabela 3.5. Parâmetros microestruturais obtidos pelos difratogramas de raios X.	77
Tabela 3.6. Características químicas e texturais das amostras seleccionadas para os ensaios de adsorção em fase líquida.	82
Tabela 3.7. Condições de adsorção e capacidade máxima de adsorção de mercúrio.	85
Tabela 3.8. Condições de adsorção e capacidade máxima de adsorção de fenol.	87

Siglas e abreviaturas

AE – Análise Elementar

AFM – Microscopia de força atômica

a_m – Área da molécula do adsorvato na monocamada completa

BET – Brunauer-Emmett-Teller

BJH – Barrett-Joyner-Halenda

C – Constante BET

CA – Carvões ativados

d_{002} – Espaçamento interplanar

DA – Dubinin-Ashakhov

DFT – Teoria do funcional de densidade

DR – Dubinin-Radushkevich

DRX – Difração de raios X

DS – Dubinin-Stoeckli

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com transformadas de Fourier

GQ – Grau de queima

HK – Horvath-Kawazoe

HRTEM – Microscopia eletrônica de alta resolução

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada

k – Constante de ativação específica

k – Fator de forma de Scherrer

L – Número de Avogadro

L_0 – Largura média dos microporos

L_a – Largura de microcristalites

L_c – Altura das microcristalites

L_{hkl} – Tamanho médio dos microcristais

m – Massa

M – Massa molar

m_a – Massa final após ativação

m_f – Massa após carbonização

m_i – Massa inicial de precursor

MPW – Largura de poros (método DFT)

n_{ads} – Quantidade adsorvida

η_{carb} – Rendimento de carbonização

NLDFT – Teoria do funcional de densidade não local
 n_m – Capacidade da monocamada
 n_{mic} – Capacidade nos microporos
 N_p – Número de folhas grafénicas
 p – Pressão de equilíbrio
 p/p^0 - Pressão relativa
 pcz – Ponto de carga zero
 p^0 - Pressão de saturação do adsorvido à temperatura de trabalho
 R – Constante dos gases ideais
SAXS – Dispersão de raios X de pequenos ângulos de incidência
 A_{BET} – Área aparente BET
SEM – Microscopia eletrónica de varrimento
 S_{ext} – Área externa (método Alfa-s)
 T – Temperatura
 t – Tempo
TEM – Microscopia eletrónica de transmissão
TPD – Desadsorção a temperatura controlada
TVFM – Teoria do preenchimento volúmico de microporos
u.a. – Unidades arbitrárias
 ν – Taxa de ativação
 V_0 – Volume microporoso (método DR)
 V_{DFT} – Volume poroso
 V_{meso} – Volume mesoporos
 V_{mic} – Volume microporoso
 V_s – Volume microporoso (método Alfa-s)
XPS – Espectroscopia fotoeletrónica de Raios X
 γ – Vibração de flexão (“bending”) fora do plano
 δ – Deformação (“deformation”)
 ν – Elongação (“stretching”)
 π – Vibração de flexão (“bending”) no plano
 α_s – Alfa s
 β - Coeficiente de afinidade do adsorvido
 β_L – Alargamento do pico devido ao tamanho dos microcristais
 ϵ_0 – Energia característica
 λ – Comprimento de onda

- ρ – Densidade do adsorvato
- ρ_r – Vibração de balanço (“rocking”)
- ρ_w – Vibração de ondulação (“wagging”)

INTRODUÇÃO

1. Introdução

“It is the porosity within activated carbon which imparts their dominant characteristics of adsorption. Activated carbons are prepared from a wide range of carbon types (the family of carbons) of different structures. As porosity and structure are so intimately related, an understanding of the structures in this range of carbons together with a description of their origins and preparation are prerequisites to the effective use of activated carbons.”

Em Activated Carbon, 2006, Harry Marsh, Francisco Rodríguez-Reinoso

1.1. História dos carvões ativados e aplicações

Carvões ativados (CA) são materiais porosos preparados artificialmente de forma a adquirirem determinadas características físicas e químicas, responsáveis pelas suas propriedades adsorptivas [1]. Estes pertencem a uma família mais alargada de materiais que partilham o mesmo tipo de arranjo estrutural a que se dá o nome de família dos materiais de carbono. No entanto, cada carvão possui as suas características próprias que fazem dele único.

A utilização de carvão ativado na forma de madeira carbonizada remonta a alguns milhares de anos atrás. Em 1500 A.C., os egípcios utilizavam carvão ativado como adsorvente em aplicações medicinais bem como agente purificante. Na Índia, por exemplo, os hindus utilizavam carvão vegetal para a filtração da água. Apesar da sua extensa utilização histórica, a indústria do carvão ativado apenas surgiu em 1900-1901 essencialmente em substituição do negro de osso utilizado no processo de refinação do açúcar [2]. Estes carvões ativados, patenteados por Ostrejko, eram produzidos pela carbonização de uma mistura de origem vegetal na presença de cloretos metálicos ou em alternativa utilizando dióxido de carbono ou vapor de água após carbonização dos materiais.

O primeiro carvão em pó comercializado, Eponite, foi produzido em 1909 utilizando madeira como precursor e seguindo os processos descritos nas patentes de Ostrejko. Até essa altura, na sua grande maioria, os carvões

ativados eram desenvolvidos como agentes purificantes na indústria do açúcar ou como agentes descolorantes.

No decorrer da Primeira Guerra, o exército alemão recorreu à disseminação de gases tóxicos, enquanto arma química, em regiões da França e Inglaterra. Como resultado desta ação, estes países viram-se na necessidade de criar sistemas de proteção das vias respiratórias para proteção das suas populações. Nikolai Zelinski, professor da Universidade de Moscovo, foi o primeiro a sugerir o uso de carvão ativado em máscaras como meio de adsorção de gás [2].

Durante as primeiras décadas do século XX, os carvões ativados foram utilizados na sua grande maioria para purificação de produtos industriais químicos, indústria farmacêutica e alimentar e para purificação de água. Nas últimas décadas tem-se vindo a dar mais importância às aplicações na prevenção e tratamento da poluição.

1.2. Carvões Ativados – Aspetos gerais

O carbono é um elemento que apresenta diferentes formas alotrópicas, das quais se destacam a grafite, diamante, fulerenos, nanotubos e carbono amorfo, ordenadas em microestruturas mais ou menos organizadas. De acordo com o seu grau de grafitização pode apresentar-se sob diferentes formas, particularmente em pó, granulado, fibras, compósitos ou outras. Esta versatilidade torna-o fiável para utilização num espetro alargado de aplicações. Atendendo à sua organização os materiais de carbono dividem-se em diferentes grupos, tais como negro de fumo, carvão ativado, fibras de carbono ativadas e fibras de carbono [1].

Os carvões ativados são considerados, na sua generalidade, como sólidos amorfos, com elevado grau de desordem, elevadas áreas superficiais e volumes porosos [2, 3]. A sua estrutura única, com uma química superficial rica confere-lhe capacidades adsortivas importantes para a aplicação em fase líquida e gasosa.

De acordo com o modelo de Franklin (figura 1.1), podemos dividir os carvões ativados em grafitizáveis e não grafitizáveis, havendo ainda uma categoria intermédia correspondente aos carvões parcialmente grafitizáveis. Por definição, carvão não grafitizável é um carvão não grafitico¹ que não pode ser reorganizado num carvão grafitico por tratamento térmico a temperaturas que podem atingir os 2700°C e pressões iguais ou inferior à atmosférica [4]. Os carvões não grafiticos são obtidos pela carbonização de um material orgânico natural ou sintético sem que este passe pelo estado de fluído durante o processo. A maioria deste tipo de carvões são produzidos a partir de madeira e cascas de frutos onde a estrutura macromolecular se mantém durante o tratamento térmico, ocorrendo apenas a libertação de moléculas de menores dimensões por degradação [4].



Figura 1.1. Representação esquemática do modelo de Franklin para carvões não grafitizáveis, parcialmente grafitizáveis e grafitizáveis.

De acordo com o modelo de Oberlin (figura 1.2), a estrutura dos carvões ativados consiste em camadas de folhas aromáticas, dobradas entre si sugerindo uma mistura de aparas de madeira. Entre si existem lacunas de dimensões moleculares de dimensões variáveis que constituem a porosidade dos materiais.

¹ Termo empregue para caracterizar todo o tipo de material constituído essencialmente por carbono, com orientação bidimensional de longo alcance, organizado em redes hexagonais planares, sem qualquer ordem cristalográfica mensurável na “direção-c” independentemente de possuir um empacotamento mais ou menos paralelo.

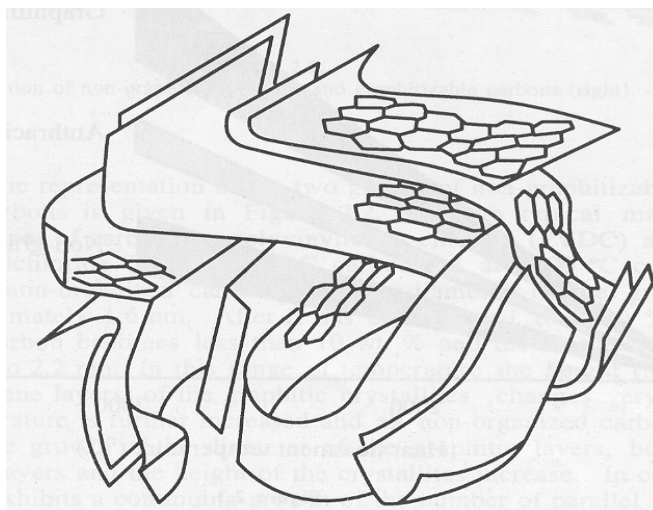


Figura 1.2. Representação esquemática do modelo de Oberlin para a estrutura do carvão ativado.

Os poros podem apresentar diversas formas (figura 1.3), das quais se destacam a forma cilíndrica, de fenda ou em cunha. No que respeita às dimensões, estes podem, segundo recomendações da IUPAC, ser classificados em três grupos:

Microporos – poros com largura (diâmetro de poro para poros cilíndricos, distância entre as paredes para poros em forma de fenda) inferior a 2.0nm. São preenchidos a pressões relativas mais baixas e são os principais responsáveis pela área superficial e capacidade adsortiva dos carvões ativados. Alguns autores fazem ainda a divisão dos microporos em primários (até 0.7nm) e secundários (entre 0.7 e 2.0nm).

Mesoporos – a sua largura varia entre 2.0 e 50nm. Para pressões relativas mais elevadas ocorre o fenómeno de condensação capilar com a formação de um menisco.

Macroporos – Estes poros são caracterizados por possuir dimensões superiores a 50nm.

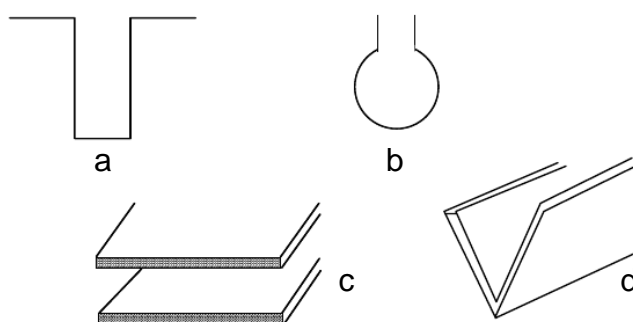


Figura 1.3. Representação esquemática de algumas formas de poros (a - cilíndrica; b - garrafa; c - fenda; d - cunha).

1.3. Resíduos lenhocelulósicos

Atualmente, os carvões ativados estão presentes num espectro largo de aplicações, desde aplicações domésticas até industriais, nomeadamente, armazenamento de gás, remoção de poluentes e odores, purificação e separação gasosa, em catálise, como catalisador ou suporte catalítico, e em aplicações biomédicas.

Para a produção destes materiais recorre-se frequentemente a precursores naturais ou sintéticos, dos quais os mais relevantes são os materiais lenhocelulosicos, com uma utilização anual aproximada de 300.000 toneladas [5]. Dentro deste grupo, os materiais mais utilizados são a madeira e a casca de coco, contudo, outros subprodutos agrícolas como é o caso da madeira de eucalipto, casca de amêndoa, casca de amendoim, casca de mandioca, sementes de azeitona, lenhina, caroço de damasco, fibra de coco, casca de castanha, casca de pistacho, sabugo de milho e caroço de palma, entre outros têm sido alvo de investigação e em alguns casos utilizados a nível industrial para a produção de CA [6-11]. Adicionalmente têm sido desenvolvidos trabalhos de investigação, recorrendo a outros precursores como a cortiça, a colza, o sarmento de videira e o endocarpo de café [12-18]. No entanto, a procura por novos precursores, que sejam de fácil acessibilidade, baratos e com boas propriedades para a produção de carvões ativados, continua a ser um dos campos de maior interesse científico na área, nomeadamente para materiais com elevado potencial de valorização, como são exemplos os resíduos industriais e agrícolas.

1.4. Métodos de produção

O processo de produção de carvões ativados pode ser dividido em duas fases: carbonização, realizada em atmosfera inerte; oxidação ou ativação da amostra, realizada submetendo-se a amostra a um agente oxidante. Embora os processos utilizados para a produção dos diferentes tipos de carvões ativados sejam semelhantes, as reações químicas envolvidas no processo são diferentes, nomeadamente devido à natureza química dos materiais de partida.

No que diz respeito às propriedades adsorptivas dos carvões bem como à química superficial dos mesmos é importante ter em conta algumas variáveis do processo de produção, nomeadamente, a natureza do precursor, composição da atmosfera oxidante (processo de ativação), tempo e temperatura dos processos de carbonização e ativação. Os carvões ativados resultantes deste processo de ativação possuem características físico-químicas provenientes do desenvolvimento de duas propriedades essenciais. Essas propriedades são: área superficial e distribuição de poros do material; superfície do material quimicamente ativa. Se por um lado a adsorção em fase gasosa envolve a formação de uma multicamada e condensação capilar nos poros do material, que se encontra dependente da estrutura e distribuição dos poros do material, por outro a adsorção em fase líquida depende, essencialmente, da natureza química da superfície do carvão ativado. De facto a natureza porosa do carvão ativado é um fator a considerar na adsorção em fase líquida contudo a sua importância e mecanismo de funcionamento são diferentes quando comparados com a adsorção em fase gasosa.

O processo de ativação pode ainda subdividir-se em ativação física e ativação química. No processo de ativação física a amostra é inicialmente carbonizada a uma determinada temperatura sob o fluxo de um gás inerte para seguidamente ser ativada à mesma temperatura ou outra recorrendo a um gás oxidante. No processo de ativação química a amostra é misturada com um agente de ativação, resultando na degradação do material celulósico, seguindo-se pirólise da mistura num forno a temperatura variável na ausência de ar ou em atmosfera inerte. No final de ambos os processos a amostra é lavada, no caso da ativação física este procedimento permite o desbloqueamento de alguns

poros que se encontram obstruídos por partículas inorgânicas, no caso da ativação química para remoção do agente de ativação.

A carbonização define-se como o processo de decomposição térmica do material carbonáceo com conseqüente eliminação das espécies não carbonáceas produzindo uma estrutura de carbono de porosidade pouco desenvolvida onde geralmente os poros se encontram obstruídos com os resíduos da carbonização. Industrialmente, este processo é realizado em fornos rotatórios, utilizando temperaturas de 800°C sob fluxo constante de um gás inerte, como é exemplo o argon ou azoto [19]. Por vezes o carbonizado produzido através deste processo é sujeito a calcinação a 1000°C na ausência de qualquer gás [2]. O rendimento de carbonização e as características do carbonizado dependem da taxa de aquecimento, da temperatura final, do tempo de permanência na temperatura final assim como da natureza e da estrutura física do precursor. A título de exemplo, baixas taxas de aquecimento no processo de pirólise conduz a menor volatilização e rendimentos de carbonização mais elevados devido ao aumento da desidratação e estabilização das componentes poliméricas [20]. No entanto, a microporosidade do carbonizado (de pouca relevância nesta etapa) é independente da composição do precursor e da taxa de aquecimento, não obstante do facto de este passo influenciar o produto final [21]. No caso de a carbonização ocorrer a uma temperatura inferior à temperatura de ativação os materiais sofrem decomposição pirolítica durante o processo de ativação, resultando na perda suplementar de massa independente do gás oxidante.

No que diz respeito à carbonização de materiais celulósicos [22], estes sofrem desidratação a temperaturas até 170°C, com a degradação orgânica do material a começar a temperaturas abaixo desta com conseqüente libertação de CO₂, CO e C₂H₄O₂. Assim que a temperatura atinge os 270-280°C inicia-se o processo de decomposição exotérmica com libertação de quantidades consideráveis de alcatrão, metanol e outras substâncias. Para este tipo de materiais, a carbonização fica praticamente completa entre os 400-600°C e o teor de carbono nas amostras no final deste processo ronda os 80%. No decorrer da carbonização, o fluxo de gás desempenha um importante papel na

prevenção de reações de oxidação assim como minimização do contacto entre a amostra carbonizada e os produtos voláteis que se vão libertando.

O objetivo da ativação é o de desenvolver o volume e diâmetro dos poros criados durante a carbonização do material assim como formar nova porosidade. Como já referido, a distribuição da estrutura dos poros e dimensão dos mesmos está dependente da natureza do precursor assim como do processo de carbonização. A microporosidade do material é desenvolvida numa primeira fase do processo de ativação e apenas na fase final se dá o alargamento dos poros existentes com conseqüente aumento da meso e macroporosidade e diminuição da microporosidade. Desta forma, é possível afirmar que um aumento do grau de queima significa um aumento do grau de ativação. De acordo com Dubinin e Zaverina os carvões ativados microporosos são produzidos quando o grau de queima não é superior a 50%, da mesma forma que carvões ativados macroporosos são produzidos quando o grau de queima excede os 75% [2]. Entre 50-75% de grau de queima, os carvões vão apresentar uma estrutura porosa mista, composta por todos os tipos de poros.

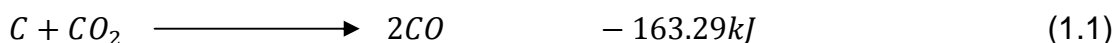
Embora ainda não seja totalmente claro como se processa o mecanismo de ativação dos carvões, sabe-se que na estrutura final do material existem diferentes tipos de carbono, com reatividades diferentes dependendo do seu arranjo espacial. Os átomos de carbono situados nas pontas e periferias das folhas aromáticas ou localizados em posições de defeitos ou descontinuidades estão associados a eletrões desemparelhados ou possuem valências residuais, sendo ricos em energia potencial. Por estas razões, estes átomos de carbono são mais reativos e mais propensos à formação de compostos superficiais por oxidação.

A oxidação do carvão é um processo complexo que envolve os seguintes passos: transporte de reagentes para a superfície das partículas; difusão dos mesmos pelos poros; quimissorção na superfície dos poros; reação com o carbono; desadsorção dos produtos de reação; difusão destes produtos pela superfície da partícula.

No processo de ativação física, subsequente à carbonização, os resíduos produzidos anteriormente e que se encontram a obstruir a estrutura porosa do

material vão ser removidos originando uma estrutura porosa bem desenvolvida e com química superficial bastante rica. Neste método, o material carbonizado é submetido a um agente oxidante (dióxido de carbono, oxigénio ou vapor de água) durante um período de tempo variável e a temperaturas altas, normalmente entre 800-1000°C.

A gaseificação do material carbonizado, com dióxido de carbono e vapor de água, ocorre de acordo com as seguintes reações endotérmicas [23]:



A velocidade de reação com vapor de água é retardada pela formação de hidrogénio. Este é fortemente adsorvido nos centros ativos do carvão reduzindo desta forma o grau de ativação. Da mesma forma, a ativação com dióxido de carbono também é retardada pelo monóxido de carbono. Neste caso, o monóxido de carbono influencia a reação quer por quimissorção nos centros ativos ou quer pelo aumento da velocidade de reações paralelas. No entanto, Rand e Marsh observaram que a presença de monóxido de carbono é benéfica para garantir uma velocidade de gaseificação uniforme [23].

No caso da ativação com oxigénio, as reações que ocorrem são exotérmicas pelo que pode ocorrer excessiva queima da amostra o que torna a reação difícil de controlar.



Uma vez que a reação é muito agressiva o processo de queima não é restrito aos poros ocorrendo de igual forma na superfície do material causando uma perda de massa excessiva.

A ativação química representa outra vertente da ativação de carvões, neste caso o material de partida, geralmente material lenhocelulósico é impregnado com uma solução concentrada de um agente de ativação resultando na degradação do material celulósico. O segundo passo do processo de ativação corresponde à pirólise da amostra num forno a uma temperatura entre os

400-600°C em atmosfera inerte. No final o carvão ativado é lavado para remoção do agente de ativação, que poderá ser reciclado. O desenvolvimento de porosidade e funcionalização do carvão dá-se durante a pirólise, após completa impregnação do material e consequente desidratação do precursor.

Entre os agentes de oxidação mais utilizados encontram-se o ácido fosfórico, cloreto de zinco e ácido sulfúrico, no entanto, agentes como sulfito de potássio, tiocianato de potássio, hidróxidos e carbonatos de metais alcalinos, cloreto de cálcio, magnésio e ferro metálico também têm sido sugeridos como alternativa aos primeiros [22]. Estes agentes têm em comum o facto de serem agentes desidratantes, o que influencia diretamente a decomposição pirolítica e inibe a formação de alcatrão, bem como compostos como ácido acético, metanol, entre outros, aumentando o rendimento do carvão.

O processo de ativação química desenrola-se geralmente a uma temperatura ligeiramente inferior à temperatura do processo de ativação física e que se situa entre os 400-800°C. Quando o agente de ativação é o cloreto de zinco (a sua utilização tem vindo a decrescer em virtude das implicações ambientais que daí advêm), a temperatura ótima de pirólise situa-se entre os 600-700°C [2]. Uma vez que a temperatura de pirólise é inferior no caso da ativação química, o desenvolvimento da estrutura porosa será mais favorável. Comparativamente com o processo de ativação física, existem algumas vantagens na utilização deste método, nomeadamente a simplicidade do processo, este não carece de carbonização prévia do material, temperaturas de ativação inferiores, com repercussões diretas na porosidade final do material assim como em termos energéticos, bom desenvolvimento da estrutura porosa [2].

1.5. Métodos de caracterização

Ao longo dos anos têm sido várias as metodologias e técnicas experimentais utilizadas para o estudo das propriedades, estrutura porosa e química dos materiais de carbono, mais especificamente dos carvões ativados. Na determinação das características químicas dos materiais é frequente recorrer-se a diferentes técnicas analíticas tais como análise elementar [3, 24-26],

titulações ácido-base [27-31] e titulações mássicas [32-37], técnicas espectroscópicas tais como espectroscopia de Raman [38-55], espectroscopia fotoelectrónica de raios X (XPS) [30, 56, 57] e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) [18, 58-67]. São ainda utilizadas outras técnicas tais como voltametria cíclica [68, 69], análise termogravimétrica [70, 71], desadsorção a temperatura programada (TPD) [4, 72-76] e cromatografia gasosa [4, 74]. De entre todas as técnicas espectroscópicas apresentadas a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier destaca-se por ser a mais recorrente. Para o presente trabalho, as publicações mencionadas acima, referentes a Gomez-Serrano [64-66], serviram de base para a identificação dos grupos funcionais presentes nos materiais estudados pela atribuição das bandas de absorção presentes nos espectros.

No que respeita à caracterização da porosidade dos materiais, esta é realizada geralmente pela análise de isotérmicas de adsorção de diferentes adsorptivos, a temperaturas inferiores à temperatura crítica. Para tal recorre-se a vários métodos, tais como Brunauer-Emmet-Teller (BET) [14, 15, 77-83], alfa-s (α_s) [14, 15, 77-81, 84-88], Dubinin-Radushkevich (DR) [14, 15, 77, 79-82, 84-88], Dubinin-Astakhov (DA) [86, 88], Dubinin-Stoeckli (DS) [86, 89], Barrett-Joyner-Halenda (BJH) [61], Horvath-Kawazoe (HK) [81], teoria da funcional da densidade (DFT) [89-94] e métodos de simulação computacional de Monte Carlo e dinâmica molecular [95-97]. À frente será feita uma breve discussão dos métodos utilizados no presente trabalho (BET, DR, α_s e DFT) atendendo à sua aplicação no estudo da microporosidade, uma vez que os materiais estudados são essencialmente microporosos.

No estudo e caracterização de sólidos porosos, o adsorptivo mais utilizado, comumente aceite como padrão e recomendado pela IUPAC é o azoto a -196.15°C [98]. Atualmente esta recomendação é seguida pela maioria da comunidade científica, como mostra a grande quantidade de trabalhos publicados sobre o tema onde a caracterização porosa é realizada com recurso a este gás. No entanto, dependendo da tipologia da estrutura porosa poderá ser conveniente recorrer a outros gases, tais como CO_2 e Kr.

Para além dos métodos já mencionados, têm sido utilizadas, como complemento à caracterização dos materiais, técnicas de microscopia. Destas

importa destacar a microscopia eletrónica de varrimento (SEM) [99-101], microscopia eletrónica de transmissão (TEM) [101, 102], microscopia de força atómica (AFM) [103], microscopia eletrónica de alta resolução (HRTEM) [104-107]. De notar ainda a aplicação da técnica de dispersão de raios X de pequenos ângulos de incidência (SAXS) [108, 109]. Em alguns casos o recurso à técnica de difração de raios X mostrou ser útil para uma determinação qualitativa dos heteroátomos presentes bem como as dimensões e espaçamento das folhas grafénicas [110, 111]. Dos estudos mencionados destaca-se o trabalho de Huttepain e Oberlin [105] que mostra, através de HRTEM, que os microporos de alguns materiais de carbono (carvões ativados e fibras de carbono ativado) são de facto em forma de fenda.

No que diz respeito à caracterização porosa, é necessário primeiramente identificar o tipo de isotérmica de adsorção [112] a que corresponde o material em estudo. Uma identificação positiva da forma da isotérmica permite obter informação quanto ao tipo de sólido e tipo de processo(s) de adsorção presente(s). De acordo com as recomendações da IUPAC [98, 112] as isotérmicas devem ser classificadas de acordo com o tipo de sistema de adsorção, podendo ser agrupadas em seis grupos distintos tal como mostra a figura 1.4. As isotérmicas do tipo I são características de materiais microporosos cujo preenchimento dos microporos ocorre a pressões relativas (p/p^0) baixas. De uma forma geral, o processo de adsorção fica completo a p/p^0 entre 0.1 e 0.2. Este tipo de materiais são ainda caracterizados por exibirem áreas externas baixas, razão pela qual se observa um declive pequeno na região do patamar.

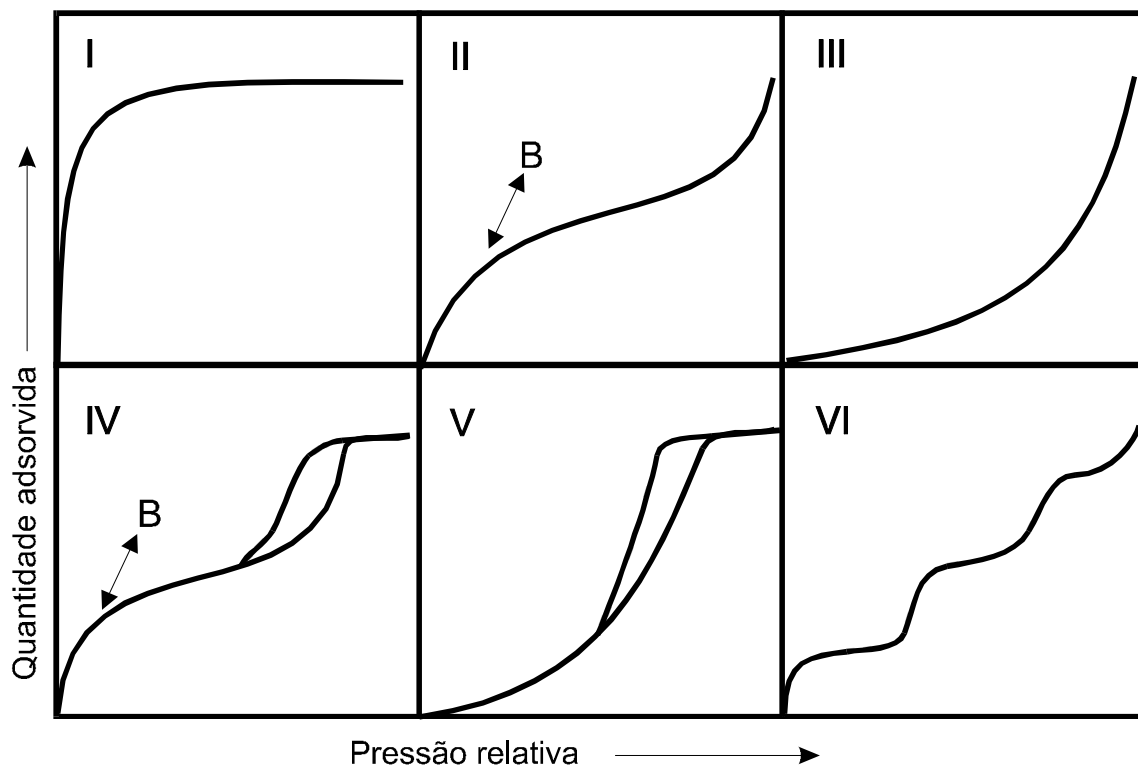


Figura 1.4. Classificação das isotérmicas de adsorção de acordo com as recomendações da IUPAC.

O segundo grupo, isotérmicas do tipo II, corresponde a sólidos não porosos ou macroporosos ou com microporosidade não acessível ao adsorvivo. Verifica-se que numa primeira fase de pressões relativas baixas ocorre a adsorção de gás que se vai atenuando com o aumento da pressão. Este comportamento deve-se à interação do gás com os centros mais ativos da superfície do sólido e a formação de uma mono-multicamada com condensação a ocorrer a $p/p^0 \sim 1$. As isotérmicas do tipo III e tipo IV correspondem a materiais não porosos onde a interação adsorvato adsorvente é muito fraca, contudo, estas isotérmicas estão restritas a apenas alguns sistemas. O processo de adsorção ocorre em multicamada, sem formação clara de uma monocamada, obedecendo a um processo cooperativo. No que respeita às isotérmicas do tipo IV, estas são definidas pela existência de dois ramos diferenciáveis. O ramo inferior corresponde à quantidade de gás adsorvida com o aumento da pressão relativa, correspondendo o ramo superior à quantidade desadsorvida no processo inverso. Inicialmente, a forma da isotérmica assemelha-se ao processo de adsorção do grupo II, no entanto, neste caso vai ocorrer um aumento significativo da adsorção para pressões relativas superiores

determinado por um mecanismo de condensação capilar nos mesoporos. Durante muito tempo pensou-se que o ciclo de histerese observado neste tipo de isotérmicas era característico das mesmas, contudo, estudos de adsorção com MCM-41 revelaram a existência de um processo de condensação capilar reversível, em mesoporos cilíndricos abertos em ambos os lados. Desta forma, foi proposto a divisão das isotérmicas do tipo IV em $IV_{a,b}$, caracterizadas por possuírem histerese, e IV_c para o processo reversível, sem ciclo de histerese. As isotérmicas do tipo V são igualmente características de sólidos porosos que apresentam histerese e como tal são irreversíveis. O último grupo, isotérmicas do tipo VI, resulta da adsorção em multicamada, numa superfície não porosa energeticamente uniforme.

A caracterização da porosidade dos materiais pode, por vezes, revelar-se complexa já que não existe à partida um método que consiga por si só fornecer informação completa acerca da superfície porosa.

A área superficial é habitualmente obtida pelo equilíbrio de adsorção de um gás em condições isotérmicas. O método BET é, tradicionalmente, utilizado para esta determinação, sendo o seu valor um parâmetro importante na comparação entre materiais e métodos de preparação. Embora seja atualmente reconhecido tratar-se de uma teoria baseada num modelo simplificado cuja aplicabilidade é limitada a determinados materiais, esta teoria possui uma importância histórica relevante, ao ponto de nos últimos 70 anos ter sido utilizada por quase uma unanimidade de investigadores na área dos materiais porosos, mesmo em situações em que a sua aplicação não passa de uma mera indicação empírica da área superficial do sólido. O modelo BET assenta em diversos pressupostos, nomeadamente, considera que a superfície é não porosa, constituída por um conjunto de centros energeticamente homogéneos onde ocorre a adsorção das moléculas na primeira camada; as interações laterais adsorvato-adsorvato são desprezáveis; as moléculas da primeira camada atuam como centros para a adsorção das seguintes camadas, que se podem iniciar antes da primeira estar completa; existe um equilíbrio dinâmico entre camadas; em todas as camadas, com a exceção da primeira, a energia de adsorção é igual à energia molar de condensação do adsorvativo e os coeficientes de condensação e evaporação iguais entre si; quando $p=p^0$, o

adsorvato condensa, como um líquido, na superfície e o número de camadas é infinito [113]. A equação BET, na sua forma linear, é representada pela equação (1.6):

$$\frac{p}{n_{ads}(p^0-p)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{(C-1)p}{n_m C p^0} \quad (1.6)$$

Onde, p é a pressão de equilíbrio, p^0 a pressão de saturação do adsorvato à temperatura de trabalho, n_{ads} a quantidade adsorvida, C é uma constante relacionada com a energia de adsorção da primeira camada e n_m a capacidade da monocamada.

Para a aplicação deste método é necessário identificar a região linear na representação de $\frac{p}{n_{ads}(p^0-p)}$ vs $\frac{p}{p^0}$, que na maioria dos casos é limitada a pressões relativas baixas ($p/p^0 < 0.30$) [95, 98, 112, 113]. A área superficial específica (A_{BET} (m^2g^{-1})), que no caso dos carvões ativados é designada de área superficial aparente, é determinada pela aplicação da equação (1.7).

$$S_{BET} = n_m L a_m \quad (1.7)$$

Onde, L é o número de Avogadro, a_m a área da molécula do adsorvato na monocamada completa. O valor de a_m mais frequente para azoto a $-196.15^\circ C$ é $0.162nm^2$ [98, 112]. Contudo, este valor pode variar de acordo com o empacotamento das moléculas de azoto na superfície, influenciado pelas interações adsorvente-adsorvato [83, 98, 112].

Segundo a IUPAC, a utilização da equação BET para a determinação de áreas superficiais deve ser limitada à adsorção de azoto a $-196.15^\circ C$ e a valores de pressão relativa compreendidas entre 0.05 e 0.3, com a exceção dos materiais cujas áreas específicas sejam inferiores a $2m^2g^{-1}$. Ainda assim, mesmo nos casos em que a aplicação da equação resulte numa zona linear a teoria pode não ser aplicável. Recorde-se que esta teoria não considera o preenchimento dos microporos, pelo que o grau de incerteza na determinação de áreas é elevado e geralmente conduz a valores superiores aos reais [93]. Assim sendo, em materiais microporosos, o termo área superficial não possui significado

físico [112] e como tal este deve ser substituído pelo termo área superficial aparente, de acordo com as recomendações da IUPAC, indicando o método, adsorativo e temperaturas utilizados [98, 112]. Para estes materiais, a determinação do volume poroso fornece uma descrição mais apropriada da estrutura porosa dos materiais.

O preenchimento dos poros mais estreitos (não superior a duas vezes a dimensão da molécula do adsorativo), denominado por preenchimento primário [113], ocorre a pressões relativas baixas (até cerca de 0.01) e está associado a interações adsorvente-adsorvato. Este processo caracteriza-se por possuir um potencial de adsorção maior devido à proximidade das paredes dos poros [84] resultando, em alguns casos, na distorção da isotérmica de adsorção na referida região de pressões relativas [114]. Por outro lado, o preenchimento dos poros mais largos (2 a 5 vezes a dimensão do adsorativo), designado por processo secundário, a valores de p/p^0 mais elevados, segundo um processo cooperativo, implica a interação entre moléculas de adsorvato.

No caso particular dos materiais microporosos, a Teoria do Preenchimento Volúmico de Microporos (TVFM), proposta por Dubinin [115], conduz à equação de Dubinin-Radushkevich (DR), amplamente conhecida e largamente utilizada pela comunidade científica.

A teoria TVFM, baseada na teoria termodinâmica do potencial de Polanyi, considera que a quantidade adsorvida é apenas dependente o potencial de adsorção (A). Com base nesta teoria é desenvolvida uma curva característica, independente da temperatura, para cada adsorativo. Na sua forma linear, a equação DR pode ser escrita da seguinte maneira:

$$\log(n_{ads}) = \log(n_{mic}) - \left[2.303 \left(\frac{RT}{E_0\beta} \right)^2 \right] \log^2 \left(\frac{p^0}{p} \right) \quad (1.8)$$

onde, n_{mic} é a capacidade dos microporos, β o coeficiente de afinidade do adsorativo (0.34 para azoto [114]), E_0 a energia característica, R a constante dos gases ideais e T a temperatura.

Esta equação é aplicável apenas se a representação gráfica de $\log(n_{ads})$ em função de $\log^2 \left(\frac{p^0}{p} \right)$ for linear. De facto esta equação foi aplicada a vários materiais de carbono tendo-se verificado linearidade numa gama limitada de

pressões relativas. O volume microporoso, V_0 (cm^3g^{-1}), é determinado a partir da ordenada da região linear. É possível determinar ainda a largura média dos microporos, L_0 (nm) recorrendo ao declive da reta através da relação (1.9) proposta por Stoeckli e colaboradores [88].

$$L_0 = \frac{10.8}{E_0 - 11.4} \quad (1.9)$$

Onde E_0 é constante para um determinado sólido e designado por *energia característica* (kJmol^{-1}).

Com base no estudo de materiais com distribuição mais alargada de microporos, Dubinin [115] propôs ainda a utilização da equação DR desdobrada em dois termos para que cada parcela traduzisse uma determinada gama de tamanho de micróporo, diferenciando-se os microporos primários e secundários. Posteriormente Stoeckli [116], com o objetivo de obter uma distribuição de poros, propôs uma generalização da equação definindo a isotérmica de adsorção como um somatório das contribuições dos diferentes tipos de poros.

Nos métodos empíricos de análise de isotérmicas o princípio subjacente à sua utilização resulta do facto de quando isotérmicas de materiais diferentes, e do mesmo adsorvido, são normalizadas, se o mecanismo de adsorção for semelhante, as isotérmicas serão sobreponíveis para a mesma região de pressões relativas. Na prática este método é geralmente aplicado pela comparação da isotérmica do material a analisar com uma isotérmica de referência, na forma reduzida, do mesmo adsorvido obtida de um material não poroso com química superficial semelhante à do material em análise. Gregg e Sing [117] desenvolveram um método onde a comparação é realizada recorrendo à variável reduzida α_s . A seleção apropriada do material de referência, neste contexto é de extrema importância já que determina a qualidade e aplicabilidade do método. A isotérmica de referência, na forma reduzida, representada por α_s vs p/p^0 , em que α_s é obtido pela razão entre a quantidade adsorvida e a quantidade adsorvida à pressão relativa fixa de 0.4,

$$\alpha_s = \frac{n_{ads(ref)}}{n_{ads(ref)}(p/p^0=0.4)} \quad [113].$$

De seguida é efetuado o traçado do gráfico α_s , representando a quantidade adsorvida pela amostra em função do

correspondente valor de α_s , retirado da isotérmica de referência à pressão relativa em questão. A representação obtida, na generalidade dos casos, possui uma região linear da qual é possível determinar a capacidade dos microporos, n_{mic} , através da determinação da ordenada na origem. Considerando a densidade do adsorvato nos poros igual à do adsorvato no estado líquido, é possível determinar o volume microporoso, V_s (cm^3g^{-1}) recorrendo à relação (1.10):

$$V_s = n_{mic} M / \rho \quad (1.10)$$

Onde, M é a massa molar do adsorvato e ρ a densidade do adsorvato (para o azoto a -196.15°C o valor é 0.808gcm^{-3} [113]). A área externa, S_{ext} (m^2g^{-1}), pode ser determinada a partir da área da referência, S_{ref} e do declive da reta

$$d_{\alpha_s} = \frac{n_{ads(amostra)} - n_{mic}}{n_{ads(ref)}}, \text{ através da relação (1.11).}$$

$$S_{ext} = d_{\alpha_s} \times \left(\frac{S_{ref}}{n_{ads(ref)} p/p^0=0.4} \right) \quad (1.11)$$

Em alguns trabalhos publicados [118] são mencionadas duas zonas de linearidade nas curvas α_s em que a primeira (para $\alpha_s < 1$) está relacionada com microporos estreitos e a segunda com o volume microporoso total ($\alpha_s > 1$).

Alguns autores sugerem que as moléculas de azoto a -196.15°C não conseguem penetrar nalguns dos microporos primários devido à fraca difusão apresentada nestas condições que leva a um bloqueamento dos microporos mais estreitos por adsorção de moléculas de azoto à entrada destes poros. Na tentativa de caracterizar este tipo de porosidade foram utilizados outros adsorvativos nomeadamente dióxido de carbono a 0 e 25°C [86, 119-121]. Apesar da semelhança de tamanho entre o azoto e dióxido de carbono (diâmetro cinético do azoto e dióxido de carbono é 0.364 e 0.330nm, respetivamente) a adsorção destes dois gases é muito diferente, nomeadamente devido à temperatura de análise, no caso do azoto -196.15°C , no dióxido de carbono a análise processa-se a temperaturas mais altas, o que facilita a sua entrada nos poros reduzindo os tempos de equilíbrio [86]. Devido à elevada pressão de saturação (63.4bar a 25°C) as isotérmicas de adsorção de dióxido de carbono só se conseguem realizar até pressões relativas baixas, cerca de 0.02 [113],

enquanto o azoto consegue ser utilizado em toda a gama de pressões relativas. Para tentar colmatar esta falha Linares-Solano e colaboradores [121] utilizaram a adsorção de dióxido de carbono a altas pressões, até 40bar, por forma a conseguirem abranger uma gama maior de pressões relativas (conseguiram atingir fugacidades relativas de 0.76).

A utilização do dióxido de carbono como adsorativo apresenta algumas restrições uma vez que, em princípio, apenas se consegue avaliar os microporos primários já que os microporos secundários são preenchidos a pressões relativas mais altas que podem estar fora dos limites de execução das isotérmicas de adsorção este adsorativo [86, 119, 121, 122]. Por outro lado, os gráficos de DR podem apresentar uma zona linear muito limitada e com isso originar erros maiores na determinação dos volumes porosos [103]. Esta situação é particularmente evidente para amostras com graus de queima mais elevados pois nestas condições ocorre um alargamento dos poros, originando uma distribuição de tamanhos mais alargada.

O recurso a isotérmicas de adsorção de azoto e dióxido de carbono para caracterização dos dois tipos de microporos não é consensual e a sua utilização pode levar a resultados incoerentes. Adicionalmente, segundo Parra e colaboradores [122], a utilização de dióxido de carbono pode ser dificultada pela presença de grupos funcionais à superfície do material que podem interatuar com o CO₂ bloqueando os poros, não permitindo a correta quantificação dos mesmos.

Deve-se ter em consideração que gases diferentes possuem moléculas que diferem entre si no tamanho, forma e polaridade, o que leva a que cada uma delas forneça a sua própria perspetiva da porosidade dos materiais [123].

No estudo da estrutura física e microcristalina dos materiais recorre-se frequentemente às técnicas de microscopia eletrónica de varrimento, microscopia de varrimento de efeito de túnel, microscopia eletrónica de transmissão (TEM) e difração de raios X (DRX).

A técnica de DRX permite uma larga gama de aplicações, das quais se destacam a análise de fases (identificação e determinação quantitativa das fases constituintes, avaliação do grau de cristalinidade e tamanho dos cristais

de um metal policristalino), análise de texturas (avaliação qualitativa e quantitativa da distribuição das orientações das cristalites em cada fase) e análise de tensões internas em metais.

Muito embora a estrutura dos carvões ativados seja, na sua globalidade, desorganizada e amorfa, na verdade existe algum nível de organização localizado onde se pode encontrar alguma regularidade. Por esta razão não é totalmente descabido falar-se na existência de microcristalites para definir microlocalizações ordenadas. Os carvões ativados quando analisados por difração de raios X apresentam duas bandas de aspeto Gaussiano características deste tipo de materiais, correspondentes aos planos (002), para $2\theta \sim 25^\circ$, e (100) e (101), para $2\theta \sim 42^\circ$, que abreviadamente se designa por (10l) pois as bandas encontram-se sobrepostas.

É possível determinar o espaçamento interplanar, d_{002} (nm), que indica o espaçamento médio entre as folhas aromáticas dentro de uma camada, por aplicação direta da lei de Bragg à banda (002) que se traduz pela equação 1.12 [124].

$$\lambda = 2d_{002}\text{sen}(\theta_{002}) \quad (1.12)$$

Onde, θ_{002} é o ângulo de Bragg entre o feixe e o plano (002) e λ o comprimento de onda dos raios X utilizados.

Pode também obter-se uma estimativa do tamanho médio das microcristalites mediante a aplicação da equação empírica de Debye-Scherrer (1.13).

$$L_{hkl} = k\lambda/\beta_L \cos\theta_{hkl} \quad (1.13)$$

Onde, L_{hkl} é tamanho médio dos microcristais, k o parâmetro de Scherrer (constante dependente da geometria dos microcristais) e β_L o alargamento da banda devido ao tamanho dos microcristais.

Para calcular uma estimativa do tamanho das microcristalites podem ser determinados os parâmetros L_c e L_a (nm), que correspondem respectivamente à altura e largura destas estruturas (figura 1.5). Para o cálculo de L_c e L_a recorre-se à equação 1.13 para os planos (002) e (10l) mediante as equações de Warren, equações 1.14 e 1.15, tomando respetivamente o parâmetro de Scherrer os valores de 0.90 e 1.84:

$$L_c = (0.90\lambda/\beta_L \cos\theta_{002}) \quad (1.14)$$

$$L_a = (1.84\lambda/\beta_L \cos\theta_{10l}) \quad (1.15)$$

Onde, β_L é a largura do pico a meia altura

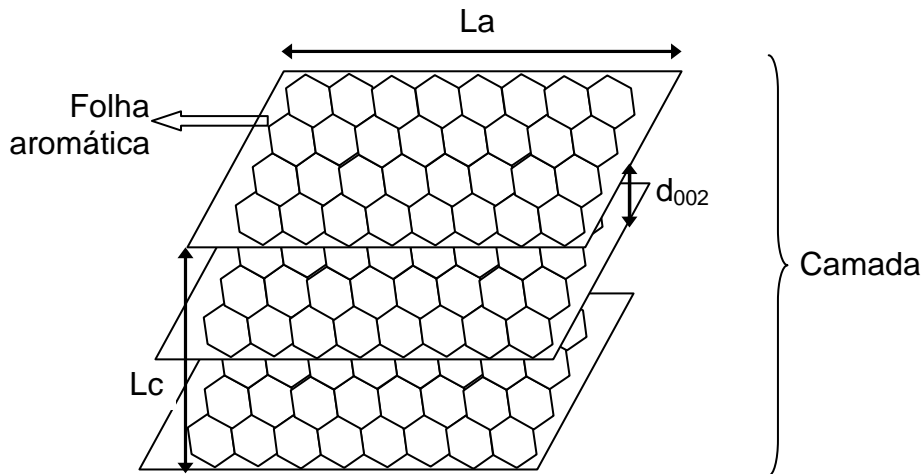


Figura 1.5. Desenho esquemático das estruturas microcristalinas dos carvões ativados. d_{002} , L_c e L_a parâmetros determinados por difração de raios X.

De notar que, apesar de estes parâmetros fornecerem uma estimativa bastante aproximada, o tamanho real das microcristalites não é exactamente igual a L_a e L_c devido a interferências provocadas por defeitos ou desordenamentos dentro da camada aromática que leva a que as folhas aromáticas não estejam todas exactamente paralelas entre si. Este facto provoca uma interferência no feixe de raios X e por conseguinte origina valores ligeiramente diferentes dos reais. No entanto os valores L_a e L_c constituem instrumentos valiosos no estudo comparativo de várias amostras, desde que determinados da mesma forma.

1.6. Aplicações

A procura mundial de carvão ativado no ano de 2007 foi de aproximadamente 890 000 toneladas, sendo que 40% do total pertenceu aos países do asiático, 27% aos Estados Unidos da América, 14% à Europa Ocidental e 19% para as restantes regiões. Prevê-se que esta procura aumente entre 2012 e 2017 em

cerca de 5.2% ao ano. No ano de 2012, os Estados Unidos, China e Japão continuarão a ser os responsáveis por quase metade do consumo mundial, contudo irá verificar-se um aumento significativo da quota de mercado referente à China, passando de 15% para 18% ao passo que Estados Unidos e Japão irão deparar-se com uma diminuição de quota. No que respeita à Europa ocidental irá verificar-se um progressivo mas lento aumento da procura sustentado pela intensificação das políticas ambientais. De facto, de acordo com o relatório de 2011 do *Grupo Freedonia*, devido à possível aprovação de nova e restrita legislação ambiental nos Estados Unidos, acerca do controlo das emissões de mercúrio, prevê-se um aumento da procura cinco vezes superior ao consumo atual. A título de exemplo, um sistema de injeção de carvão ativado para o controlo de mercúrio num complexo industrial de dimensões significativas pode consumir até 9000 toneladas de carvão ativado por ano.

No que respeita às aplicações mais usuais para os carvões ativados estas podem ser divididas em dois grandes grupos: aplicações em fase líquida e em fase gasosa. Dentro das aplicações em fase líquida destaca-se o seu uso no tratamento de águas (residuais e de consumo) [4, 25, 63], nomeadamente na remoção de metais pesados [67, 125, 126]; remoção de corantes na indústria têxtil [24]; no processamento de alimentos e bebidas [4]; na indústria médica e farmacêutica e na indústria mineira. Nas aplicações em fase gasosa destacam-se as seguintes: purificação industrial de gases [4, 25, 61, 63, 67, 127], nomeadamente remoção de sulfureto de hidrogénio das fontes de gás natural [4], remoção de dióxido de enxofre e óxidos de azoto de gases industriais [4, 128]; separação de gases [4, 25, 63, 127]; na indústria automóvel, para recuperação dos vapores de gasolina [4, 129], em sistemas de controlo de evaporação; na recuperação de solventes [4, 25, 61, 63, 127]; em sistemas de refrigeração e armazenamento de gases (por exemplo gás natural) [4, 128]. De salientar que a recuperação de solventes apresenta-se como uma das principais aplicações em fase gasosa uma vez que este processo representa o método industrial mais utilizado para recuperação de vapores de solventes em fluxo de ar. Este método é utilizado na produção de tintas, produtos petroquímicos, borrachas, fibras sintéticas, pasta de papel e na

obtenção de metais e cortiça. Os solventes típicos recuperados utilizando este método são, entre outros, o benzeno, a acetona, o etanol, o éter etílico, o pentano, o tolueno, o xileno, halogénios e outros hidrocarbonetos aromáticos. Os carvões ativados são ainda utilizados em catálise, como suporte catalítico [4, 18, 61, 127, 130], onde apresentam como principal vantagem a facilidade de recuperação da fase ativa por queima do carvão, ou como catalisador.

De referir que para as aplicações em fase líquida os carvões ativados necessitam de possuir poros de maiores dimensões uma vez que existe a necessidade de promover uma difusão eficaz do líquido no interior das partículas do carvão. Para tal, são utilizados carvões preparados por ativação química [4].

1.7. Objetivos do trabalho

Este trabalho tem como objetivos estudar e otimizar as condições de produção de carvões ativados, utilizando dióxido de carbono como agente oxidante num forno horizontal de forma a obter materiais específicos para a adsorção de poluentes em fase aquosa. O presente trabalho teve ainda como objetivo a utilização de novos precursores, com especial destaque para a valorização económica de subprodutos agrícolas.

A escolha dos precursores para o presente trabalho teve por base dois critérios, serem materiais lenhocelulósicos com percentagem de lenhina e celulose variável entre si, serem resíduos agrícolas de baixo valor comercial. Foram escolhidos precursores de plantações ou culturas utilizadas frequentemente na Península Ibérica uma vez que o objetivo passou por valorização de produtos locais sem aplicação posterior à sua utilização primária.

No caso do sarmento de videira não se conhecem publicações que reportem a utilização de CO₂ como agente ativante. O único trabalho publicado referente a este precursor descreve um método de ativação química com ácido fosfórico (H₃PO₄) [131] que apresenta como desvantagens o fato de ser mais dispendioso e muito mais agressivo para o ambiente.

Relativamente à utilização de casca de amêndoa como precursor, este apresenta como aspeto inovador, nunca antes reportado, a realização do passo de carbonização numa única etapa a 400°C. Na revisão bibliográfica levada a cabo surgiram alguns trabalhos utilizando este precursor seguindo diferentes procedimentos, ativação química [132-135], carbonização em duas etapas [136, 137] e no caso em que a carbonização ocorreu numa só etapa, esta foi realizada acima dos 600°C.

Finalmente optou-se pelo esparto como precursor dado que não foi encontrado qualquer trabalho que reportasse a sua utilização para a produção de carvões ativados.

Todos os materiais foram caracterizados ao nível da estrutura física, porosa e química com vista à sua possível aplicação como agente adsorvente para a eliminação de poluentes em fase aquosa.

A adsorção em fase aquosa de poluentes como fenol e mercúrio processa-se através de um mecanismo complexo que depende de diversos fatores. Na tentativa de compreender o mecanismo pelo qual se processa a adsorção destes poluentes foi estudada a influência de algumas variáveis do processo, nomeadamente a variação do pH da solução.

PARTE EXPERIMENTAL

2. Parte Experimental

O presente trabalho experimental fez uso de algumas técnicas específicas para a produção dos carvões ativados e respetiva caracterização, nomeadamente, adsorção de Azoto (N_2) a $-196.15^\circ C$, espectroscopia infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), difração de Raios X (DRX), análise elementar (AE), picnometria de Hélio, determinação do ponto de carga zero (pcz), microscopia eletrónica de varrimento (SEM) assim como espectrofotometria de absorção ultravioleta/visível utilizada para o estudo de adsorção em fase líquida.

2.1 Equipamento, gases e reagentes

2.1.1. Adsorção de azoto a $-196.15^\circ C$

Aparelho de análise volumétrica Quadrasorb (Quantachrome Instruments);

Unidade de desgaseificação MasterPrep (Quantachrome Instruments);

Bomba rotatória Edwards modelo RV5;

Bomba rotatória Pfeiffer Vacuum modelo DUO 2.5;

Azoto N50, Air Liquide (pureza 99.999%);

Hélio 5.0, Linde (pureza 99.999%).

2.1.2. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

Espectrómetro de infravermelho por transformada de Fourier, Perkin Elmer, modelo Paragon 1000PC;

Balança analítica, Mettler Toledo, modelo AG245;

Pastilhador Specac (diâmetro interno de 13mm);

Prensa hidráulica Specac (pressão máxima de 15 toneladas);

Brometo de Potássio, Riedel-de Haen (grau de pureza >99%).

2.1.3. Difraccão de raios X

Difratómetro de raios X, Bruker AXS, modelo D8 Advance equipado com uma lâmpada de radiação de cobre (Cu) ($K_{\alpha}=0.150619\text{nm}$);

Moinho de bolas.

2.1.4. Análise Elementar

Analisador elementar, Eurovector, modelo Euro EA;

Microbalança, Sartorius, modelo M2P (com sensibilidade de 0.001mg);

Cápsulas de tungsténio (3.5x5mm) utilizadas para a análise de carbono (C), hidrogénio (H), azoto (N) e enxofre (S);

Amostra de referência, sulfanilamida (composição: 41.84% em C, 4.68% em H, 16.27% em N e 18.62% em S);

Hélio 4.6, Linde (pureza 99.996%);

Oxigénio 4.5, Linde (pureza 99.995%).

2.1.5. Picnometria de Hélio

Picnómetro de Hélio, Micromeritics, modelo AccuPyc 1330;

Balança analítica, Mettler Toledo, modelo AG245;

Hélio 4.6, Linde (pureza 99.996%).

2.1.6. Ponto de carga zero

Multímetro Crison modelo MM41;

Multímetro Crison modelo micropH 2001;

Nitrato de sódio, Sigma-Aldrich, Pureza $\geq 99.0\%$.

2.1.7. Microscopia electrónica de varrimento

Microscópio Electrónico de Varrimento, FE-SEM S-4800II de Hitachi.

2.1.8. Espectrofotometria de absorção ultravioleta/visível

Espectrofotômetro UV/Vis, Thermo, modelo Nicolet Evolution 300;

Micropipeta (0.1 mL);

Células de precisão em quartzo Suprasil, Hellma.

2.2. Procedimento

2.2.1. Preparação dos carvões ativados

2.2.1.1. Precursores

Os precursores escolhidos foram videira (ramos resultantes da poda), casca de amêndoa bem como o esparto e as suas características estão constantes na tabela 2.1. Em todos os casos as amostras foram previamente trituradas e peneiradas, tendo sido selecionada a fração correspondente a 2-4 mm, as restantes frações foram guardadas para estudos futuros.

Tabela 2.1. Características dos precursores².

Precursor	Humidade (%massa)	Cinzas (%massa)	Celulose (%massa)	Hemicelulose (%massa)	Lenhina (%massa)
Videira	11.18	1.85	33.7	21.7	14.8
Casca amêndoa	10.47	1.07	32.5	25.5	24.8
Esparto	10.02	1.36	40.8	27.9	5.3

Halocelulose=celulose+hemicelulose

2.2.1.2. Carbonização e Ativação

A preparação dos carvões ativados foi realizada num forno tubular horizontal (Termolab), equipado com um tubo de metal cilíndrico (1150x52.36mm),

² As características das amostras foram determinadas nos Laboratórios de Análises Químicas e Bacteriológicas da empresa Agroleico.

acoplado a uma instalação de gases que inclui o sistema de condução dos mesmos e um controlador de fluxo (figura 2.1). O fluxo ideal dos gases foi determinado num trabalho anterior assim como a zona quente do forno onde a temperatura é constante.



Figura 2.1. Imagem do forno tubular horizontal utilizado para a ativação das amostras.

As amostras foram inicialmente pesadas (teve-se como referência o enchimento total da barquinha pelo que a massa de amostra variou de precursor para precursor) e colocadas numa barquinha de aço inoxidável de 150mm de comprimento, 30mm de largura, 20 mm de altura e 3mm de espessura de parede. A amostra, após ser colocada no centro do forno, foi carbonizada a 400°C durante 1h, segundo uma taxa de aquecimento de 10°C/min em atmosfera inerte com fluxo constante de azoto de 85cm³min⁻¹. A partir da carbonização das amostras foi calculado o seu rendimento variando este entre 27%-29%³. Os ensaios de ativação física foram realizados efetuando um aquecimento do forno, após carbonização, segundo uma taxa de aquecimento de 10°C/min até aos 700°C e 800°C mantendo esta temperatura durante tempos variáveis, de forma a obter graus de queima entre ~10% e ~70%, e permutando o gás para dióxido de carbono com um fluxo de 85cm³/min (figura 2.2). Após ativação das amostras, estas foram novamente colocadas sob fluxo de azoto (85cm³/min) tendo-se deixado arrefecer até temperatura ambiente altura em que foram retiradas do forno, pesadas e lavadas em 1Litro de água destilada durante 24h seguida de secagem a 100°C

³ Rendimento de carbonização $(\eta_{carb}) = m_f/m_i \times 100$, m_f – massa após carbonização; m_i – massa inicial de precursor.

durante mais 24h e arrefecimento em exsiccador. Posteriormente, parte da amostra V840 foi oxidada em fase líquida com ácido nítrico concentrado, durante uma hora a 80-90°C sob agitação constante. No final da oxidação o carvão ativado foi separado da fase líquida e lavado sucessivamente com água destilada, até o pH da água de lavagem ser muito próximo do pH da água destilada utilizada no processo. A esta amostra oxidada foi dado o nome de V840ox. Por último, as amostras foram identificadas e colocadas em frascos selados. Na tabela 2.2 estão descritas as designações, reatividade e condições usadas para a produção das amostras.

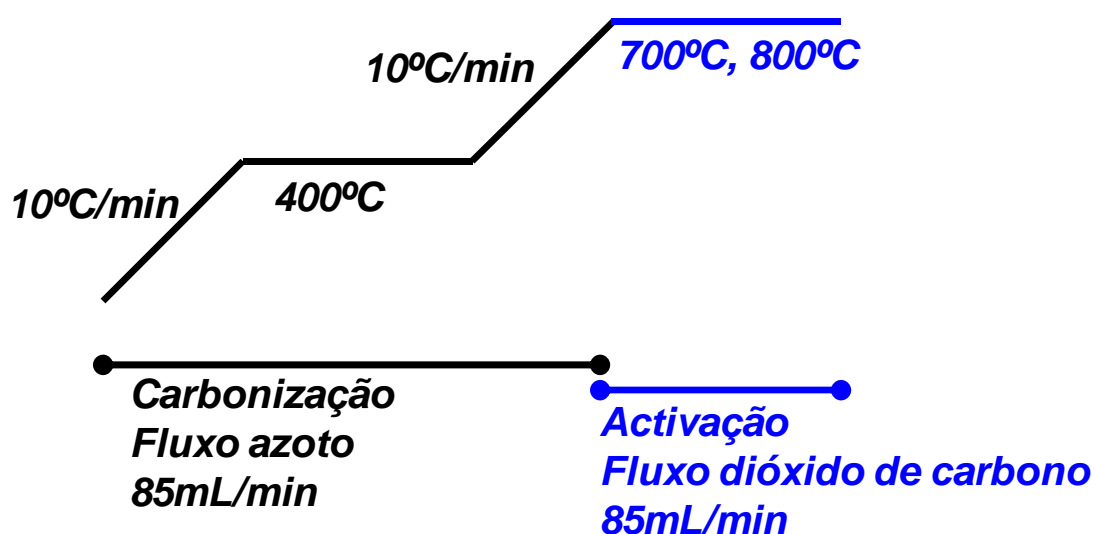


Figura 2.2. Esquema das condições de preparação dos carvões ativados.

As amostras foram identificadas seguindo uma lógica de facilidade de identificação das condições de ativação e reatividade da amostra. Desta forma, as amostras foram identificadas inicialmente com a sigla referente ao material utilizado, seguido da temperatura de ativação e o grau de queima. Assim, a título de exemplo, para uma dada amostra de casca de amêndoa ativada a 700°C e com um grau de queima de 60%, a sua identificação é A760.

Tabela 2.2. Condições de activação, reactividade e designação das amostras.

Precursor	η carbonização /%	Temperatura activação /°C	Tempo activação/h	Grau de queima ⁴ /%	Designação	
Casca de amêndoa	28.3	700	1	12	A712	
			3	21	A721	
			5	27	A727	
			7	32	A732	
		800	0.5	18	A818	
			1	22	A822	
			2	35	A835	
			3	49	A849	
			5	72	A872	
Videira	29.3	700	1	16	V716	
			3	22	V722	
			5	30	V730	
			7	39	V739	
		800	0.5	21	V821	
			1.5	35	V835	
			2.5	40	V840	
			3.5	70	V870	
Esparto	27.3	700	3	19	E719	
			5	24	E724	
			7	26	E726	
		800	1	23	E823	
			2	42	E842	
			3	53	E853	
			5	61	E861	

⁴ Grau de queima = $\frac{m_f - m_a}{m_f}$, m_f – massa após carbonização, m_a – massa final após activação

2.2.2. Métodos de caracterização

2.2.2.1. Adsorção de azoto a -196.15°C

A caracterização textural dos materiais foi realizada recorrendo a um aparelho volumétrico automático Quadrasorb-TRI da Quantachrome Instruments. Os ensaios foram realizados após desgaseificação das amostras numa unidade externa MasterPrep da Quantachrome Instruments.

Inicialmente foram pesados aproximadamente 0.5g de carvão ativado e colocado a desgaseificar a 400°C com rampa de aquecimento de 1°C/min durante 4 horas. Antes de ser iniciado o programa de aquecimento a amostra foi colocada em vácuo, recorrendo a uma bomba rotatória, até pressão residual de 0.027mbar.

As isotérmicas de adsorção foram tratadas recorrendo aos métodos Brunauer-Emmett-Teller (BET), alfa s (α_s), Dubinin-Radushkevich (DR) e teoria do funcional de densidade (DFT), resultando deste tratamento a caracterização porosa dos materiais.

2.2.2.2. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A química superficial foi definida recorrendo à espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier. O método utilizado, disco de KBr, em modo de absorção/transmissão, consiste na preparação de uma pastilha de brometo de potássio (KBr) onde se encontra homogeneamente disperso o carvão ativado. A preparação das amostras foi realizada pesando a quantidade de amostra e brometo de potássio de acordo com a proporção 1:500 de modo a obter no final uma massa total de 0.1700g (0.15g de KBr e 0.0003g de CA). A mistura é triturada e homogeneizada num almofariz de ágata sendo de seguida transferida para o pastilhador e submetida a uma pressão de 10 toneladas, na prensa hidráulica, durante 3 minutos. Os discos são secos na estufa a 110°C durante 3 horas e arrefecidos até temperatura ambiente num exsiccador. Os espectros são traçados utilizando uma resolução de 4cm⁻¹, velocidade de

varrimento de $0.5\text{cm}^{-1}\text{seg}^{-1}$, 100 varrimentos por amostra entre os 4500cm^{-1} e os 400cm^{-1} .

No início de cada sessão de análise é necessário realizar um ensaio em branco, através do traçado do espectro de um disco de brometo de potássio (a sua preparação é idêntica à descrita em cima) que será subtraído, pelo programa de controlo do aparelho, a todos os espectros das amostras analisadas.

Após traçado dos espectros estes são melhorados, através do software Spectrum v1.10B, efetuando a normalização da linha de base e aplicando uma suavização (pré-determinada para todos os espectros).

2.2.2.3. Difração de raios X

Na caracterização das amostras selecionadas por difração de raios X foi utilizado um difractor Bruker AXS D8 Advance, equipado com um ânodo de cobre como fonte de radiação ($\lambda=0.150619\text{nm}$). As amostras foram inicialmente trituradas num moinho de bolas (50 oscilações por segundo durante 2 minutos), colocadas no porta amostras aplanando a superfície para que esta ficasse o mais regular e horizontal possível. A fonte de radiação foi colocada a um potencial de 40kV e intensidade de corrente de 30 mA. Os difratogramas foram executados entre os ângulos 5.000° e 60.020° com incrementos angulares de 0.020° , usando fendas variáveis de V20/V20 (ótica secundária na fonte e detetor) e fendas fixas de 0.6mm.

2.2.2.4. Análise elementar

No que respeita à compreensão da estrutura dos carvões ativados e respetivos precursores, a técnica de análise da composição elementar desempenha um papel fundamental isto porque permite determinar o teor de alguns elementos constituintes dos materiais em estudo, nomeadamente, teor em carbono (C), hidrogénio (H), azoto (N) e enxofre (S). Foi ainda determinado, para alguns casos, o teor em oxigénio, por diferença do teor em cinzas. A composição elementar foi determinada através da pesagem de aproximadamente 2-6mg de amostra numa microbalança cuja precisão é de 0.001mg. A amostra pesada é

colocada numa cápsula de tungsténio ou prata (carbono hidrogénio, azoto e enxofre (CHNS) e oxigénio (O), respetivamente, dependendo da análise a efetuar), é fechada e colocada num porta amostras circular automático. Cada amostra é preparada em triplicado, de acordo com o esquema da tabela 2.3, sendo o resultado final a média das três medições. Nos casos em que existe um desvio grande, segundo um critério baseado na distribuição t de student, o ensaio é rejeitado. Para cada série de análises é colocada uma amostra com um material de referência (sulfanilamida no caso da determinação do teor em CHNS e ciclohexanona-2,4-dinitro fenil hidrazona para a determinação de O). Esta referência, com percentagem dos elementos a analisar perfeitamente conhecida, permite a quantificação dos elementos nas amostras por comparação do sinal. É ainda colocado um branco (cápsula vazia) para que o sinal deste seja subtraído nas amostras a quantificar.

Para a obtenção do cromatograma, a amostra sofre combustão a 1040°C na presença de oxigénio e de hélio (gás de arraste). Os gases formados passam para a coluna cromatográfica, que se encontra à temperatura de 60°C, sendo detetados por um detetor de condutividade térmica.

2.2.2.5. Picnometria de Hélio

Aplicou-se esta técnica para determinação da densidade de algumas amostras selecionadas, como foi o caso dos precursores. Inicialmente o aparelho é calibrado recorrendo a duas esferas de massa e volume perfeitamente conhecidos. Após calibração, uma quantidade de amostra nunca inferior a 1g (procedimento adotado para reduzir o erro instrumental), previamente seca em estufa a 110°C seguido de arrefecimento no exsiccador até temperatura ambiente, é colocada no suporte iniciando-se de seguida a análise.

2.2.2.6. Determinação do ponto de carga zero

A determinação do ponto de carga zero foi realizada recorrendo ao método das titulações mássicas proposto por Noh e Schwarz em 1989 [33] e adotado mais tarde por Carrott [35].

Foi preparada previamente uma solução aquosa de nitrato de sódio com concentração molar de 0,10 M. Antes de cada determinação mede-se o pH da solução, se este estiver acima de 6 rejeita-se a solução preparando-se uma novamente. Num erlenmeyer de 50 mL foi colocado 0.5g de amostra e 10.0mL de nitrato de sódio 0.10M. Coloca-se a suspensão num banho termostatizado, com agitação, a 25°C durante 48 horas. Após este tempo, a suspensão é decantada e determinado o pH do decantado.

Tabela 2.3. Exemplo do esquema utilizado no suporte de amostra circular para realização de análise elementar.

Posição no suporte de amostras	Tipo de análise	Posição no amostrador	Tipo de análise
1	By pass ¹	8	Amostra 1
2	By pass	9	By pass
3	Branco ²	10	Amostra 2
4	Referência	11	Amostra 2
5	By pass	12	Amostra 2
6	Amostra 1	13	By pass
7	Amostra 1

1 – bypass – nesta posição não é colocado qualquer cápsula, é utilizado como posição de controlo do nível de contaminação da coluna assim como para permitir uma troca de amostra sem que ocorram interferências de amostra para amostra.

2 – Branco – nesta posição é colocada uma cápsula vazia.

2.2.2.7. Microscopia eletrónica de varrimento

A microscopia eletrónica de varrimento foi realizada na Universidade de Extremadura – Badajoz (Espanha). Para a análise, as amostras foram trituradas em almofariz de ágata até obtenção de um pó homogéneo, seguidamente foram colocadas 50mg de amostra no porta-amostras de alumínio que foi coberto com fitas condutores de carbono e posteriormente revestidas com Rd-Pd durante 1 minuto, para desta forma prevenir a formação de cargas locais durante a análise A recolha de imagens processou-se em modo de alto vácuo com potencial de aceleração de 20kV através de eletrões secundários (“secondary electron imaging mode”).

2.2.2.8. Adsorção de fenol e mercúrio em fase aquosa

Para os ensaios de adsorção em fase aquosa recorreu-se à espectrofotometria de absorção ultravioleta/visível como forma de quantificação da quantidade adsorvida do analíto em estudo.

Preparou-se um litro de solução mãe de Fenol com a concentração de 1×10^{-2} moldm⁻³. Por diluição desta preparou-se a solução de trabalho com uma concentração de 1×10^{-3} moldm⁻³. A partir da solução de trabalho foram preparadas, por diluição, dez soluções cuja concentração variou entre 5×10^{-5} até 5×10^{-4} moldm⁻³. A curva foi traçada em meio ácido por acidificação da solução com HCl 0.5 M. O comprimento de onda utilizado para a quantificação foi de 270nm. Os ensaios de adsorção em batch foram realizados em tubos de ensaio de 50 cm³, isolados com tampa de borracha, em banho termostaticado, com agitação, a 25 °C durante 7 dias. Em cada tubo foi colocado 0.01g de carvão ativado e 10cm³ de solução de fenol com concentração apropriada. Com este procedimento foi estudado o efeito da concentração (0.1-2mM) e pH (3-13).

No que respeita ao mercúrio, foi preparada uma solução de trabalho, contendo 1500mg/L de Hg(II), a partir de HgCl₂. Esta solução foi posteriormente diluída de acordo com as concentrações necessárias para os ensaios de adsorção. Os ensaios em batch foram levados a cabo em erlenmeyers de 100mL, isolados com um fino filme de parafina (parafilm), num banho termostaticado durante 24h. Em cada Erlenmeyer foi colocado 0.1g de amostra e 50 mL da solução de Hg(II) com concentração variável. O efeito da concentração foi estudado entre 10-1500mg/L. Foram estudados três tipos diferentes de Hg(II) controlando a concentração do ião cloro, pCl=0 para [HgCl₄]²⁻, pCl=4 para HgCl₂ e pCl=7 para Hg²⁺. No último caso a solução de trabalho foi preparada a partir de Hg(NO₃)₂.H₂O. A concentração total de Hg(II) foi determinada por espectrofotometria de ultravioleta pela leitura da absorvância do complexo tetracloromercúrio (II) a 230nm.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3. Resultados e Discussão

Neste capítulo é exposto, analisado e discutido os resultados experimentais obtidos utilizando os materiais e procedimentos experimentais indicados no capítulo anterior. Numa primeira abordagem são analisados os precursores do ponto de vista estrutural. Numa segunda fase analisa-se o processo de produção dos carvões ativados e seus carbonizados avaliando-se o processo pirolítico e as características texturais finais. Por fim é analisada uma aplicação prática destes carvões, especificamente adsorção de fenol e mercúrio em fase líquida e avaliada a sua eficácia para estas aplicações.

3.1. Caracterização dos precursores

O presente trabalho utilizou como precursores para a produção de carvões ativados materiais lenhocelulósicos com percentagens variáveis em celulose e lenhina. A escolha dos materiais foi realizada tendo como base a sua acessibilidade e abundância na região, apresentar características de resíduo com potencial de valorização e possuírem distribuição alargada da composição química. Assim sendo foi estudado a produção de carvões ativados a partir de videira (ramos provenientes da poda), esparto e casca de amêndoa. As suas características físicas e químicas são apresentadas nas tabelas 3.1 e 3.2.

Tabela 3.1. Composição elementar dos precursores.

Precursor	Composição elementar (%m)				
	C	H	N	S	O ^{b)}
Videira	41.98	5.76	0.65	a)	49.8
Casca de Amêndoa	50.52	6.67	0.20	a)	42.6
Esparto	43.62	6.80	0.77	a)	43.5

a) menor do que limite deteção; b) por diferença

Tabela 3.2. Características físicas e químicas dos precursores.

Precursor	Humidade (%m)	Cinzas (%m)	Celulose (%m)	Hemicelulose (%m)	Lenhina (%m)
Videira	11.18	1.85	33.7	21.7	14.8
Casca de amêndoa	10.47	1.07	32.5	25.5	24.8
Esparto	10.02	1.36	40.8	27.9	5.3

As características principais dos precursores utilizados neste trabalho podem ser avaliadas através da tabela 3.2. Da tabela pode-se verificar o baixo teor em cinzas, inferior a 2% (m/m), o que pode ser uma vantagem para a produção de carvões ativados. Por outro lado a composição lenhocelulósica dos materiais indica que estes são essencialmente celulósicos (videira com 33.7% (m/m) em celulose, casca de amêndoa com 32.5% e o esparto com 40.8%), com percentagens de lenhina variáveis, desde ~5% para o esparto até ~25% para a casca de amêndoa. Da análise elementar dos precursores importa destacar o baixo teor em azoto e enxofre (não quantificável), importante para reduzir a probabilidade de formação de espécies ácidas. O baixo teor de azoto garante ainda que a formação de óxidos de azoto, durante o processo térmico, pode ser desprezada. A humidade dos precursores não apresenta grandes variações entre eles e o valor determinado corresponde ao esperado uma vez que estes foram recolhidos diretamente da natureza não tendo sido sujeitos a qualquer processo de secagem posterior.

A interpretação dos espectros de FTIR obtidos para as amostras foi efetuada de acordo com os dados compilados na bibliografia.

Os diferentes modos de vibração dos grupos funcionais foram categorizados de acordo com as abreviaturas mais utilizadas:

- alongação (“stretching”) – ν
- deformação (“deformation”) – δ
- vibração de balanço (“rocking”) – ρ_r
- vibração de ondulação (“wagging”) – ρ_w
- vibração de flexão (“bending”) no plano – π

- vibração de flexão (“bending”) fora do plano - γ

Os espectros de FTIR dos precursores (figura 3.1) apresentam bandas características dos materiais lenhocelulósicos, que correspondem a grupos funcionais específicos como hidroxilo, fenol, olefinas, carbonilos, esteres e éteres. A banda a $\sim 3360\text{cm}^{-1}$ pode ser atribuída a vibrações $\nu(\text{O-H})$ dos grupos hidroxilo. A presença de grupos álcool e fenol é igualmente evidenciada pelas bandas $1400\text{-}1300\text{cm}^{-1}$ ($\delta(\text{O-H})$), $1100\text{-}900\text{cm}^{-1}$ ($\nu(\text{C-O})$) e $\sim 600\text{cm}^{-1}$ ($\gamma(\text{O-H})$). A banda a 2923cm^{-1} corresponde a vibrações do tipo $\nu(\text{C-H})$ nos grupos metilo e metileno. A banda a $\sim 1739\text{cm}^{-1}$ pode ser atribuída a grupos carbonilo ($\nu(\text{C=O})$), o que indica a presença de grupos derivados acetilo, grupos aldeído e outros. Entre $1700\text{-}1400\text{cm}^{-1}$ pode-se observar diversas bandas respeitantes a vibrações $\nu(\text{C=C})$ o que evidenciam a presença de estruturas como olefinas e vibrações características do esqueleto de anéis aromáticos. A banda a 1329cm^{-1} , menos evidente no esparto, pode ser atribuída a $\nu(\text{C=O})$ dos grupos carboxilato ou a $\delta(\text{O-H})$ dos álcoois. A banda a $\sim 1246\text{cm}^{-1}$ juntamente com o pequeno cotovelo a $\sim 1159\text{cm}^{-1}$ pode dever-se à presença de esteres do tipo ($\text{CH}_3\text{-CO-O-}$), éteres ($\text{R-O-R}'$) ou a grupos fenol. Um segundo cotovelo a 1107cm^{-1} , devido a vibrações $\nu(\text{C-O})$ em C-OH secundários e a presença de uma banda intensa a $\sim 1040\text{cm}^{-1}$, de vibrações $\nu(\text{C-O})$ em C-OH primários constituem uma evidência clara da presença de grupos (R-OH). Estes grupos hidroxilo são provenientes essencialmente da componente celulósica dos precursores.

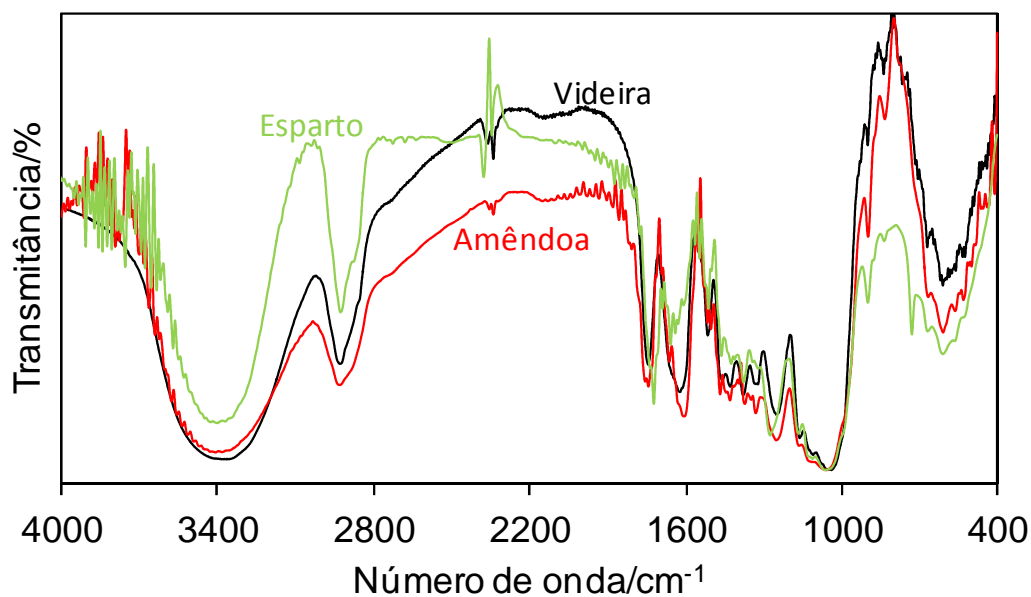


Figura 3.1. Espectro de FTIR dos precursores (videira, casca de amêndoa e esparto).

3.2. Produção dos carvões ativados

3.2.1. Reatividade

A reatividade das amostras pode ser avaliada a partir da taxa de ativação, que pode ser obtida pela representação gráfica do grau de queima em função do tempo de ativação (figuras 3.2, 3.3 e 3.4). Considerando a ativação como uma reação de pseudo-ordem zero, o declive da região linear na representação equivale à constante de ativação (k), como se mostra na equação 3.3.

$$v = k = (d(GQ))/dt \quad (3.1)$$

Onde v é a taxa de ativação, k é a constante de ativação específica, GQ é o grau de queima expresso em percentagem de massa e t o tempo de ativação em horas. Esta equação é geralmente aplicada a sistemas heterogêneos com superfícies sólidas e considerando a saturação dos centros ativos do sólido.

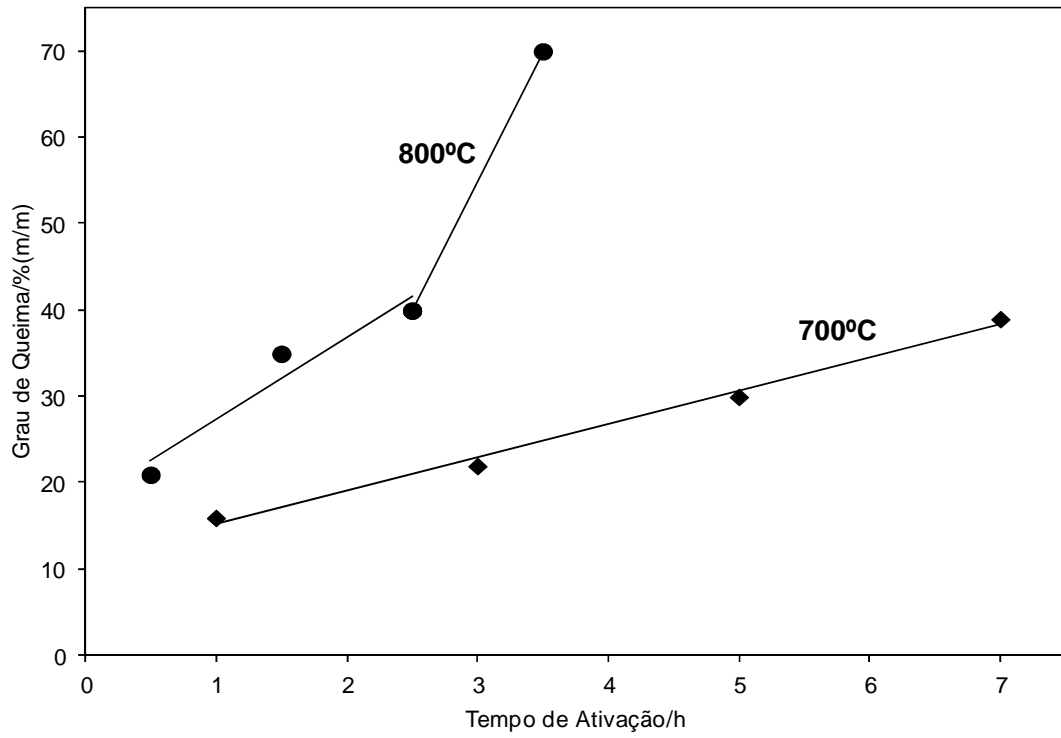


Figura 3.2. Reatividade das amostras de sarmento de videira.

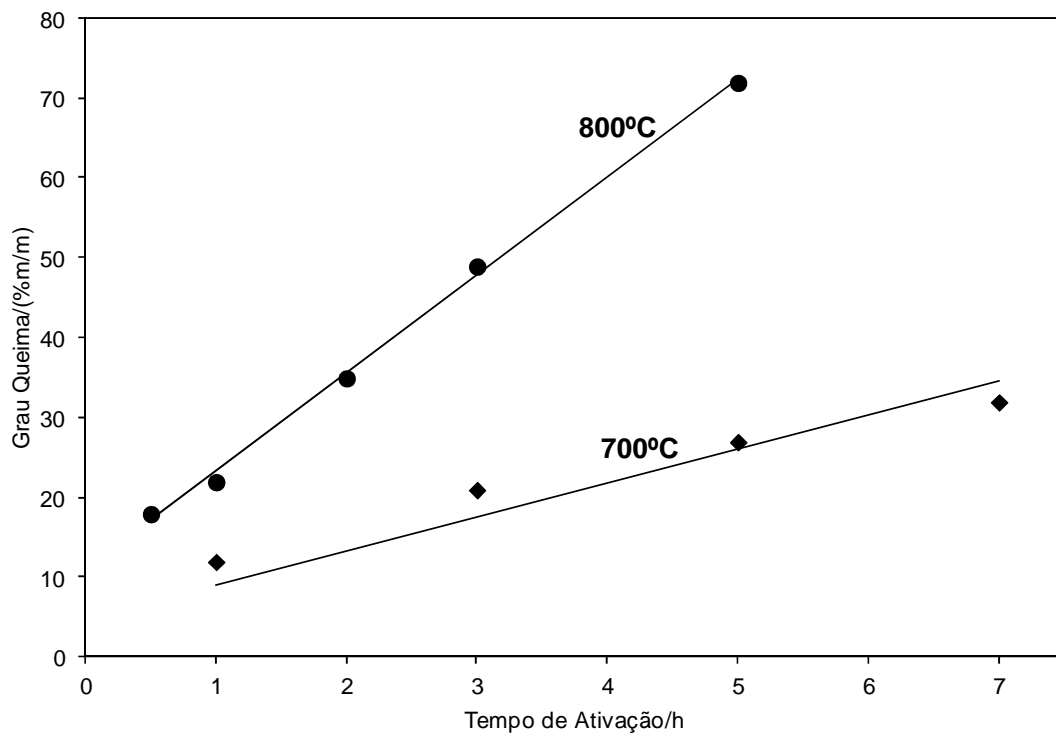


Figura 3.3. Reatividade das amostras de casca de amêndoa.

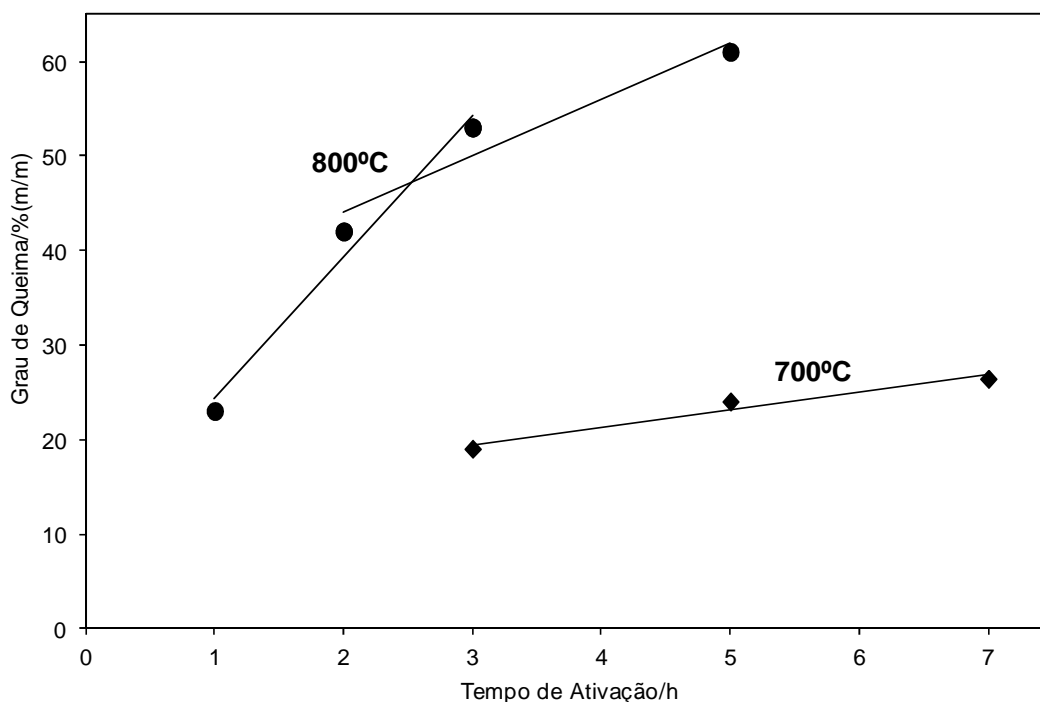


Figura 3.4. Reatividade das amostras de esparto.

Em todos os casos, como esperado, a precursor é muito menos reativo quando ativado a 700°C com dióxido de carbono do que a 800°C. Esta tendência já tinha sido observada para outros precursores lenhocelulósicos. No caso da amostra de videira ativada a 800°C é possível distinguir duas regiões distintas de reatividade, para graus de queima inferiores e superiores a 40% (m/m), com taxa de ativação de 9.5% e 28% (m/m) respectivamente. Já no caso do esparto ativado a 800°C, onde também se verificam duas regiões com reatividades diferentes, para graus de queima inferiores e superiores a ~45% (m/m), a taxa de ativação é maior na primeira região e menor na segunda, sendo esta 15% e 6% respectivamente. Relativamente à amostra de casca de amêndoa ativada a 800°C, esta apresenta apenas um declive evidenciando a existência de apenas uma região única de reatividade, neste caso a taxa de ativação foi de 12.3% (m/m). Tal como na ativação da casca de amêndoa a 800°C, a ativação a 700°C apresenta, para todos os precursores, apenas uma região de reatividade resultando daí apenas uma taxa de ativação, que para a videira é de 3.8% (m/m), para a casca de amêndoa é de 4.2% (m/m) e para o esparto de 1.8% (m/m). No entanto, quer no caso da videira quer no esparto o grau de

queima mais elevado foi de 39 e 26% (m/m) abaixo da percentagem à qual ocorre mudança de reatividade. Como já foi discutido em outros trabalhos, a comparação das taxas de ativação entre trabalhos publicados deve ser encarada de forma muito cuidada uma vez que as condições experimentais influenciam grandemente as características finais, nomeadamente fluxo dos gases e tipo de forno utilizado. No entanto importa referir que o comportamento observado para a casca de amêndoa ativada a 800°C segue a tendência observada anteriormente em fibras de carbono ativadas produzidas a partir de têxteis acrílicos [138].

É interessante observar que o comportamento das amostras ativadas a 800°C difere com o precursor, no caso da videira a segunda zona de reatividade apresenta um declive maior do que a primeira, representando um aumento da reatividade da amostra. No caso da casca de amêndoa, apesar de possuir amostras acima do ponto de mudança de reatividade essa não se verifica, havendo apenas um declive único. Finalmente, as amostras de esparto evidenciam um comportamento inverso ao observado com a videira, ou seja, a segunda região de reatividade apresenta um declive menor, sinónimo de diminuição da reatividade da amostra.

3.3. Caracterização dos carvões ativados

As técnicas utilizadas no presente trabalho para a caracterização de carvões ativados encontram-se divididas de acordo com o tipo de informação que se obtém a partir das mesmas. A caracterização textural foi efetuada recorrendo à análise de isotérmicas de adsorção de azoto a -196.15°C, na caracterização química foram utilizadas as técnicas de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise elementar e determinação do ponto de carga zero, no que respeita à caracterização microestrutural foram realizados ensaios de difração de raios X (DRX) e microscopia eletrónica de varrimento (SEM).

3.3.1. Caracterização Textural

De acordo com a classificação da IUPAC, [98, 112] para a caracterização das isotérmicas de adsorção a -196.15°C , todas as amostras estudadas são do tipo I, características de materiais microporosos, com áreas externas relativamente reduzidas justificadas pela presença de um patamar com declive baixo na região da multicamada. As isotérmicas possuem ainda um pequeno ciclo de histerese que se deve à presença de alguma mesoporosidade, no entanto esta não é significativa. De seguida são apresentadas as isotérmicas de adsorção, figuras 3.5 a 3.10, onde se representa a quantidade adsorvida (mmol g^{-1}) em função da pressão relativa p/p° .

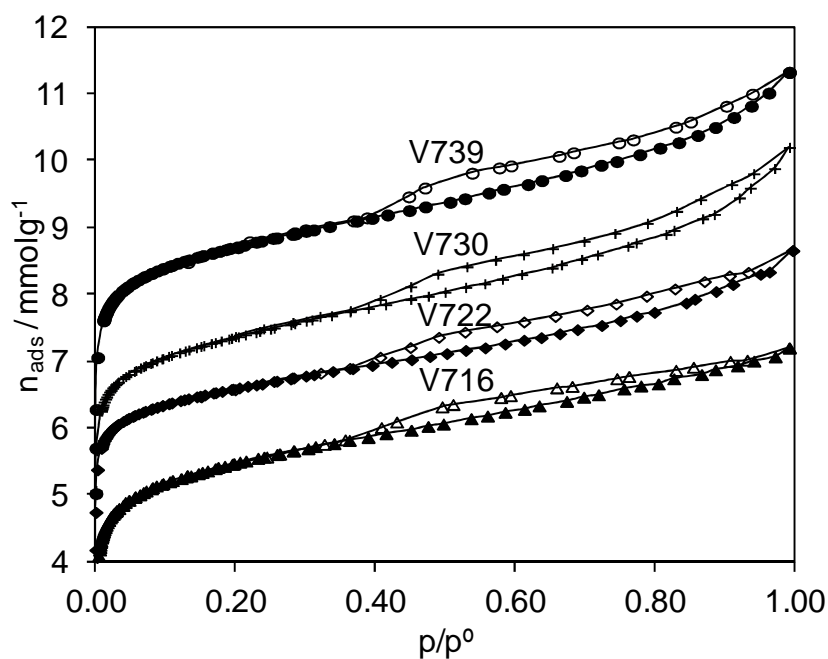


Figura 3.5. Isotérmicas de adsorção/desadsorção de azoto a -196.15°C da videira obtida por ativação a 700°C .

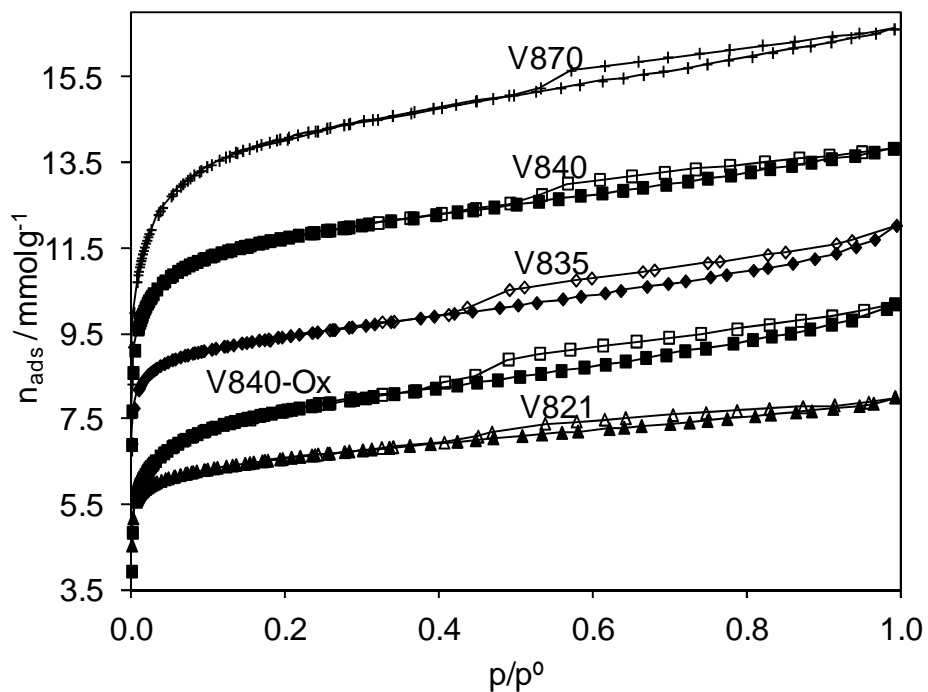


Figura 3.6. Isotérmicas de adsorção/desadsorção de azoto a -196.15°C da videira obtida por ativação a 800°C .

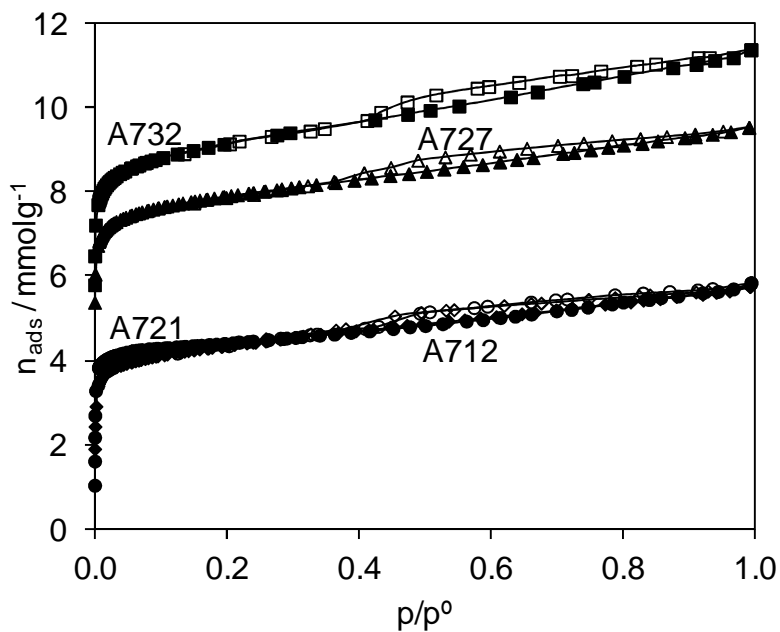


Figura 3.7. Isotérmicas de adsorção/desadsorção de azoto a -196.15°C da casca de amêndoa obtida por ativação a 700°C .

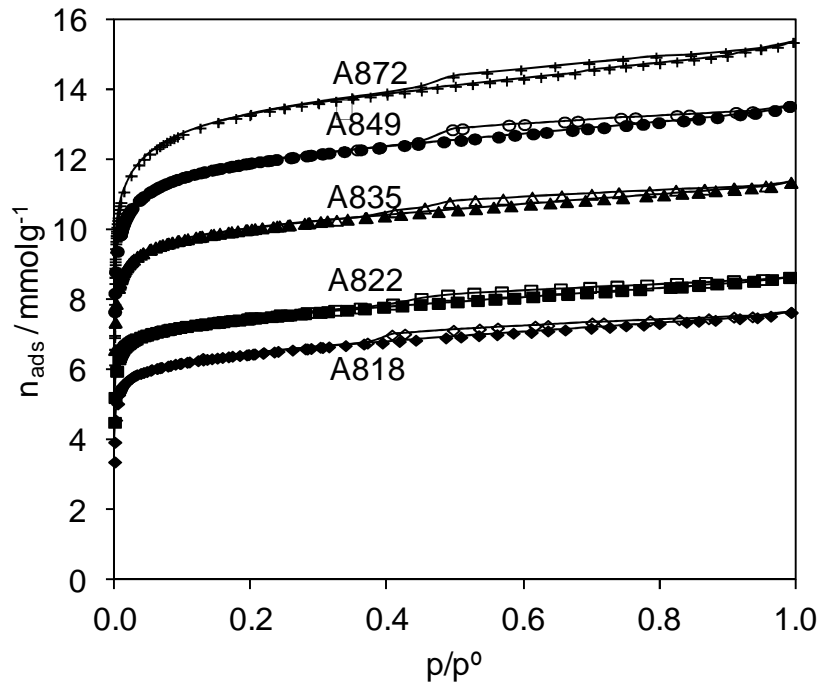


Figura 3.8. Isotérmicas de adsorção/desadsorção de azoto a -196.15°C da casca de amêndoa obtida por ativação a 800°C .

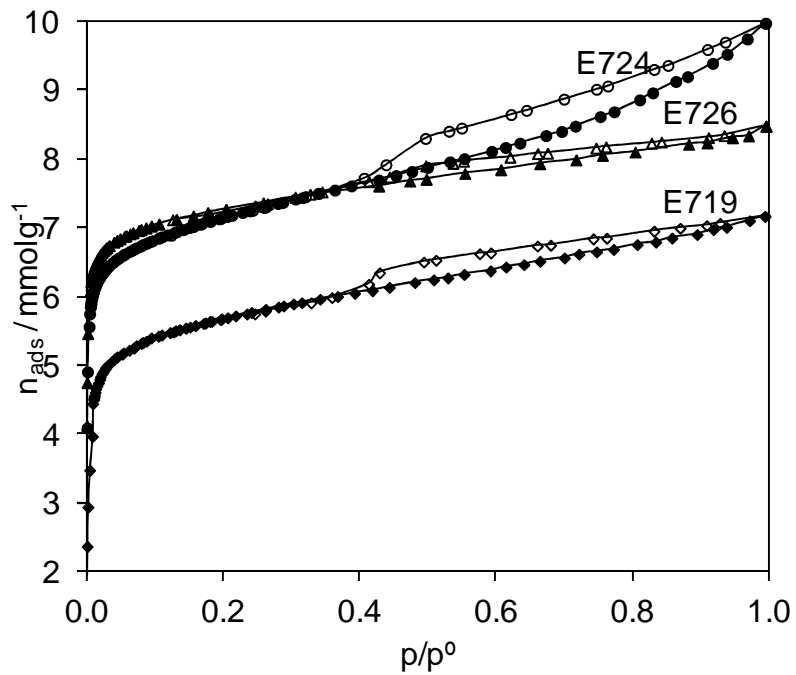


Figura 3.9. Isotérmicas de adsorção/desadsorção de azoto a -196.15°C do esparto obtida por ativação a 700°C .

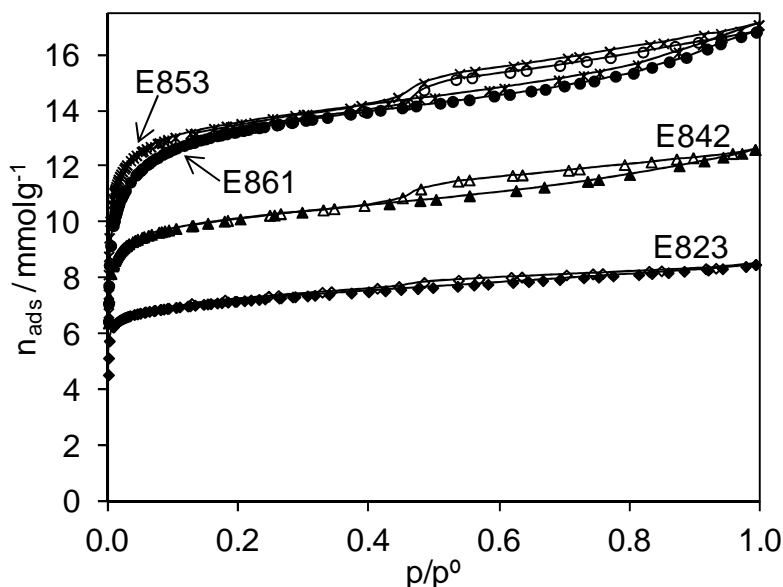


Figura 3.10. Isotérmicas de adsorção/desadsorção de azoto a -196.15°C do esparto obtida por ativação a 800°C .

A capacidade de adsorção dos materiais, indicada pela quantidade adsorvida no patamar, aumenta com o aumento do grau de queima. No entanto, verificam-se algumas exceções, nomeadamente para a amostra de videira submetida a um processo de oxidação com ácido nítrico (HNO_3), V840ox, bem como a amostra E861 que apresenta uma capacidade e adsorção máxima inferior à amostra E853. A razão para este decréscimo está relacionada com o alargamento dos poros (E861) e destruição da estrutura carbonosa (V840ox).

É possível verificar que à medida que aumenta o grau de queima a curvatura da isotérmica tende a suavizar-se com a aproximação ao patamar. Quer isto dizer que para graus de queima mais baixos o patamar é atingido a pressões relativas mais baixas. De salientar que após alcançar o patamar as isotérmicas apresentam-se praticamente paralelas com o eixo das abcissas, sendo que aquelas que sofrem maior desvio dizem respeito às amostras com maior grau de queima. Este comportamento evidencia que à medida que aumenta o grau de queima ocorre um processo de alargamento do poro que não vai além da gama dos microporos ou mesoporos de pequenas dimensões. Este comportamento poderá ser verificado recorrendo à representação da distribuição de poros determinada pela teoria do funcional da densidade (DFT) bem como às representações α_s e DR, analisadas seguidamente.

Pela forma das isotérmicas parece não haver uma relação direta do tempo e temperatura de ativação no que respeita ao desenvolvimento da mesoporosidade dos carvões ativados, uma vez que em cada série, o ciclo de histerese presente é semelhante entre amostras. Desta forma pode-se afirmar que o volume mesoporoso se mantém baixo ao longo do processo de ativação.

As isotérmicas de adsorção foram analisadas recorrendo à teoria BET, método DR e α_s . No caso do α_s utilizou-se como isotérmica de referência os dados publicados por Carrott e colaboradores [139] e fazendo o ajuste com um polinómio de grau dez. Da aplicação do método α_s obtiveram-se as representações gráficas correspondentes às figuras 3.11 a 3.16. Para o método DR obtiveram-se as representações constantes nas figuras 3.17 a 3.22. Para a determinação da distribuição dos poros recorreu-se ao método DFT cujas representações gráficas podem ser observadas nas figuras 3.23 a 3.28. As informações retiradas dos diferentes métodos estão resumidas na tabela 3.3 onde consta adicionalmente a determinação do volume microporoso, volume adsorvido à pressão relativa de 0.1, e volume mesoporoso calculado pela diferença do volume adsorvido à pressão relativa 0.1 e 0.95. Na tabela 3.3, da página 57, foi ainda adicionado o volume poroso determinado por DFT.

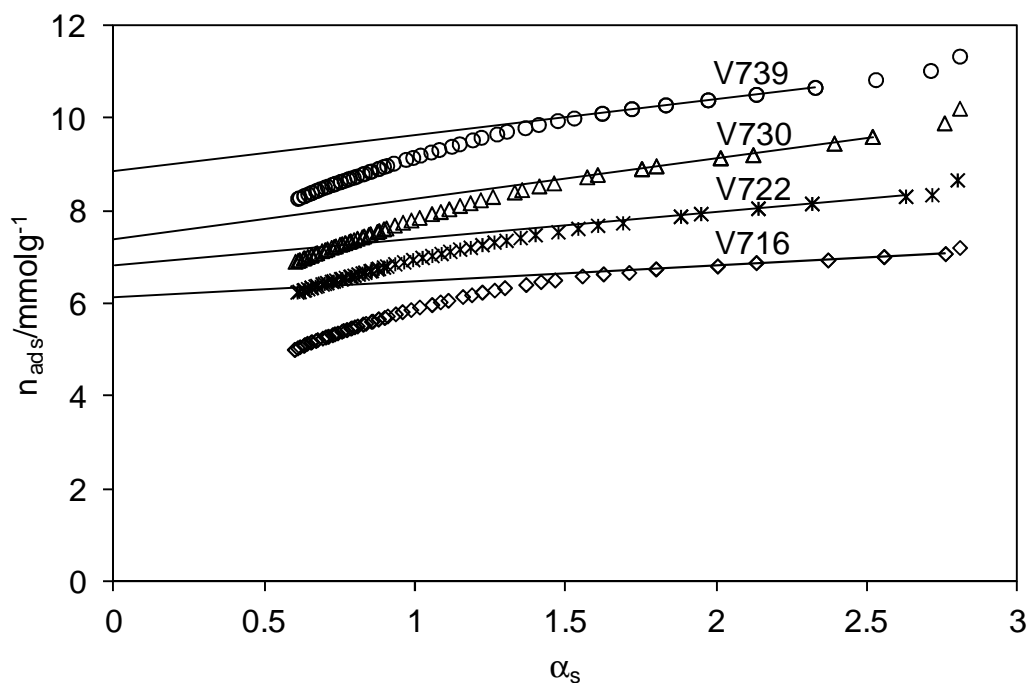


Figura 3.11. Representação das curvas α_s relativo às isotérmicas de adsorção de azoto a -196.15°C para a videira ativada a 700°C .

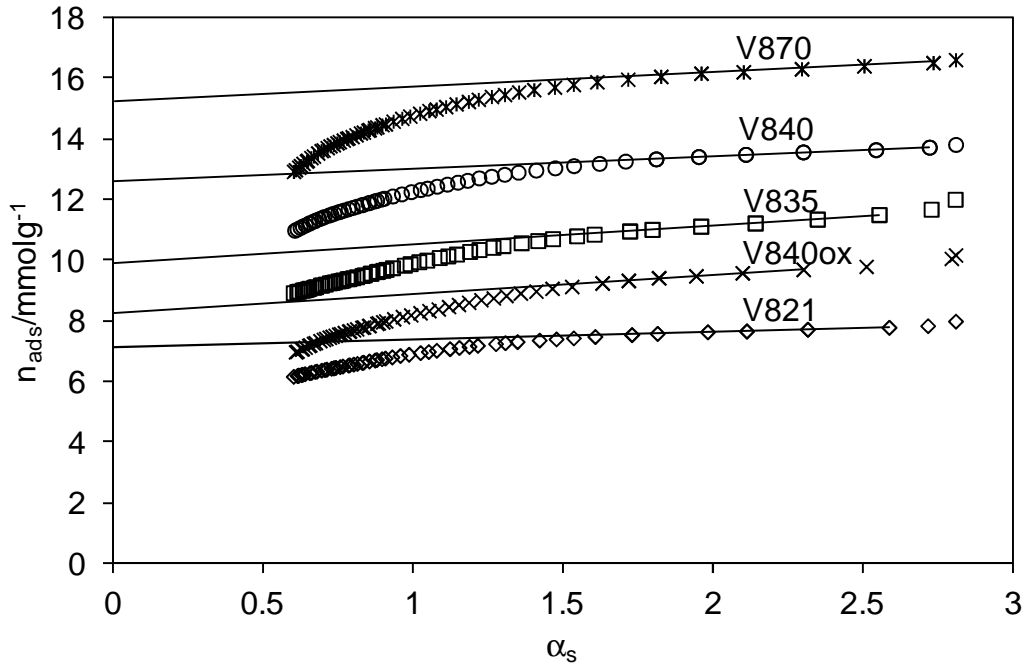


Figura 3.12. Representação das curvas α_s relativo às isotérmicas de adsorção de azoto a -196.15°C para a videira ativada a 800°C .

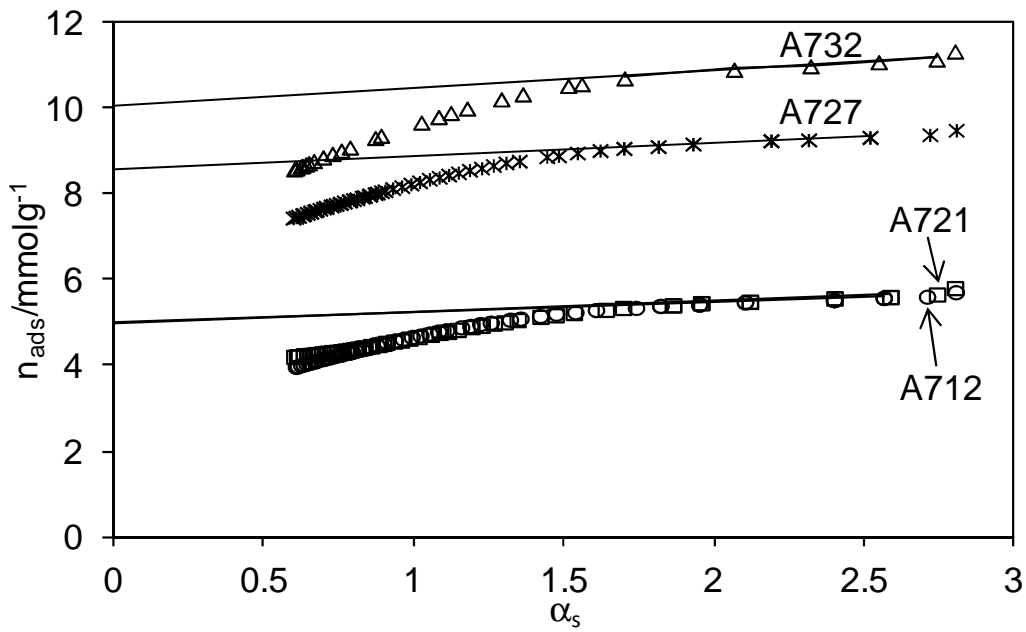


Figura 3.13. Representação das curvas α_s relativo às isotérmicas de adsorção de azoto a -196.15°C para a casca de amêndoa ativada a 700°C .

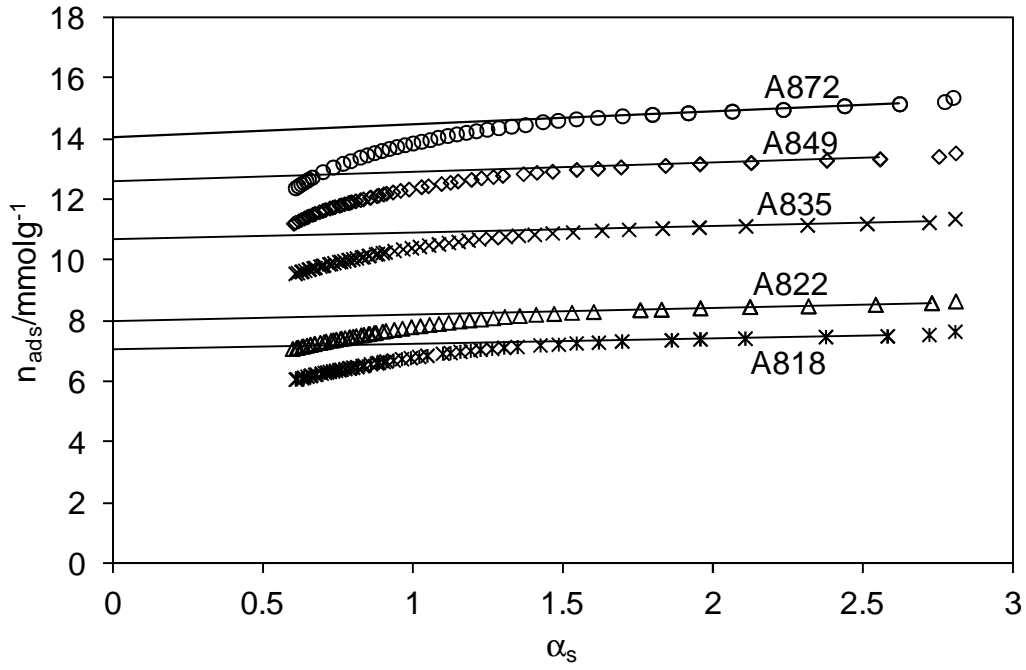


Figura 3.14. Representação das curvas α_s relativo às isotérmicas de adsorção de azoto a -196.15°C para a casca de amêndoa ativada a 800°C .

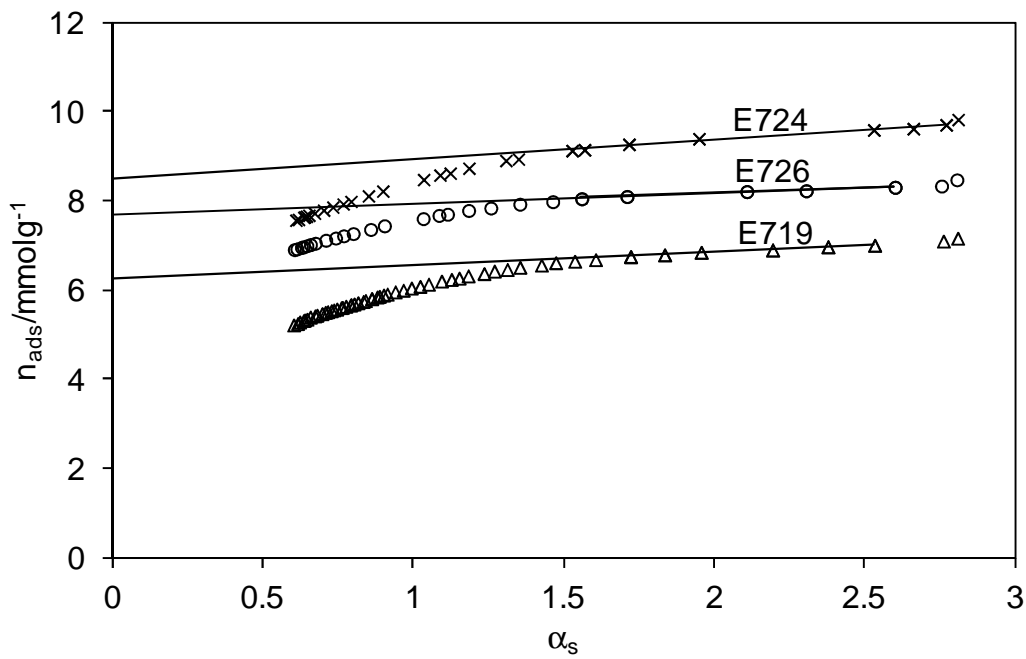


Figura 3.15. Representação das curvas α_s relativo às isotérmicas de adsorção de azoto a -196.15°C para o esparto ativado a 700°C .

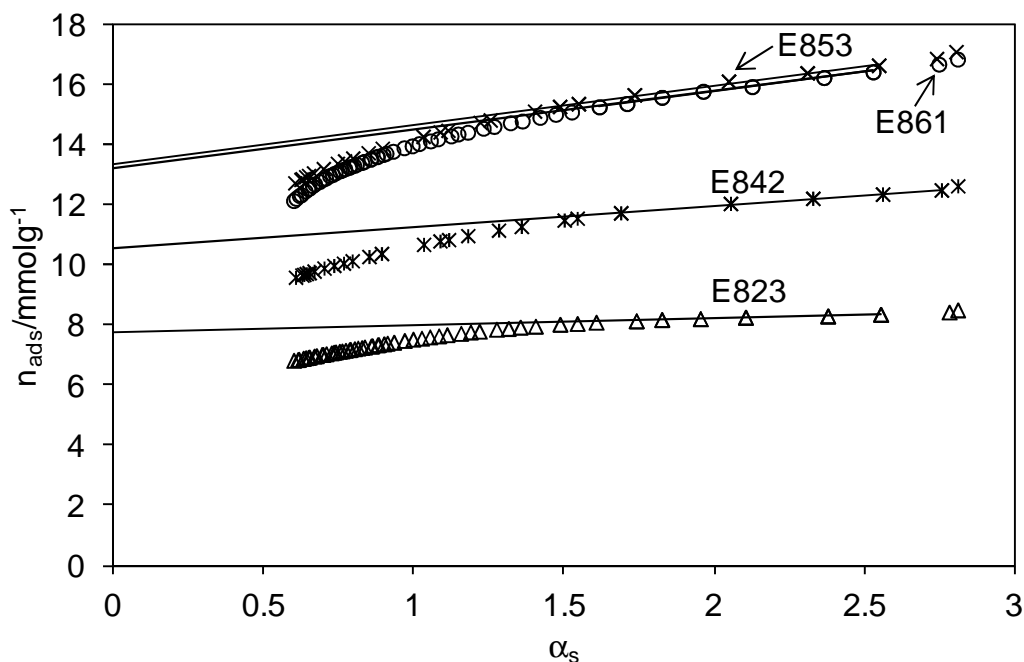


Figura 3.16. Representação das curvas α_s relativo às isotérmicas de adsorção de azoto a -196.15°C para o esparto ativado a 800°C .

A forma da curva α_s proporciona uma indicação do tipo de estrutura porosa presente nos materiais. Rouquerol e Sing [113] referem a presença de duas zonas de linearidade. Uma primeira zona para valores de α_s inferiores a 1, correspondendo à presença de microporos mais largos e à adsorção em monocamada. Após a monocamada estar completa o preenchimento dos poros segue um processo cooperativo a pressões relativamente maiores. Quando o processo de preenchimento de poros está finalizado, e desde que não ocorra condensação capilar, volta-se a obter nova zona de linearidade na representação α_s . A partir deste último segmento pode-se determinar V_s e S_{ext} . A ausência de duas zonas lineares indica que o sólido é composto por microporos estreitos que são preenchidos segundo o mecanismo primário. Apesar de não ser totalmente evidente, pelas representações gráficas 3.11 a 3.16 percebe-se que à medida que aumenta o grau de queima das amostras as regiões lineares de α_s estreitam e o início das mesmas ocorre para valores α_s superiores, este facto traduz-se numa distribuição de poros mais ampla.

Quando se comparam as amostras de videira ativadas a 800°C com grau de queima de 40% oxidada e não oxidada verifica-se que a zona linear diminui na amostra oxidada (V840ox) o que evidência uma distribuição de poros mais

ampla. Este comportamento pode estar associado à destruição de algumas paredes de poros, durante o processo de oxidação, originando poros de maiores dimensões, criando dessa forma uma distribuição mais alargada dos poros.

As figuras 3.17 a 3.22 mostram as representações resultantes da aplicação do método DR. A partir das representações gráficas determinou-se o volume microporoso das amostras.

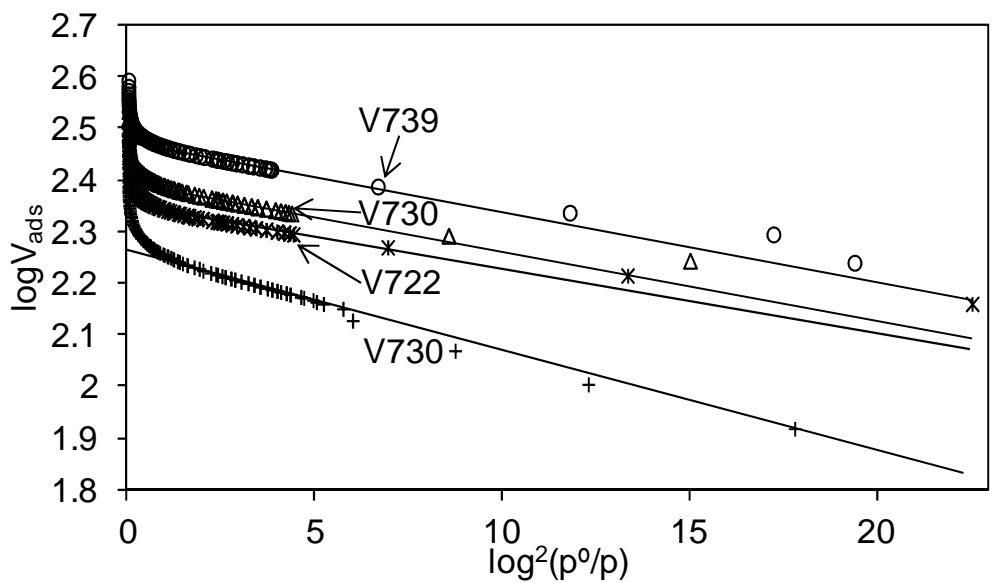


Figura 3.17. Representação gráfica da aplicação do método DR para as amostras de videira ativadas a 700°C.

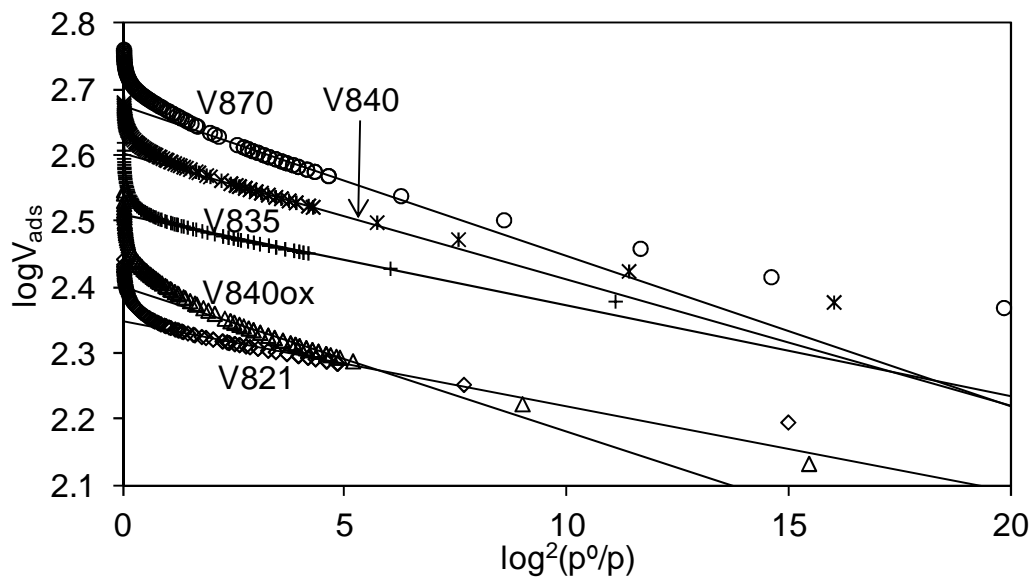


Figura 3.18. Representação gráfica da aplicação do método DR para as amostras de videira ativadas a 800°C.

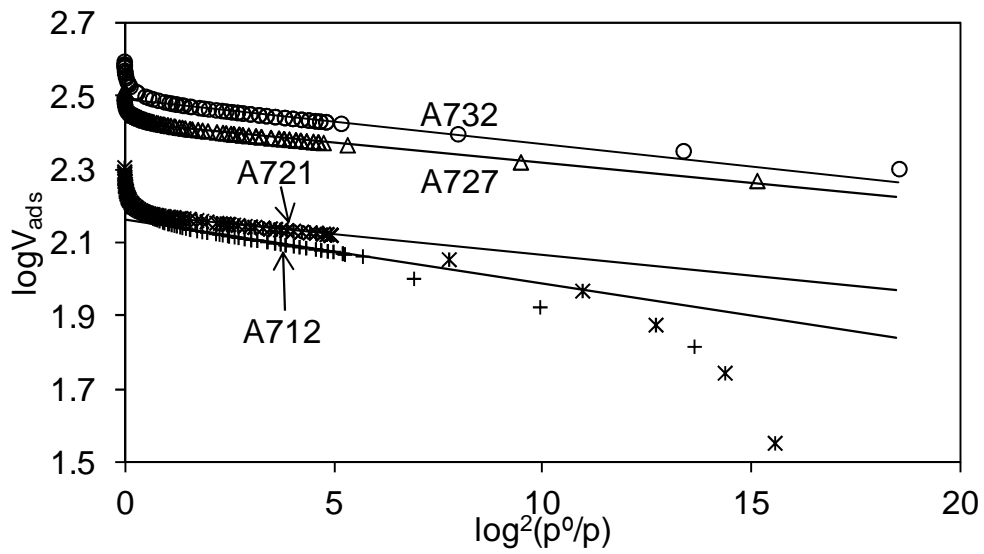


Figura 3.19. Representação gráfica da aplicação do método DR para as amostras de casca de amêndoa ativadas a 700°C.

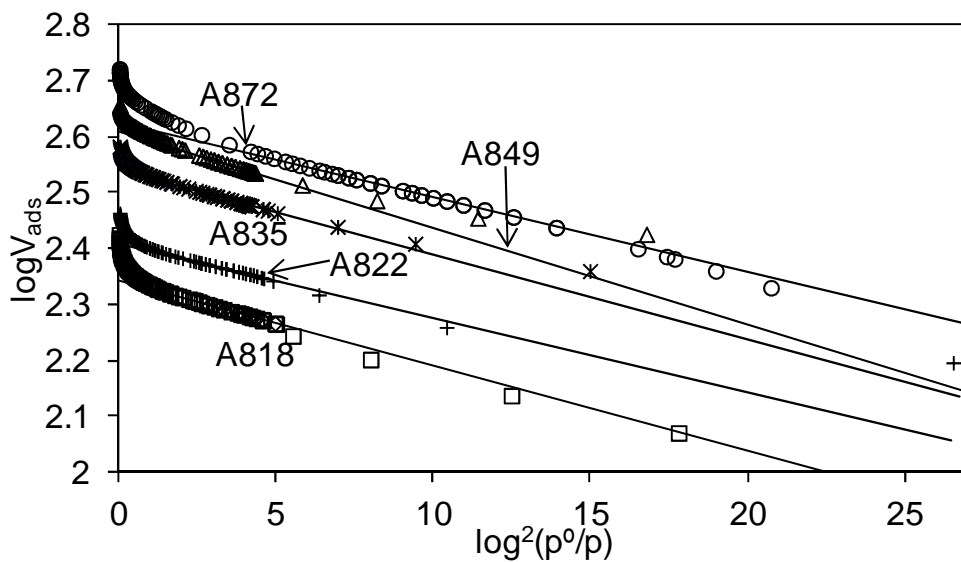


Figura 3.20. Representação gráfica da aplicação do método DR para as amostras de casca de amêndoa ativadas a 800°C.

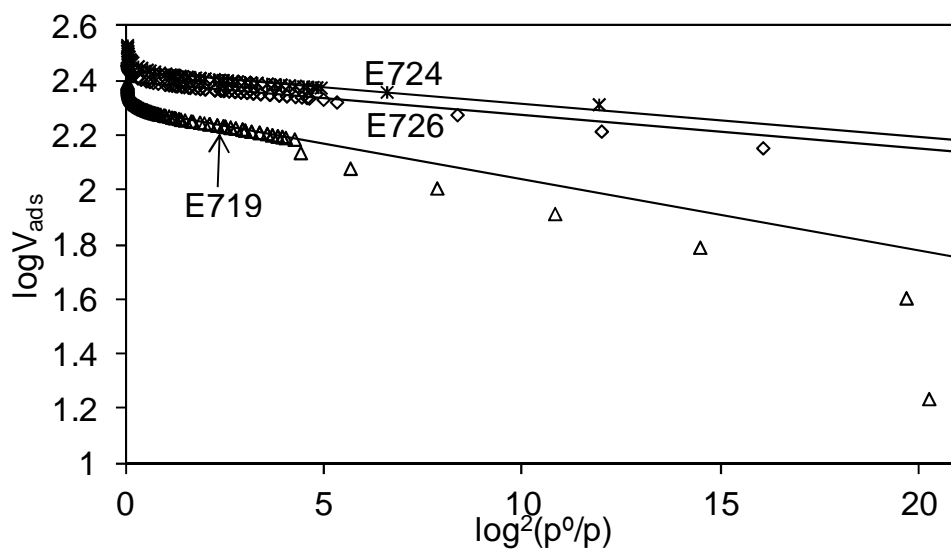


Figura 3.21. Representação gráfica da aplicação do método DR para as amostras de esparto ativadas a 700°C.

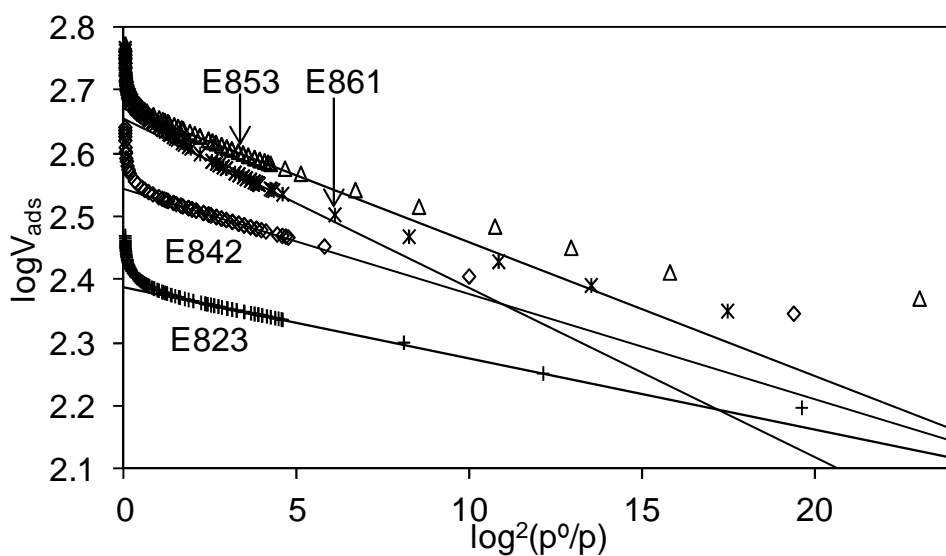


Figura 3.22. Representação gráfica da aplicação do método DR para as amostras de esparto ativadas a 800°C.

Para os três precursores verificou-se que a estrutura porosa das amostras carbonizadas, V4, A4 e E4, encontra-se bloqueada à adsorção de azoto a -196.15°C. Este facto foi confirmado pela análise de microscopia eletrónica de varrimento, como se poderá verificar mais à frente.

De uma forma geral, o aumento do grau de queima das amostras significou um maior desenvolvimento da estrutura porosa, como se pode verificar pela tabela 3.3.

As amostras apresentam área externa moderada com valores entre 12 e 101 m²g⁻¹. Em cada série o aumento da área superficial específica foi acompanhado com o aumento do volume poroso V_s e microporoso V₀, com a exceção das amostras V840ox, onde a diminuição é significativa, E726 e E861. De uma forma geral, os valores de V_s comparam bem com os valores de V₀, no entanto, para graus de queima superiores a 40% verifica-se um claro distanciamento entre ambos (V_s torna-se significativamente superior a V₀) consistente com o alargamento de poros na região dos microporos secundários. Por outro lado os volumes porosos estimados por NLDFT estão em concordância com os determinados pelo método α_s .

A largura média dos poros, estimada pelo método de DFT mostra uma predominância dos microporos sobre os mesoporos uma vez que para todas as amostras este valor varia entre 0.86-1.23nm. Estes valores confirmam as semelhanças encontradas no volume poroso obtido pelo método DR e α_s e com a distribuição do tamanho de poro apresentado nas figuras 3.23-3.28.

A distribuição do tamanho do poro (figura 3.23-3.28), estimada por aplicação do método de NLDFT desenvolvido por Neimark e Ravikovitch [140], mostra, para todas as amostras, a existência de uma zona limitada de tamanho de poro localizada essencialmente na região dos microporos. Para as amostras com graus de queima superiores a distribuição de poros é mais alargada havendo uma contribuição de mesoporos mais significativa. Este comportamento é mais evidente nas amostras ativadas a 800°C. Nestas amostras, observa-se o aparecimento de uma banda na zona dos mesoporos, localizada entre 3.5-4.5nm. No que respeita à amostra V840ox confirma-se que a oxidação com ácido nítrico não provocou o alargamento de poros mas sim uma destruição dos mesmos, de outra forma seria possível observar-se uma distribuição de poros mais alargada inclusive na zona dos mesoporos.

Tabela 3.3. Caracterização textural dos carvões ativados.

Precursor	Amostra	BET	α_s		DR	DFT		$V_{mic}/$ $cm^3 g^{-1}$	$V_{meso}/$ $cm^3 g^{-1}$
		$A_{BET}/$ $m^2 g^{-1}$	$V_s/$ $cm^3 g^{-1}$	$A_{ext}/$ $m^2 g^{-1}$	$V_0/$ $cm^3 g^{-1}$	MPW ⁵ / nm	$V_{DFT}/$ $cm^3 g^{-1}$		
Videira	V4	a)	a)	a)	a)	a)	a)	a)	a)
	V716	459	0.21	21	0.20	1.18	0.22	0.18	0.07
	V722	554	0.24	36	0.22	0.86	0.27	0.22	0.08
	V730	593	0.26	55	0.25	1.23	0.31	0.25	0.11
	V739	708	0.31	49	0.30	0.86	0.35	0.29	0.10
	V821	528	0.25	17	0.22	1.18	0.25	0.22	0.06
	V835	753	0.34	41	0.32	1.12	0.37	0.32	0.10
	V840	956	0.44	26	0.40	1.23	0.44	0.39	0.09
	V840ox	646	0.29	42	0.25	1.18	0.32	0.25	0.10
	V870	1173	0.53	31	0.47	0.86	0.52	0.47	0.11
Amendoa	A4	a)	a)	a)	a)	a)	a)	a)	a)
	A712	364	0.17	15	0.15	1.13	0.18	0.14	0.06
	A721	381	0.17	16	0.15	1.03	0.18	0.15	0.05
	A727	661	0.30	19	0.27	1.18	0.30	0.26	0.07
	A732	745	0.36	26	0.31	0.94	0.36	0.31	0.09
	A818	548	0.24	12	0.22	1.18	0.24	0.22	0.05
	A822	630	0.28	14	0.26	0.94	0.27	0.25	0.05
	A835	851	0.37	13	0.35	1.18	0.35	0.34	0.06
	A849	1012	0.44	19	0.41	1.23	0.42	0.40	0.07
	A872	1138	0.49	27	0.42	0.82	0.48	0.44	0.09
Esparto	E4	a)	a)	a)	a)	a)	a)	a)	a)
	E719	466	0.22	20	0.20	1.18	0.22	0.19	0.06
	E724	639	0.29	28	0.27	1.13	0.31	0.27	0.07
	E726	576	0.27	15	0.25	0.98	0.26	0.25	0.05
	E823	602	0.27	16	0.24	0.94	0.26	0.24	0.05
	E842	805	0.37	45	0.35	1.18	0.40	0.34	0.10
	E853	1065	0.46	101	0.47	1.23	0.55	0.45	0.17
	E861	1112	0.45	82	0.45	1.18	0.53	0.44	0.14

a) Adsorção residual a $-196.15^\circ C$

⁵ MPW – Largura do poro.

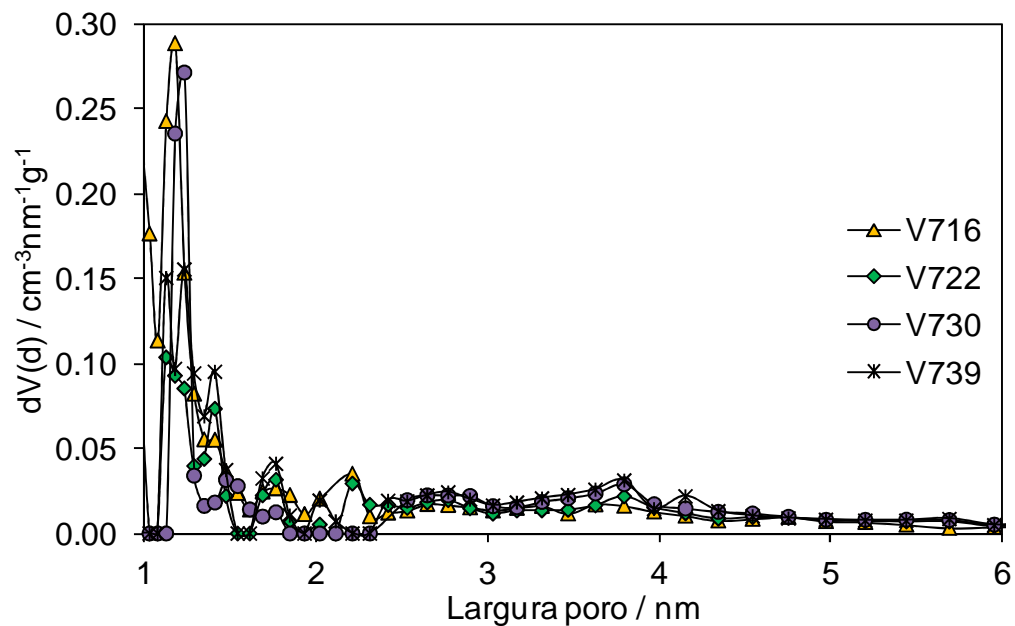


Figura 3.23. Distribuição do tamanho de poros, por NLDFT, para a videira ativada a 700°C.

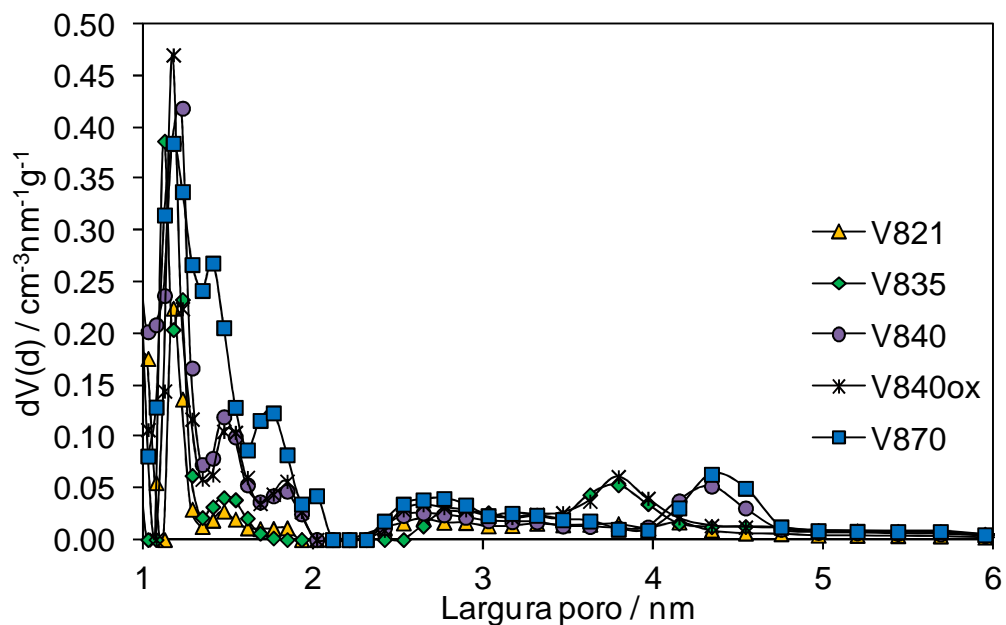


Figura 3.24. Distribuição do tamanho de poros, por NLDFT, para a videira ativada a 800°C.

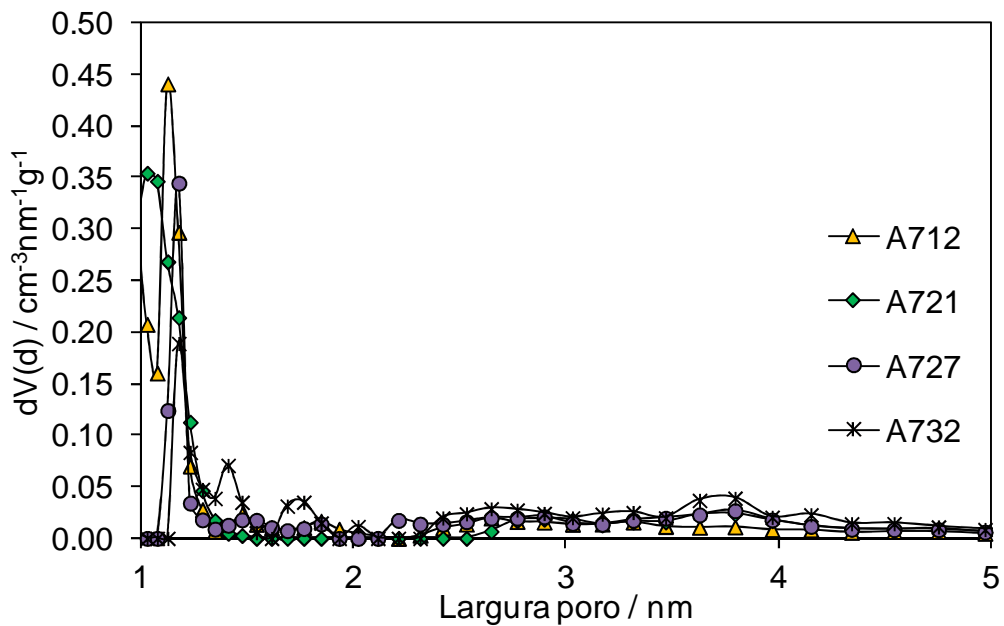


Figura 3.25. Distribuição do tamanho de poros, por NLDFT, para a casca de amêndoa ativada a 700°C.

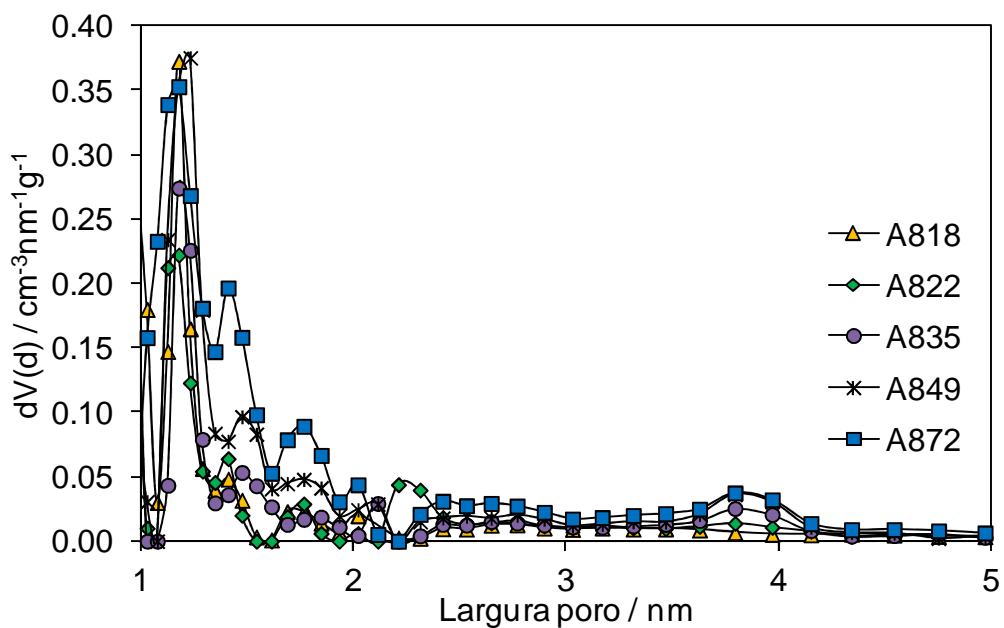


Figura 3.26. Distribuição do tamanho de poros, por NLDFT, para a casca de amêndoa ativada a 800°C.

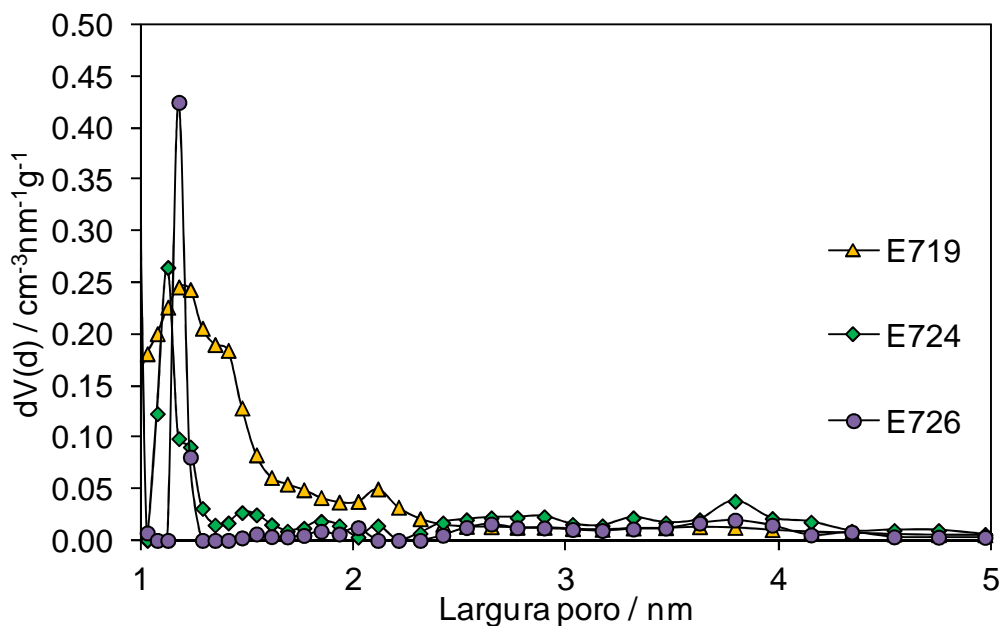


Figura 3.27. Distribuição do tamanho de poros, por NLDFT, para o esparto ativado a 700°C.

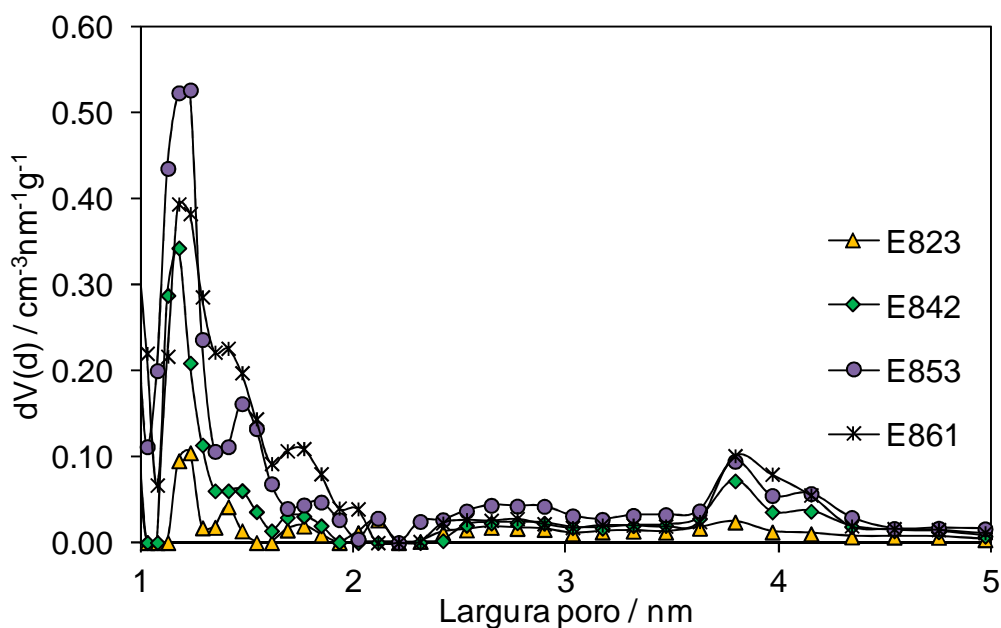


Figura 3.28. Distribuição do tamanho de poros, por NLDFT, para o esparto ativado a 800°C.

A partir das isotérmicas de adsorção das amostras foi possível determinar o volume microporoso e mesoporoso e aferir quanto à sua evolução. Como já tinha sido concluído através do método DR e α_s um aumento do grau de queima resulta no aumento do volume poroso. No entanto, este aumento verifica-se essencialmente no microporosos, tal como se pode verificar pela tabela 3.3. De facto, é possível observar-se uma tendência ascendente no

volume mesoporoso, determinado diretamente da isotérmica, ao longo de uma série que não é tão evidente como no caso do volume microporoso.

As representações gráficas das figuras 3.29-3.34 mostram a evolução da área superficial aparente e da razão volume microporos e mesoporos em função do grau de queima. Na série correspondente à videira ativada a 700°C verifica-se que embora ocorra uma diminuição da razão V_{mic}/V_{meso} entre os graus de queima de 20-30%, a tendência da mesma, de uma forma geral, segue aquela verificada para a área superficial, ou seja, com o aumento do grau de queima verifica-se um aumento da área superficial assim como da razão V_{mic}/V_{meso} . Curiosamente, a série da videira ativada a 800°C segue a mesma tendência, com um decréscimo entre os 20-30%. Para graus de queima superiores verifica-se a tendência oposta, com a razão V_{mic}/V_{meso} a diminuir, consistente com o alargamento dos poros já verificado anteriormente. O comportamento evidenciado nas séries de casca de amêndoa (700 e 800°C) é semelhante e caracteriza-se pelo aumento da razão V_{mic}/V_{meso} a acompanhar o aumento da área superficial à medida que aumenta o grau de queima até um valor de aproximadamente 30%, momento a partir do qual se inicia o alargamento dos poros e como tal a diminuição da contribuição microporosa para o volume poroso da amostra. No que respeita à série do esparto ativado a 700°C, não se pode concluir nada acerca da tendência evidenciada uma vez que o grau de queima mais elevado obtido foi de 26%, abaixo da região em que ocorre a inversão da tendência. Em relação à última série, esparto ativado a 800°C, verifica-se uma inversão de comportamento, a razão V_{mic}/V_{meso} diminui para graus de queima inferiores e aumenta a partir de um grau de queima de 50%. De salientar que nas séries analisadas a razão V_{mic}/V_{meso} nunca foi inferior a 2 o que mostra claramente a prevalência de microporos sobre os mesoporos na estrutura dos carvões ativados.

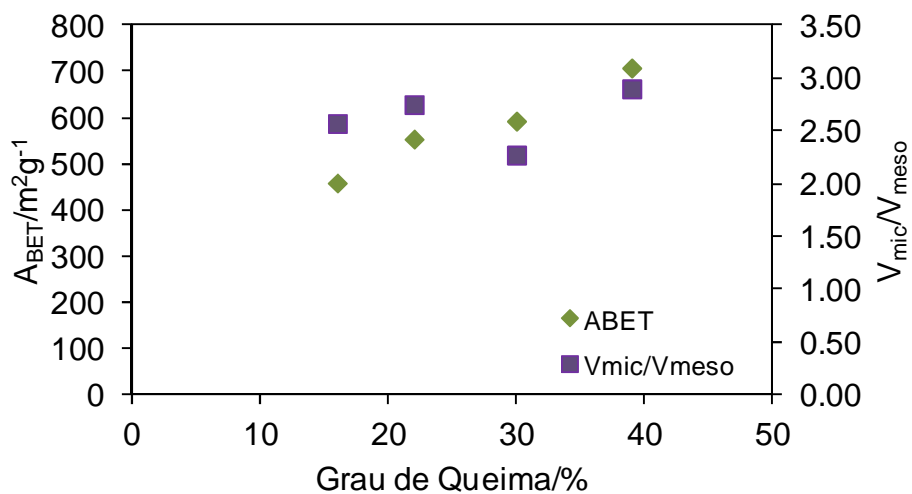


Figura 3.29. Representação gráfica da área superficial aparente e razão entre volume microporoso e mesoporoso em função do grau de queima para as amostras de videira ativadas a 700°C.

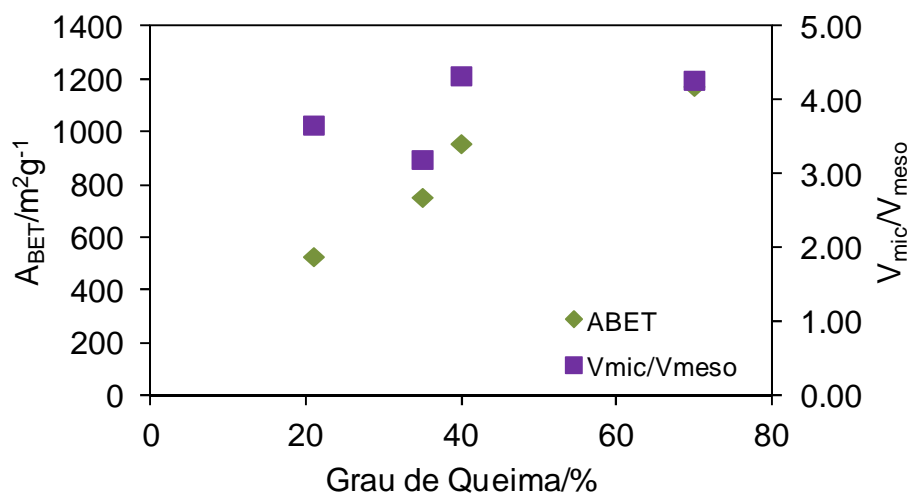


Figura 3.30. Representação gráfica da área superficial aparente e razão entre volume microporoso e mesoporoso em função do grau de queima para as amostras de videira ativadas a 800°C.

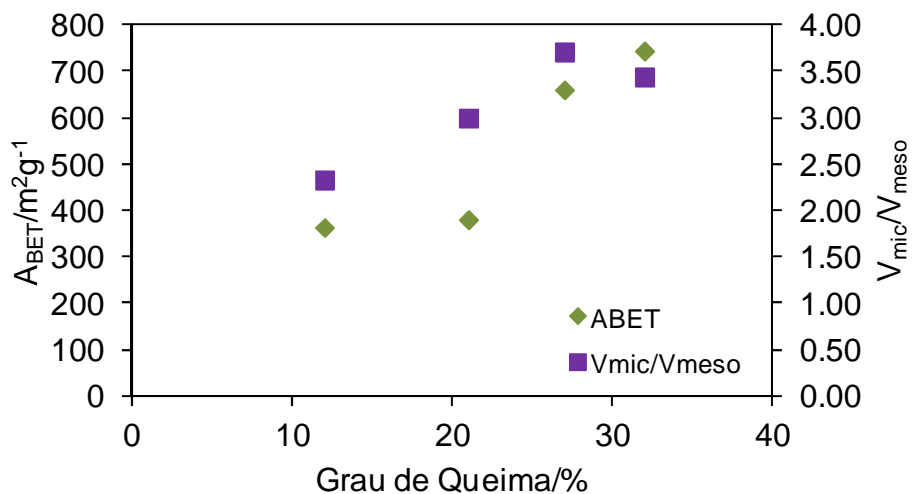


Figura 3.31. Representação gráfica da área superficial aparente e razão entre volume microporoso e mesoporoso em função do grau de queima para as amostras de casca de amêndoa ativadas a 700°C.

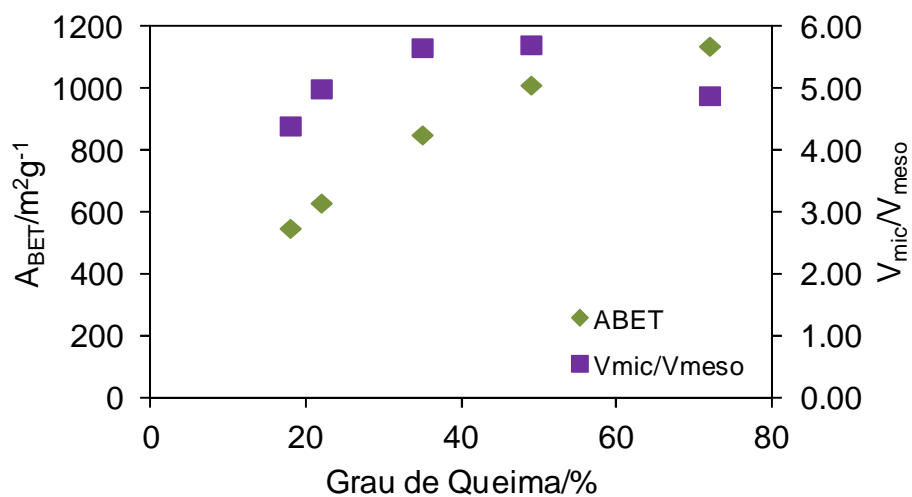


Figura 3.32. Representação gráfica da área superficial aparente e razão entre volume microporoso e mesoporoso em função do grau de queima para as amostras de casca de amêndoa ativadas a 800°C.

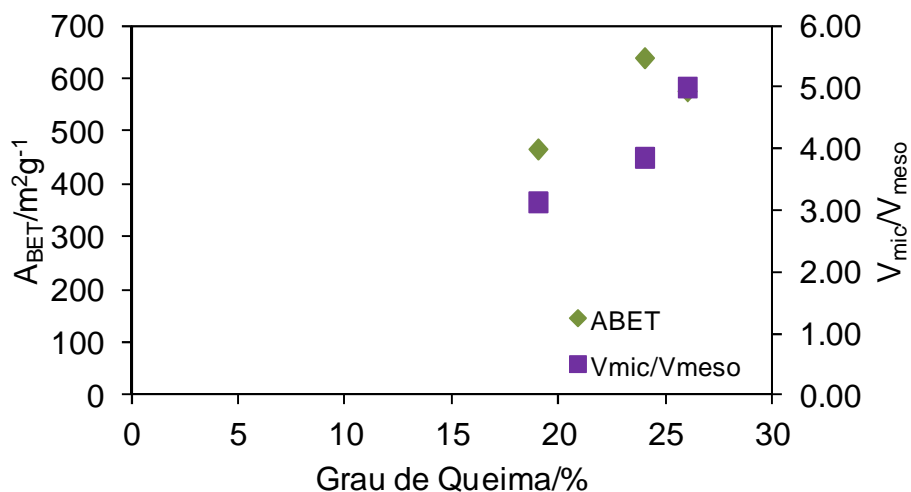


Figura 3.33. Representação gráfica da área superficial aparente e razão entre volume microporoso e mesoporoso em função do grau de queima para as amostras de esparto ativadas a 700°C.

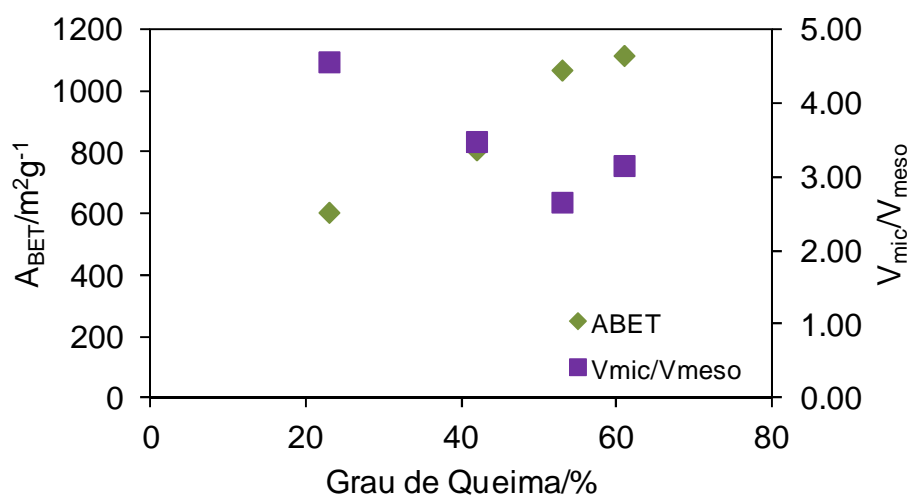


Figura 3.34. Representação gráfica da área superficial aparente e razão entre volume microporoso e mesoporoso em função do grau de queima para as amostras de esparto ativadas a 800°C.

3.3.2. Caracterização química

Todas as amostras de carvão ativado apresentam propriedades básicas, com o pH do ponto de carga zero (pcz) a variar entre 8 e 11, tal como se mostra na tabela 3.4. A amostra de videira oxidada com HNO₃, V840ox, apresenta um pH no ponto de carga zero de 2.10. A superfície do carvão ativado encontra-se positivamente carregada quando o pH é inferior ao pcz, e negativamente carregado para pH superior ao pcz. Esta característica é importante para as

aplicações com carvões ativados uma vez que determina a capacidade do carvão em sistemas de troca iónica bem como na adsorção em fase líquida para adsorção de espécies iónicas cujo mecanismo de adsorção se processa essencialmente por interações electrostáticas. As propriedades básicas dos carvões ativados devem-se à deslocalização dos eletrões π nos planos basais da matriz dos carvões, que se comportam como bases de Lewis, bem como à presença de grupos funcionais com natureza básica, como se verá na análise de FTIR. Devido às suas propriedades básicas, os carvões ativados produzidos apresentam potencial para serem utilizados, a pH baixo, na adsorção de substâncias que apresentem carga negativa superficial.

Nas séries analisadas não se verificaram variações significativas no pcz. De facto verifica-se que este é independente do grau de queima, observando-se apenas algumas diferenças quando se comparam diferentes precursores. Quando se compara o pcz dos carbonizados (V4, A4 e E4) com os carvões ativados verifica-se que este aumenta, essencialmente devido à incorporação de novos grupos funcionais pela reação do dióxido de carbono no processo de ativação.

A química de superfície das amostras foi avaliada por FTIR. A análise dos espectros de FTIR, apresentados nas figuras 3.35-3.40, foi realizada recorrendo a bibliografia publicada [11, 141, 142] e ao software online KnowItAll[®] da Biorad[®].

Como se pode ver pelas figuras 3.35 a 3.40, a química de superfície das amostras é muito semelhante. Quando se compara os espectros dos precursores, figura 3.1, com os espectros das amostras ativadas verifica-se que estes também apresentam traços comuns, destacando-se a diminuição da intensidade das bandas, nomeadamente aquelas correspondentes aos grupos hidroxilo. Verifica-se ainda o aparecimento de novas bandas respeitantes à formação de estruturas aromáticas e novos grupos funcionais, consequência da reação dos precursores com dióxido de carbono.

Tabela 3.4. Caracterização química dos carvões ativados.

Precursor	Amostra		Análise Elementar / %(m/m)		
	Designação	pcz	C	N	H
Videira	V4	8.27	94.51	0.72	2.36
	V716	9.67	93.21	0.52	0.55
	V722	9.25	90.94	0.23	0.63
	V730	10.17	97.00	0.50	0.32
	V739	9.96	93.38	0.53	1.23
	V821	9.24	94.15	0.37	0.93
	V835	9.58	91.57	0.34	0.52
	V840	9.71	86.30	0.15	1.15
	V840ox	2.10	a)	a)	a)
	V870	9.84	64.18	0.81	0.02
Amêndoa	A4	8.13	79.34	0.23	2.90
	A712	9.42	77.18	0.25	0.53
	A721	10.11	78.03	0.06	0.03
	A727	9.82	86.75	0.36	0.03
	A732	9.25	77.53	0.34	0.71
	A818	10.38	94.48	0.14	0.02
	A822	10.41	97.02	0.20	0.04
	A835	10.41	81.25	0.18	0.01
	A849	9.36	84.82	0.34	0.02
	A872	10.83	87.35	0.38	0.03
Esparto	E4	6.61	78.75	0.80	2.95
	E719	9.74	82.62	1.06	0.81
	E724	9.25	81.34	1.10	0.99
	E726	9.43	69.15	0.54	0.53
	E823	10.06	73.80	0.40	0.54
	E842	10.12	71.59	0.48	0.36
	E853	9.52	63.25	0.56	0.64
	E861	10.27	67.46	0.54	0.82

a) Não determinado

A análise dos espectros dos carvões ativados evidencia a presença de diversos grupos funcionais. As bandas situadas a números de onda superiores a 3400cm^{-1} são atribuídas a grupos hidroxilo ($\nu(\text{O-H})$), a presença de grupos fenol e álcool é confirmada pelas bandas situadas entre 1400 e 1200cm^{-1}

($\delta(\text{O-H})$) e 1150 a 1000cm^{-1} para $\nu(\text{C-O})$. Comparando o tipo e intensidade das bandas presentes a números de onda superiores a 3400cm^{-1} com trabalhos publicados sobre outros precursores lenhocelulósicos [16,17,141], verifica-se que os CA produzidos a partir da videira apresentam menor intensidade indicando uma menor concentração de grupos hidroxilo. Foi ainda possível identificar a presença de grupos metileno pela identificação de bandas atribuídas a grupos (C-H). Estas bandas, localizadas nos espectros a ~ 2900 e $\sim 1400\text{cm}^{-1}$ estão associadas a elongação assimétrica e vibração de flexão do (C-H), respetivamente. Foram ainda identificados grupos funcionais com ligações carbonilo na região entre 1700 e 1900cm^{-1} referente a $\nu(\text{C=O})$, nomeadamente quinonas e lactonas. Entre 1600 e 1500cm^{-1} foram identificadas bandas que podem ser atribuídas à estrutura aromática dos CA sendo o modo vibracional mais proeminente relacionado com $\nu(\text{C=C})$. Por outro lado as bandas a 1450 e 1420cm^{-1} relacionam-se com a presença de grupos pirona. A banda alargada que aparece entre 990 e 1060cm^{-1} e bandas adjacentes são devidas a vibrações $\nu(\text{C-O})$ dos grupos hidroxilo e/ou éteres. A presença de diversas bandas nesta região sugere a existência de diversos grupos e estruturas contendo ligações C-O, tais como pironas. As bandas a $870-875\text{cm}^{-1}$ podem ser imputadas a vibrações $\rho_w(\text{Si-H})$, ao passo que a banda a 603cm^{-1} é atribuída a $\gamma(\text{O-H})$.

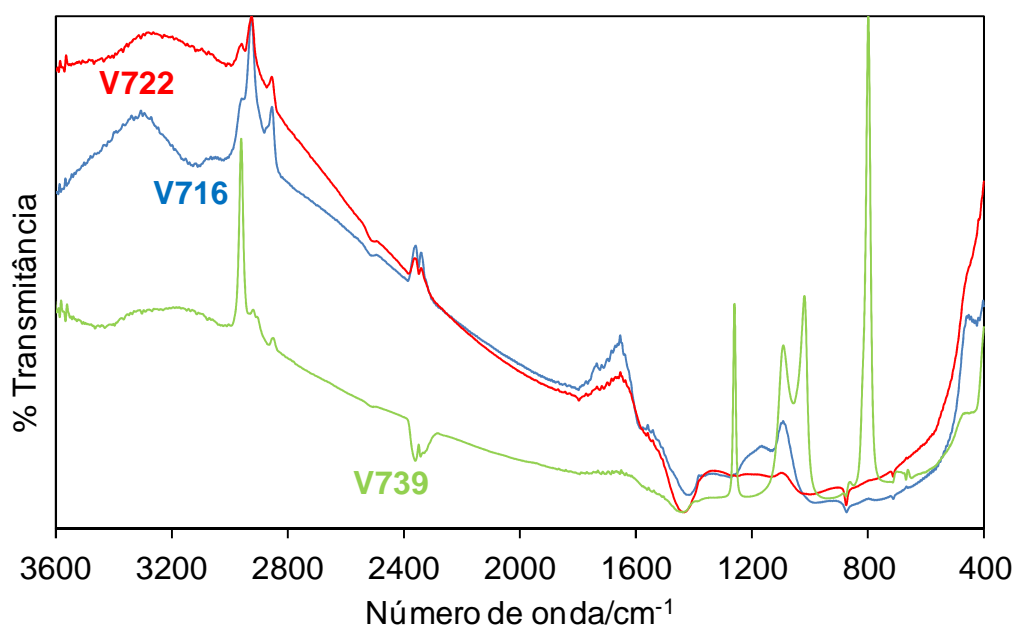


Figura 3.35. Espectros de infravermelho das amostras de videira ativadas a 700°C.

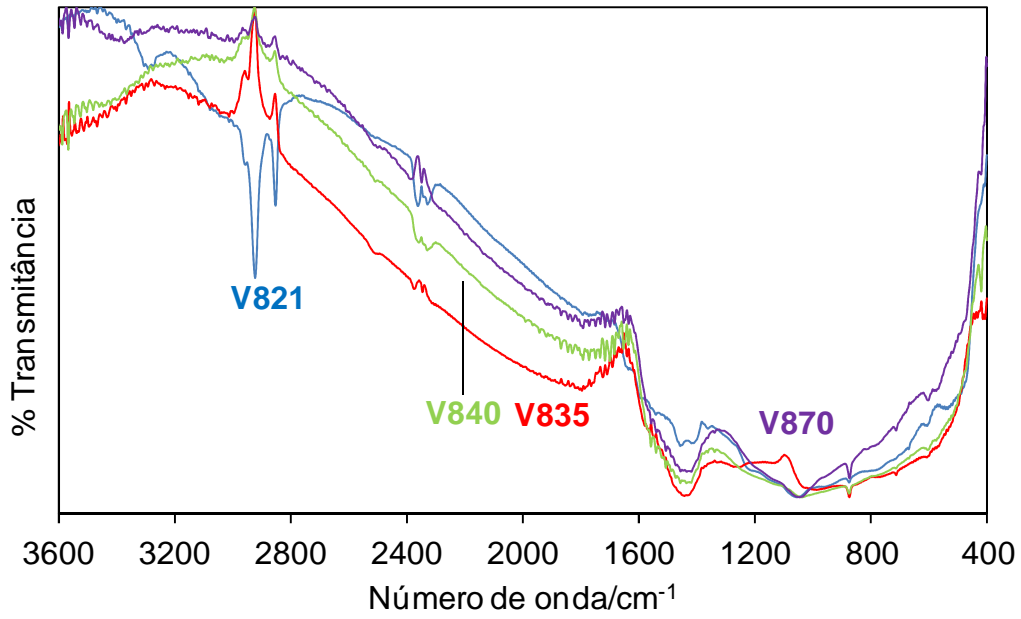


Figura 3.36. Espectros de infravermelho das amostras de videira ativadas a 800°C.

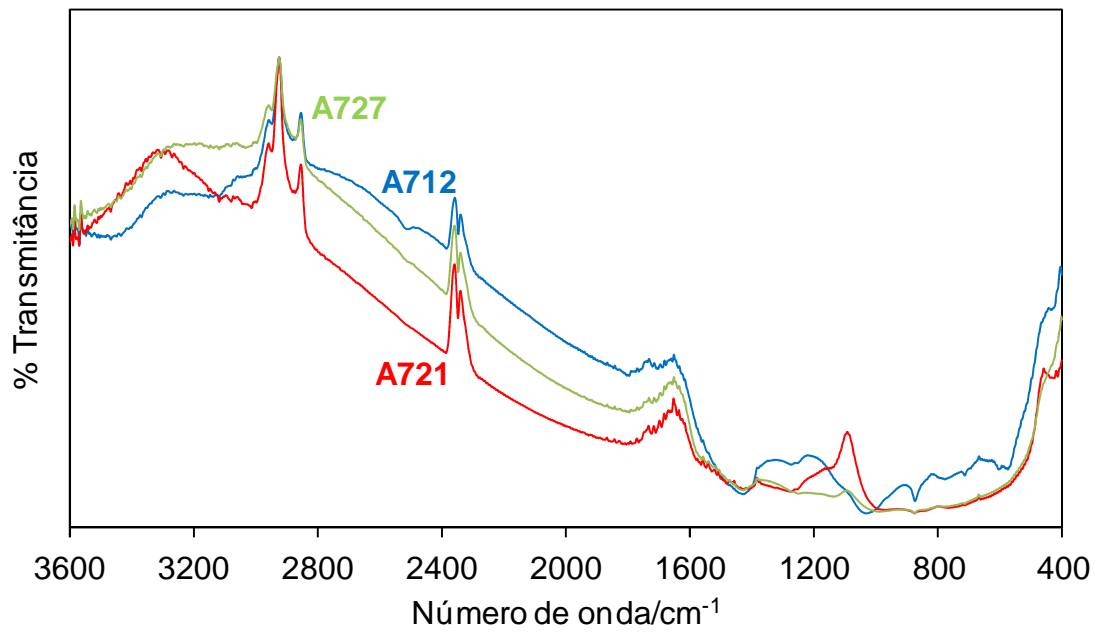


Figura 3.37. Espectros de infravermelho das amostras de casca de amêndoa ativadas a 700°C.

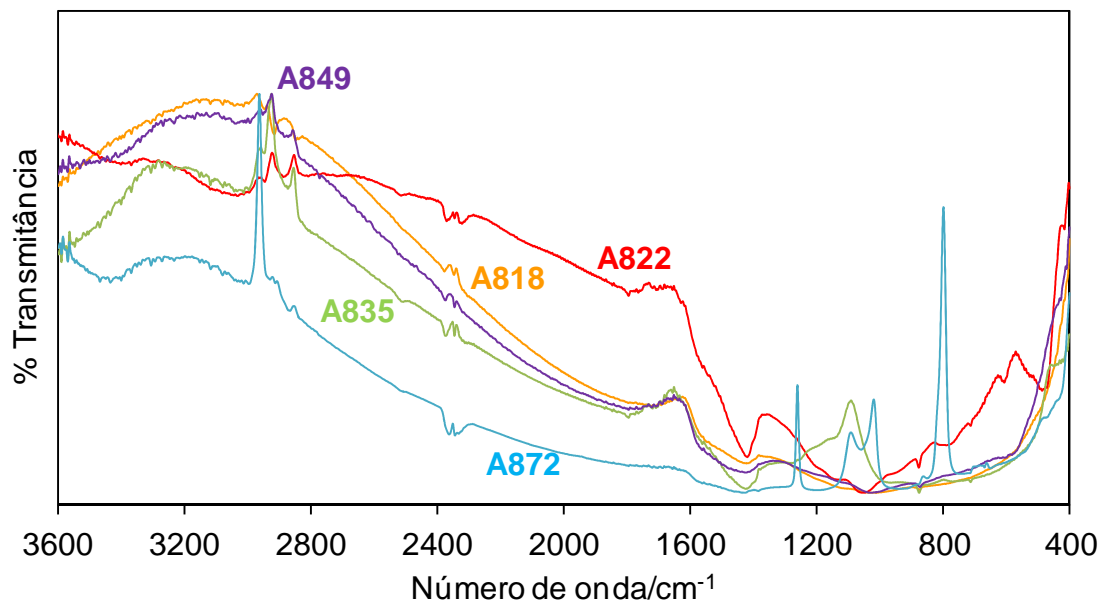


Figura 3.38. Espectros de infravermelho das amostras de casca de amêndoa ativadas a 800°C.

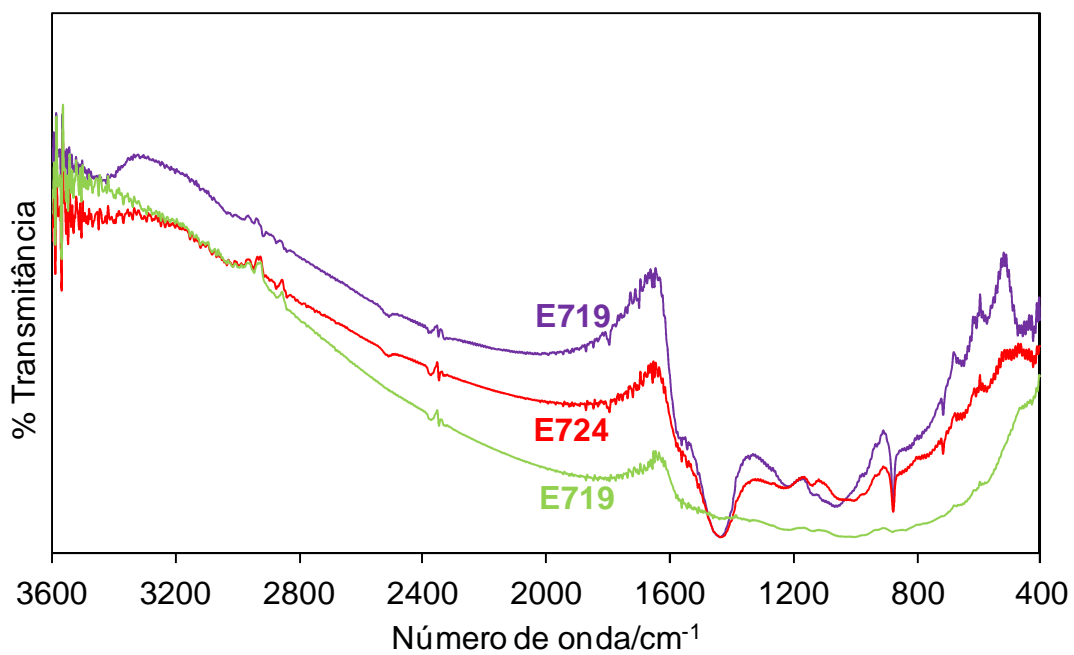


Figura 3.39. Espectros de infravermelho das amostras de esparto ativadas a 700°C.

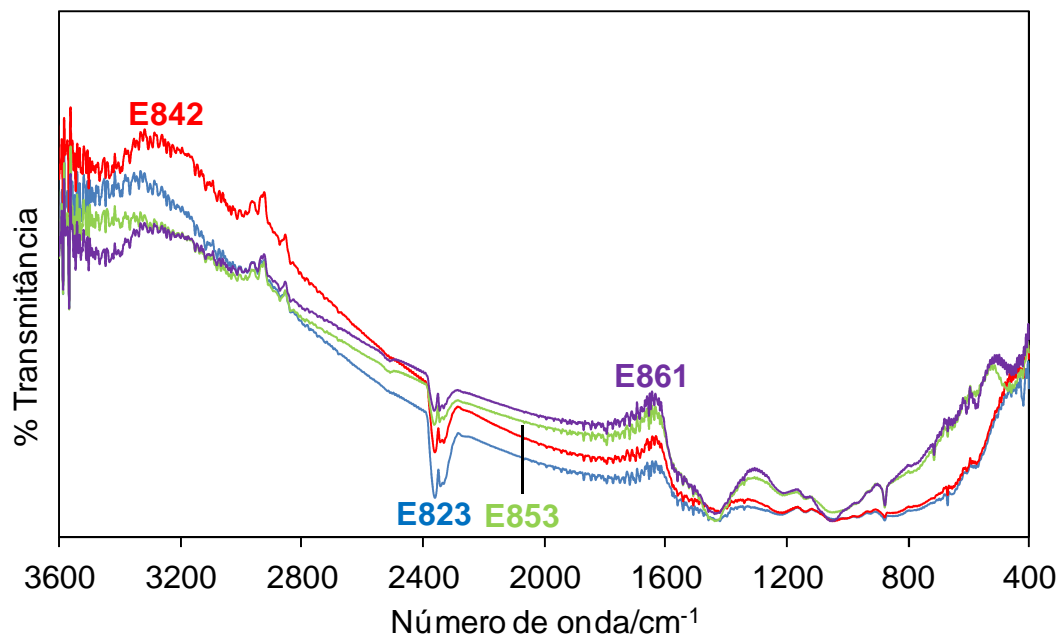


Figura 3.40. Espectros de infravermelho das amostras de esparto ativadas a 800°C.

3.3.3. Caracterização Microestrutural

Os padrões de DRX dos materiais de carbono apresentam tipicamente duas bandas largas resultantes de reflexões dos planos (002) e (10 l). A partir da posição da banda (002) pode-se estimar o espaçamento interplanar, d_{002} , pela aplicação da Lei de Bragg, tal como foi discutido anteriormente. A estimativa das dimensões das microcristalites, nomeadamente a altura, L_c , e largura, L_a , pode ser obtida utilizando a equação de Debye-Scherrer e a informação das bandas (002) e (10 l), designadamente a posição, θ , e a largura a meia altura corrigida para o alargamento instrumental, β .

Os difratogramas das amostras encontram-se representados nas figuras 3.41 a 3.46. Como foi referido anteriormente, os padrões apresentam duas bandas largas características dos materiais de carbono e alguns picos adicionais correspondentes à presença de um número variável de heteroátomos resultante de óxidos inorgânicos. Na tentativa de identificar os heteroátomos presentes realizou-se uma análise comparativa entre os picos dos difratogramas e uma base de dados incluída no *software* DIFFRACplus[®]. As amostras ativadas apresentam evidências da presença de Fe₃O₄, SiO₂, Al₂O₃, K₂O, PbO e PbO₂.

As amostras de videira, ativadas a 700 e 800°C, apresentam visivelmente mais impurezas inorgânicas do que as restantes. Isso é visível pela presença de um maior número de picos nos difratogramas correspondentes a essas amostras. Estas impurezas, no caso da amostra V870, dificultam a identificação das duas bandas características no entanto é ainda perceptível o perfil das mesmas.

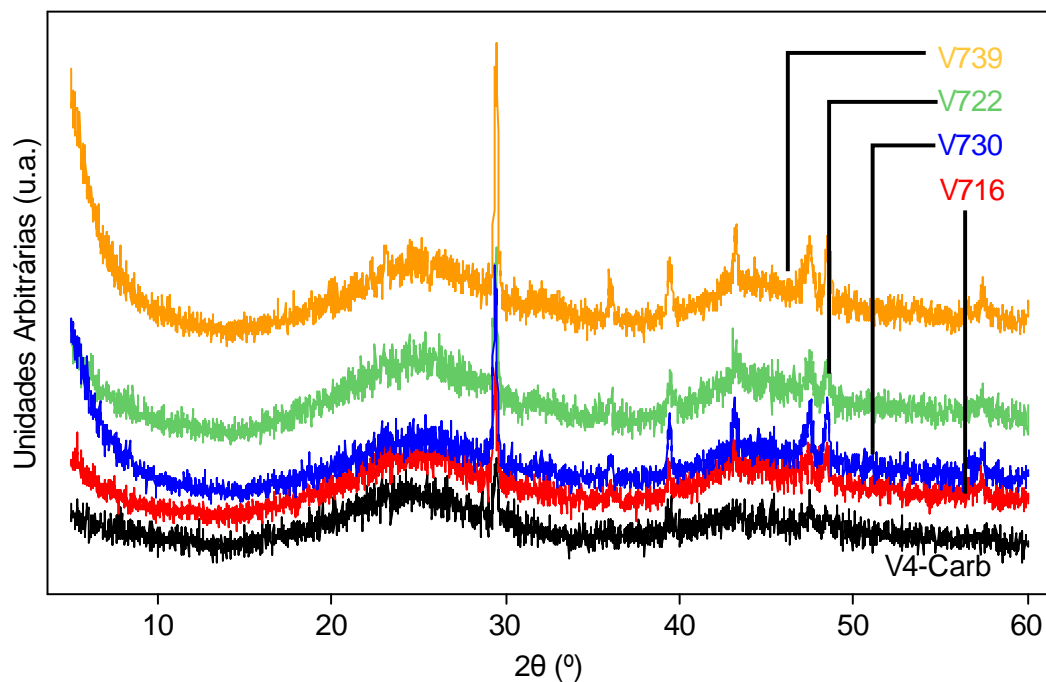


Figura 3.41. Difratogramas de raios X das amostras de videira ativada a 700°C.

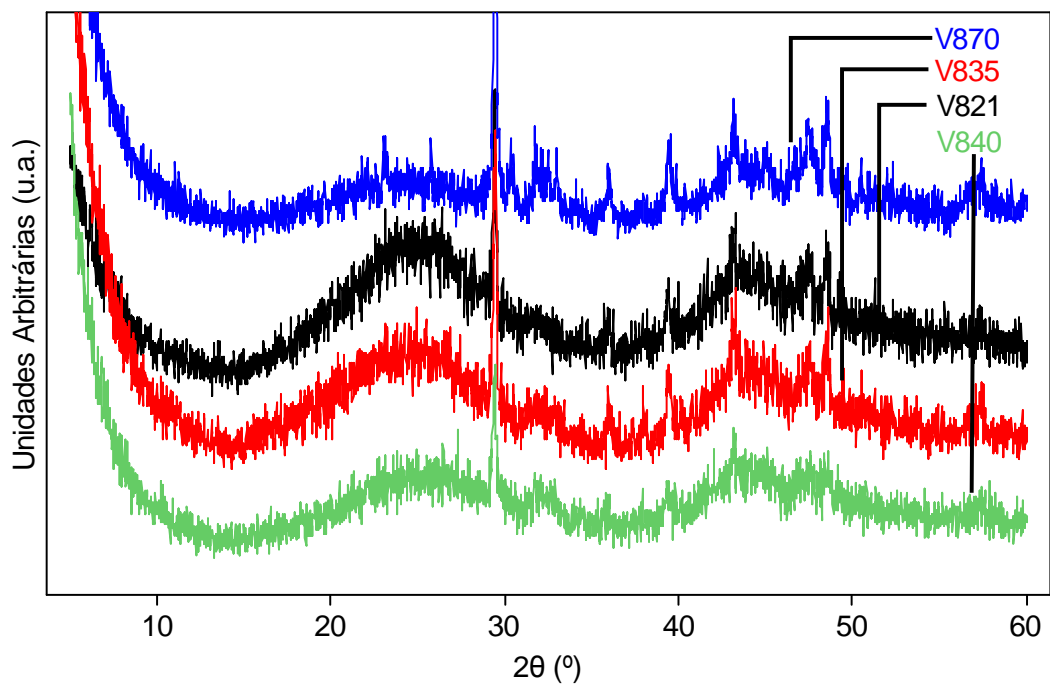


Figura 3.42. Difratomogramas de raios X das amostras de videira ativada a 800°C .

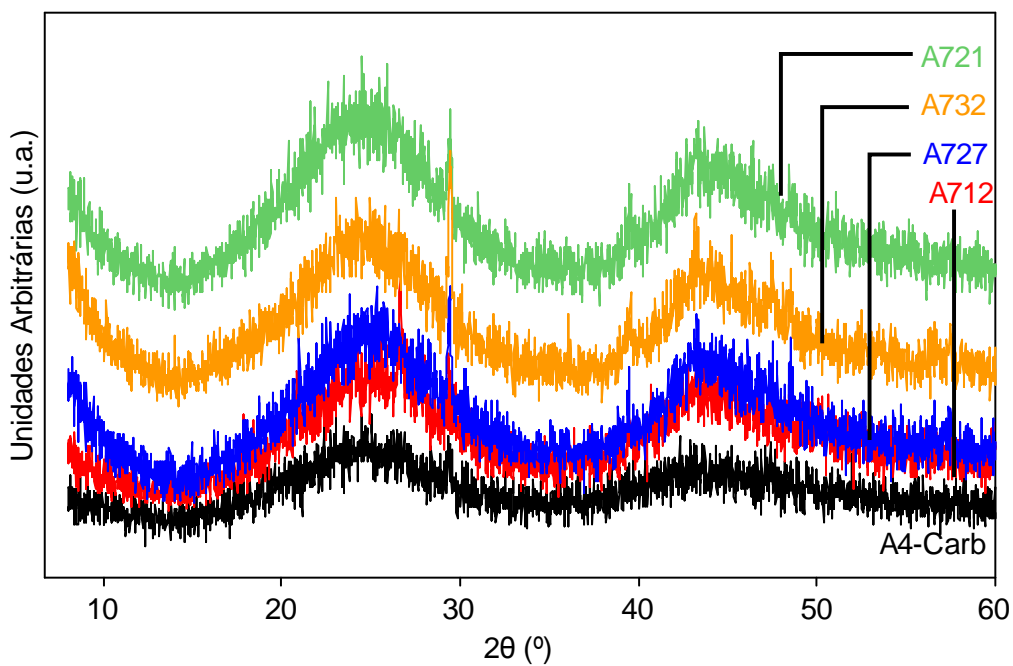


Figura 3.43. Difratomogramas de raios X das amostras de casca de amêndoa ativada a 700°C .

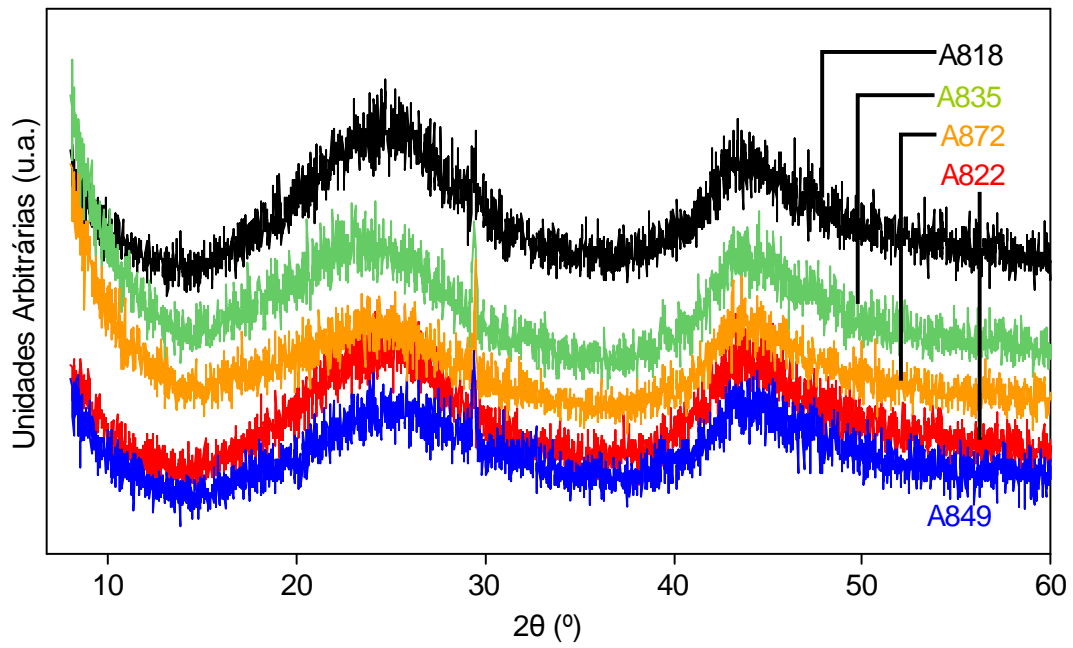


Figura 3.44. Difratoformas de raios X das amostras de casca de amêndoa ativada a 800°C.

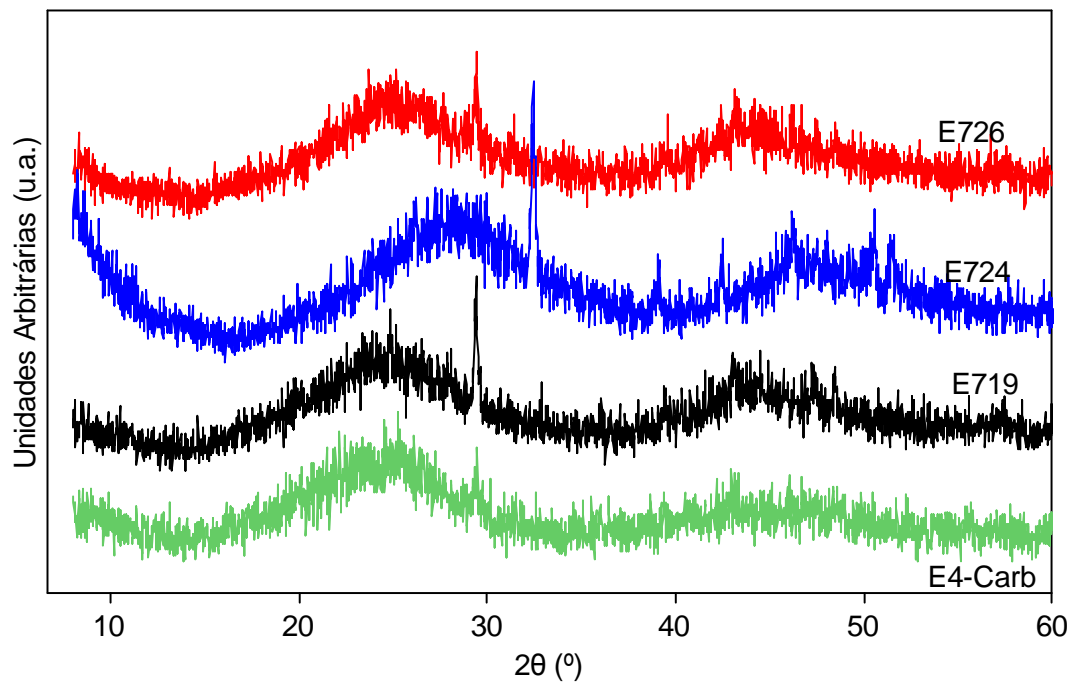


Figura 3.45. Difratoformas de raios X das amostras de esparto ativado a 700°C.

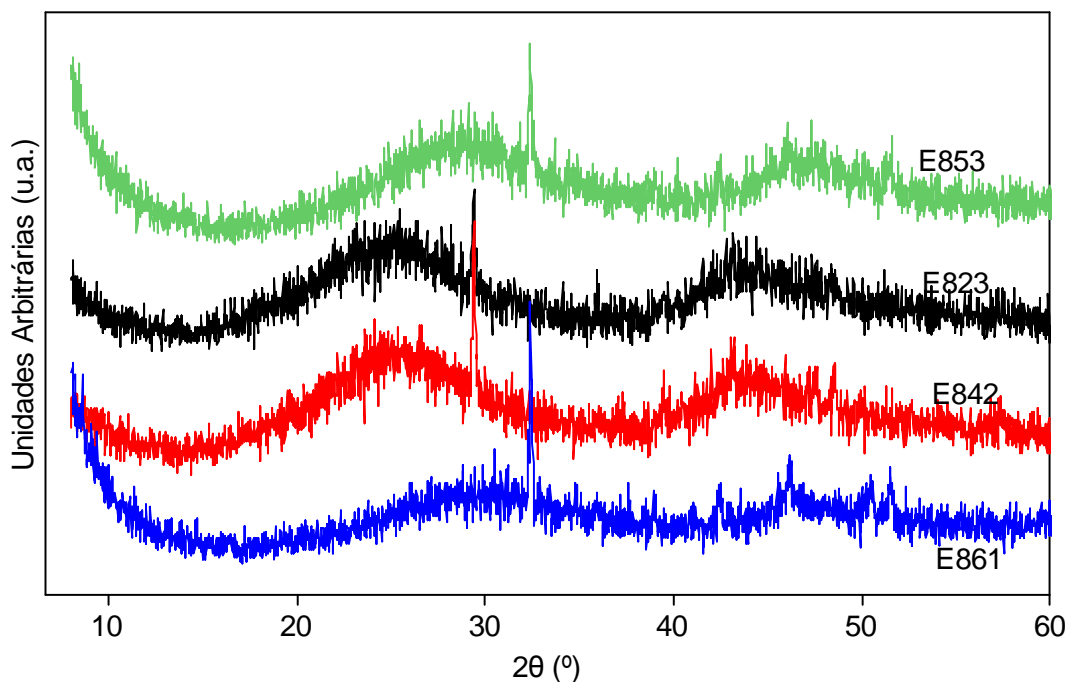


Figura 3.46. Difratogramas de raios X das amostras de esparto ativado a 800°C.

As estimativas das dimensões das microcristalites, para cada amostra, encontram-se na tabela 3.5.

Verifica-se que o espaçamento interplanar (d_{002}) das amostras não varia significativamente nos três precursores, este encontra-se entre 0.34 e 0.37nm. No que respeita à altura das microcristalites (L_c), para uma mesma série de ativação, parece haver um aumento desta com o grau de queima. Neste caso a variação também não é muito significativa, variando entre 0.95 e 1.88nm, 1.08 e 2.06nm e entre 0.99 e 2.29nm, para a videira, casca de amêndoa e esparto, respetivamente. Em relação à largura das microcristalites (L_a) verifica-se o mesmo comportamento evidenciado na altura, ou seja, parece haver um aumento da largura das microcristalites com o aumento do grau de queima. Neste caso, apesar de a tendência não ser muito clara, a variação entre amostras é maior quando comparada com a largura. Para a videira esta varia entre 2.77 e 4.38nm, no caso da casca de amêndoa varia entre 3.11 e 5.92nm e para o esparto varia entre 3.21 e 7.62nm. O número de folhas nas amostras varia na sua grande maioria entre 3 e 4, no entanto, para as amostras com

maior grau de queima verifica-se um aumento significativo das mesmas.

Tabela 3.5. Parâmetros microestruturais obtidos pelos difratogramas de raios X.

Amostra					
Precursor	Designação	d_{002} / nm	L_c / nm	L_a / nm	N_p
Videira	V4	0.35	1.12	4.38	3.2
	V716	0.35	1.05	2.77	3.0
	V722	0.35	1.07	2.87	3.0
	V730	0.35	1.26	2.83	3.6
	V739	0.35	1.22	3.64	3.5
	V821	0.35	0.95	3.40	2.7
	V835	0.36	1.25	3.63	3.5
	V840	0.35	1.06	3.78	3.0
	V870	0.36	1.88	4.21	5.2
Amêndoa	A4	0.36	2.06	4.87	5.8
	A712	0.35	1.27	3.40	3.6
	A721	0.36	1.18	3.11	3.3
	A727	0.36	1.32	4.98	3.7
	A732	0.36	1.48	3.86	4.1
	A818	0.36	1.32	5.09	3.7
	A822	0.37	1.08	3.25	2.9
	A835	0.37	1.88	5.92	5.1
	A849	0.36	1.35	5.39	3.8
	A872	0.37	1.68	4.82	4.5
Esparto	E4	0.36	2.29	3.73	6.4
	E719	0.36	0.99	3.21	2.8
	E724	0.34	1.02	4.08	3.0
	E726	0.36	1.22	4.00	3.4
	E823	0.35	1.05	3.34	3.0
	E842	0.34	1.05	3.26	3.0
	E853	0.34	0.99	3.17	2.9
	E861	0.35	1.78	7.62	5.1

As amostras V870, A835, A872 e E861 apresentam um número de folhas grafénicas de aproximadamente 5, ligeiramente superior às restantes amostras. A microestrutura dos carbonizados e amostras ativadas foram analisadas através de microscopia eletrónica de varrimento (SEM). No que respeita ao carbonizado da videira, figura 3.47, verifica-se a presença de uma superfície irregular ((a) e (b)) com estrutura porosa bloqueada por resíduos e carbono amorfo formado durante o processo de carbonização ((c) e (d)). As amostras de videira ativadas, ao contrário do carbonizado, apresentam uma estrutura porosa claramente visível, figura 3.48. Comparando amostras de videira ativadas com graus de queima semelhantes, V730 e V821, figura 3.48 (a), (b), (c) e (d) observa-se que estas possuem micrografias semelhantes evidenciando um sistema de poros bem desenvolvido mas ainda com presença de resíduos. Com o aumento do grau de queima, os resíduos vão diminuindo acabando por desaparecer nas micrografias de SEM, figura 3.48 (c) e (d) (V821), (e) e (f) (V840), (g) e (h) (V872). Para estes casos é visível a presença de uma estrutura desenvolvida e regular.

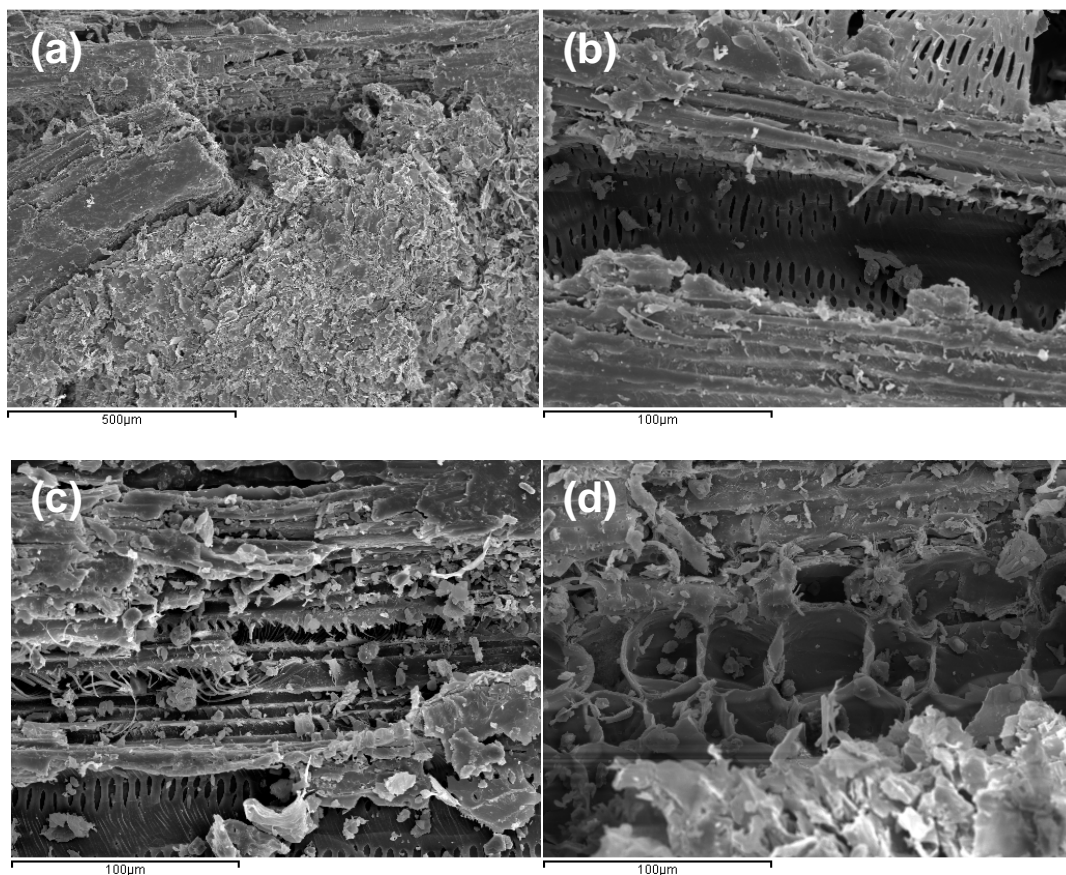


Figura 3.47. Micrografias da amostra carbonizada de videira (V4).

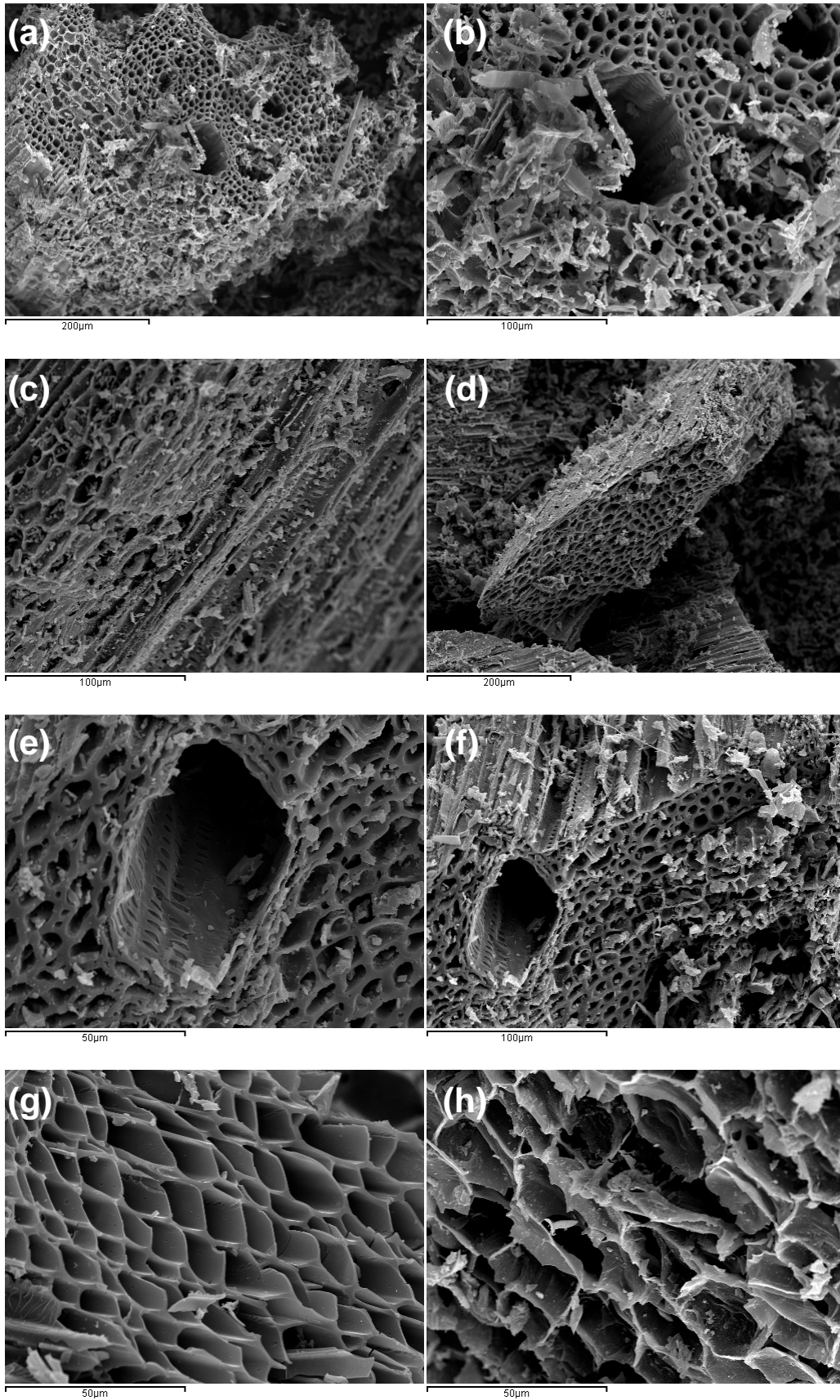


Figura 3.48. Micrografias das amostras ativadas de videira. (a) e (b) V730; (c) e (d) V821; (e) e (f) V840; (g) e (h) V872.

A microestrutura dos carvões ativados produzidos a partir do esparto apresenta particularidades interessantes, como se pode ver pela figura 3.49.

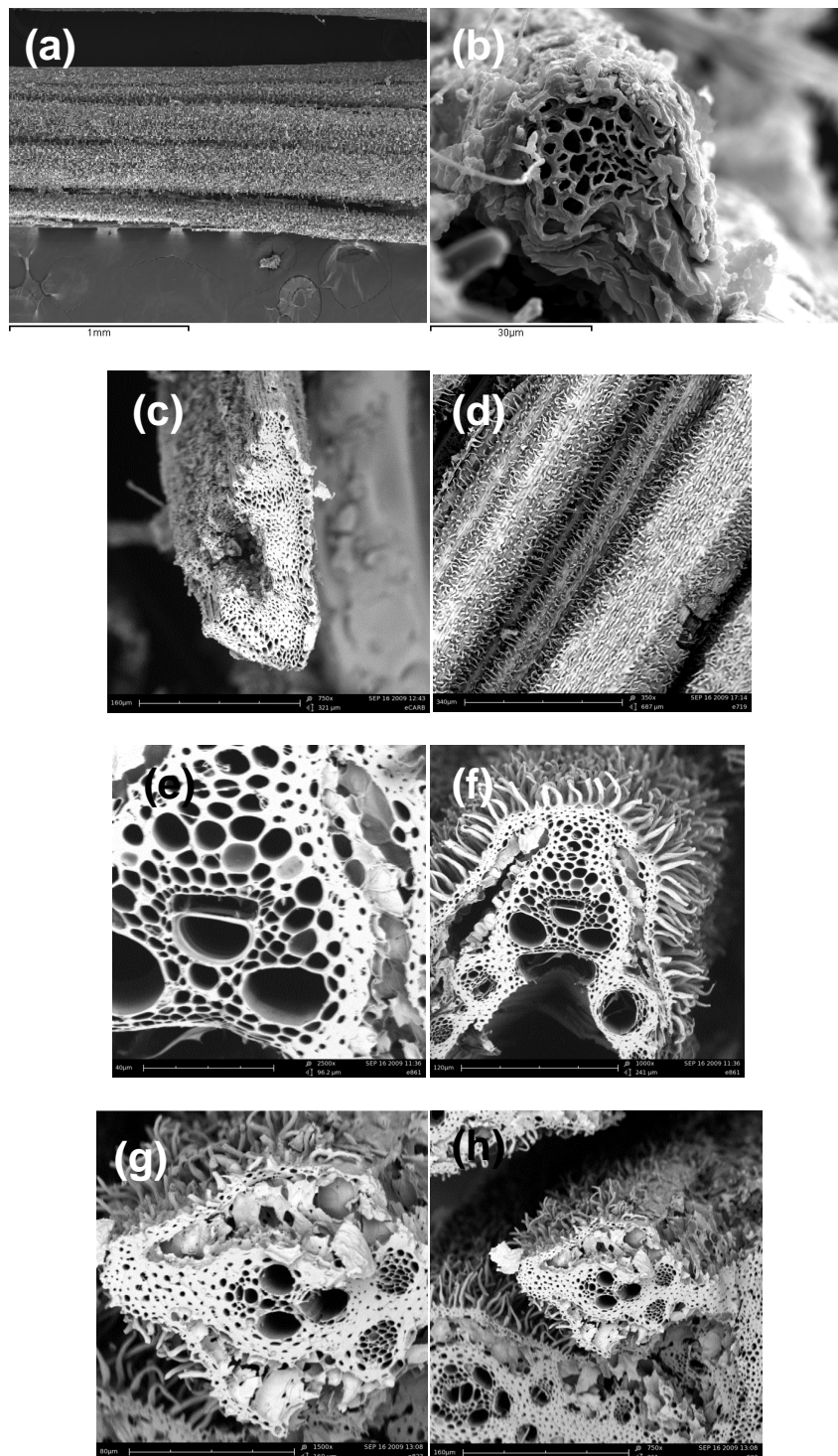


Figura 3.49. Micrografias das amostras ativadas de esparto. (a) e (b) Esparto precursor; (c) E4; (d) E719; (e) e (f) E861; (g) e (h) E823.

A forma do precursor é conservada após o processo de ativação conferindo ao carvão final, à escala macroscópica, uma estrutura comparável a um pequeno bastão ou cilindro com superfície externa, como mostra a figura 3.49 (a) e (b) (esparto), (c) e (d) (E4 e E719, respetivamente). Nas imagens (e), (f) (E861), (g) e (h) (E823) da figura 3.49 pode-se observar a estrutura interna de uma partícula de carvão que se assemelha a uma estrutura tipo pulmonar ou coral revestida por pequenas partículas de nanofibras. Em suma, não é apenas mantida a estrutura macroscópica do precursor no processo de ativação como também se verifica a transposição da estrutura interna do precursor para o carvão ativado. A estrutura fibrosa do material final proporciona-lhe maior flexibilidade uma vez que pode ser confinado e utilizado em diferentes formas, tais como tecidos e feltros, podendo este ser útil numa série de aplicações como mascarar de gás, elétrodos polarizáveis ou roupa.

3.4. Adsorção em Fase Líquida – Remoção de Fenol e Mercúrio

Para os estudos de adsorção em fase líquida foram selecionadas algumas amostras produzidas neste trabalho, bem como amostras previamente produzidas no Grupo de Química de Superfícies no âmbito do projeto de investigação que originou o objeto de estudo desta dissertação. A tabela 3.6 apresenta as características químicas e texturais das amostras selecionadas.

Tabela 3.6. Características químicas e texturais das amostras selecionadas para os ensaios de adsorção em fase líquida.

Precursor	Amostra	Porosidade				pcz
		BET A_{BET}/m^2g^{-1}	α_s V_s/cm^3g^{-1}	DR A_{ext}/m^2g^{-1}	V_o/cm^3g^{-1}	
Colza	C738	1112	0.52	126	0.47	9.63
	C738ox	827	0.35	78	0.35	2.32
Kenaf	K748	1021	0.45	84	0.45	9.98
	K748ox	962	0.45	20	0.41	2.05
Videira	V840	856	0.44	26	0.40	9.71
	V840ox	646	0.29	41	0.25	2.10
	V870	1173	0.53	31	0.47	9.84

A modificação das amostras C733, K748 e V840 por oxidação com ácido nítrico (C738ox, K748ox e V840ox) produziu alterações drásticas na química de superfície, como é visível pelos valores do ponto de carga zero que passaram de 9.63 para 2.32, de 9.98 para 2.05 e de 9.71 para 2.10 para as amostras de C738, K748 e V840, respetivamente. Contudo, o impacto do tratamento com ácido nítrico na porosidade revelou-se muito menos perceptível. Como se pode verificar pela tabela 3.6, a área superficial aparente BET diminuiu cerca de 25 e 15% para C738/V840 e K748, respetivamente. Verificou-se ainda que a redução do volume poroso foi maior para V840 e C738 do que para K748. Estes resultados mostram que os carvões ativados obtidos a partir de kenaf são mais resistentes ao tratamento com ácido nítrico, muito embora se verifique uma diminuição mais extensa da área externa, resultando em alterações menos significativas na estrutura porosa.

Ainda assim podemos afirmar que o principal objetivo do tratamento com ácido nítrico foi alcançado, já que as amostras oxidadas apresentam química superficial bastante diferente sem que tenha ocorrido uma alteração significativa na estrutura porosa.

Para o estudo da adsorção de fenol de soluções aquosas diluídas, foram selecionadas quatro amostras, C738, C738ox, K748 e K748ox, de precursores diferentes, com propriedades superficiais diferentes para avaliação do potencial dos carvões ativados produzidos na remoção de fenol assim como para compreender a influência das características da superfície no processo de adsorção. A remoção de mercúrio foi testada em três amostras, V840, V840ox e V870.

O fenol pode ser considerado um ácido fraco com pKa de 9.95. Para valores de pH inferiores ao pKa a espécie predominante em solução será a forma molecular do fenol, para valores de pH acima de 9.95 o anel aromático torna-se parcialmente negativo, por força da ionização do grupo hidroxilo, nestas condições a forma iônica será a espécie predominante em solução aquosa (figura 3.50).

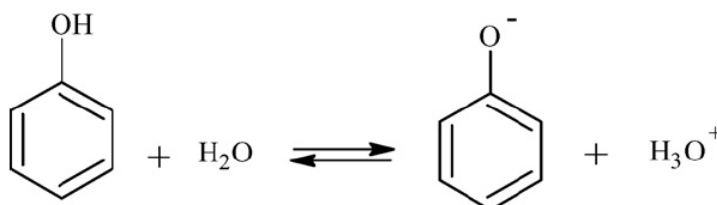


Figura 3.50. Representação esquemática do equilíbrio ácido-base do fenol.

O diagrama de espécies de mercúrio nas condições experimentais utilizadas pode ser visto na figura 3.51 [143, 144]. Este diagrama mostra que é possível controlar a solução, designadamente valores de pH e pCl, por forma a garantir a presença de espécies positivas, neutras ou negativas, Hg²⁺, HgCl₂ e [HgCl₄]²⁻ respetivamente. Ainda assim, deve-se ter em consideração que o diagrama apresentado na figura 3.51 apenas considera as espécies aquosas de Hg(II) e respetivos equilíbrios homogéneos. Contudo, este equilíbrio é modificado na presença de carvão ativado, em particular o equilíbrio de solubilidade, uma vez que a solubilidade do óxido e hidróxido de Hg(II) aumenta como consequência

da adsorção de mercúrio por parte do carvão ativado. Este fenómeno origina a linha diagonal no diagrama que mostra a deslocação para a direita do início da precipitação. Além disso, não se observou a presença de qualquer tipo de precipitado, provavelmente devido ao aumento de solubilidade pela presença do carvão ativado, tal como mencionado anteriormente, e/ou pela adsorção de partículas coloidais na superfície e nos poros do carvão ativado.

A captura de mercúrio pelas amostras de CA produzido a partir da videira pode ser visto na tabela 3.7. Esta tabela mostra ainda a carga superficial dos carvões ativados determinada a partir das condições experimentais, nomeadamente o pH da solução e p_{cz} dos carvões ativados. Nos processos de adsorção a carga superficial dos materiais de carbono pode ser positiva, neutra ou negativa, dependendo do pH a que ocorre a adsorção das espécies. Se o pH na adsorção é igual ao p_{cz} a superfície será neutra, se por outro lado a adsorção ocorrer a pH superior ao p_{cz} a superfície estará carregada positivamente. De igual forma, se o p_{cz} for superior ao pH da solução, a carga na superfície será negativa. A carga da superfície poderá ser importante para a compreensão do fenómeno da adsorção de espécies iónicas. As dimensões moleculares/iónicas são de igual forma relevantes para o processo uma vez que podem constituir uma barreira para a adsorção. Para as diferentes espécies de mercúrio as dimensões seguem a seguinte ordem: $Hg^{2+} < HgCl_2 < [HgCl_4]^{2-}$. A tabela 3.7 mostra também a capacidade máxima de adsorção estimada a partir das isotérmicas de adsorção. Como pode ser observado, de uma forma geral a capacidade de adsorção de mercúrio segue a tendência $Hg^{2+} > HgCl_2 > [HgCl_4]^{2-}$, este comportamento é independente das interações electroestáticas entre as espécies e a carga da superfície do carvão. Por exemplo, comparando a adsorção de $[HgCl_4]^{2-}$ e Hg^{2+} na amostra V840 ou V870, pode-se observar que mesmo ocorrendo interações electroestáticas mais favoráveis, as espécies carregadas negativamente são adsorvidas em menor extensão pelos carvões ativados.

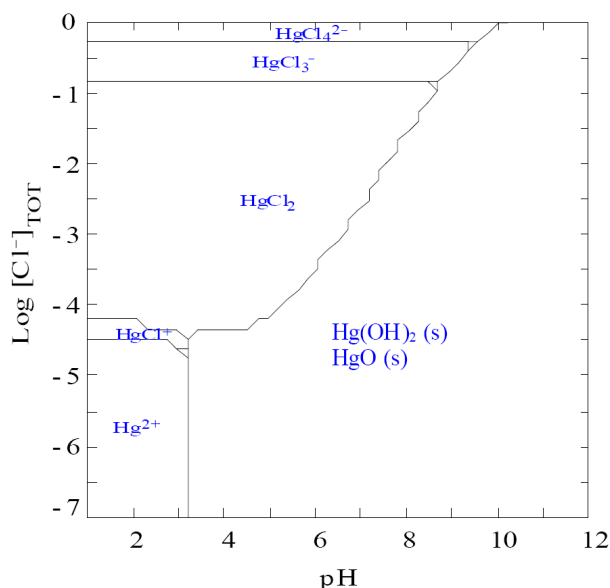


Figura 3.51. Diagrama de equilíbrio das espécies de Hg (II).

Este fenómeno dá indicações que o possível efeito das interações electroestáticas não é relevante, ao contrário das dimensões moleculares/iónicas e porosidade das amostras que se apresentam como fatores críticos para a captação de mercúrio. A única exceção ocorre para a adsorção de Hg^{2+} na amostra V840ox, onde a atração electroestática pode ter um efeito positivo para a captação do mercúrio. Neste caso a capacidade máxima de adsorção aumenta apesar da área superficial aparente BET e volume poroso diminuírem.

Tabela 3.7. Condições de adsorção e capacidade máxima de adsorção de mercúrio.

Espécies Hg(II)	Amostra	pcz	pH _{inicial}	Carga da superfície	Capacidade máxima de adsorção/mgg ⁻¹
[HgCl ₄] ²⁻	V840	9.71		+	190
	V840ox	2.10	6	-	89
	V870	9.84		+	203
HgCl ₂	V840	9.71		+	515
	V840ox	2.10	5	-	103
	V870	9.84		+	583
Hg ²⁺	V840	9.71		+	710
	V840ox	2.10	3	-	1103
	V870	9.84		+	895

As capacidades de adsorção do fenol para as amostras de carvão ativado originais e oxidadas podem ser vistas na tabela 3.8. A comparação dos resultados obtidos com resultados de outros trabalhos publicados mostra um desempenho assinalável por parte dos carvões testados. Stavropoulos *et al.* [145] e Singh *et al.*[146] relataram um valor de adsorção de fenol de 35mgg^{-1} . Din *et al.* [147] e Villacañas *et al.* [148] publicaram valores ligeiramente mais elevados entre 60 e 150mgg^{-1} .

Como se pode ver pela tabela 3.8 as amostras oxidadas apresentam menor capacidade de adsorção quando comparadas com as amostras originais. A baixa capacidade de adsorção das amostras oxidadas não pode ser explicada apenas pela modificação da porosidade. O desempenho destas deve-se essencialmente a duas razões diferentes. Por um lado a dificuldade de remoção das moléculas de solvente (água) da superfície das amostras oxidadas é maior, uma vez que a adsorção de fenol promove a formação de ligações de hidrogénio entre os grupos oxigénio da superfície do carvão e as moléculas de água. Por outro lado, a funcionalização da superfície, com ácido nítrico, dos carvões ativados levou à diminuição da densidade eletrónica dos planos basais, acessíveis à adsorção de fenol, devido a uma forte localização dos eletrões π nas camadas grafénicas dos carvões ativados. Quando o fenol se encontra predominantemente na forma molecular, a adsorção ocorre essencialmente por via da interação de dispersão π - π entre os eletrões π deslocalizados nas camadas grafénicas dos carvões ativados e o anel aromático da molécula de fenol. Desta forma, o aumento do teor em oxigénio, incluindo nos grupos funcionais superficiais oxigenados, levou à diminuição da interação, uma vez que os eletrões π tendem a localizar-se nas camadas grafénicas.

O estudo da influência do pH da solução na adsorção de fenol pode ser visto na figura 3.52. As linhas verticais correspondem ao ponto de carga zero dos carvões e como tal designam o ponto de viragem na carga superficial dos carvões. Para pH localizado à esquerda ou à direita das linhas os carvões têm carga positiva ou negativa, respetivamente. Regiões mais afastadas das linhas correspondem a superfícies com maior densidade de carga, dado que a

diferença entre o pH e o pcz aumenta de igual forma. Da figura 3.52 pode-se ainda observar a curva de ionização do fenol.

Tabela 3.8. Condições de adsorção e capacidade máxima de adsorção de fenol.

Amostra	pcz	$pK_{a(\text{fenol})}$	pH_{inicial}	Fenol	Carga da superfície	Capacidade máxima de adsorção/ mgg^{-1}
C738	9.63				+	84.1
C738ox	2.32	9.95	7.5	molecular	-	57.0
K748	9.98				+	82.6
K748ox	2.05				-	63.1

Como se pode ver pela figura 3.52, a adsorção de fenol diminui com o pH. É possível observar-se duas zonas distintas, a primeira para pH inferior a 10, onde a remoção de fenol não sofre grandes alterações, e uma segunda região, para pH superior a 10, onde se observa uma quebra acentuada da percentagem de remoção de fenol. Esta tendência já antes tinha sido observada e reportada por Hameed e Rahman [149].

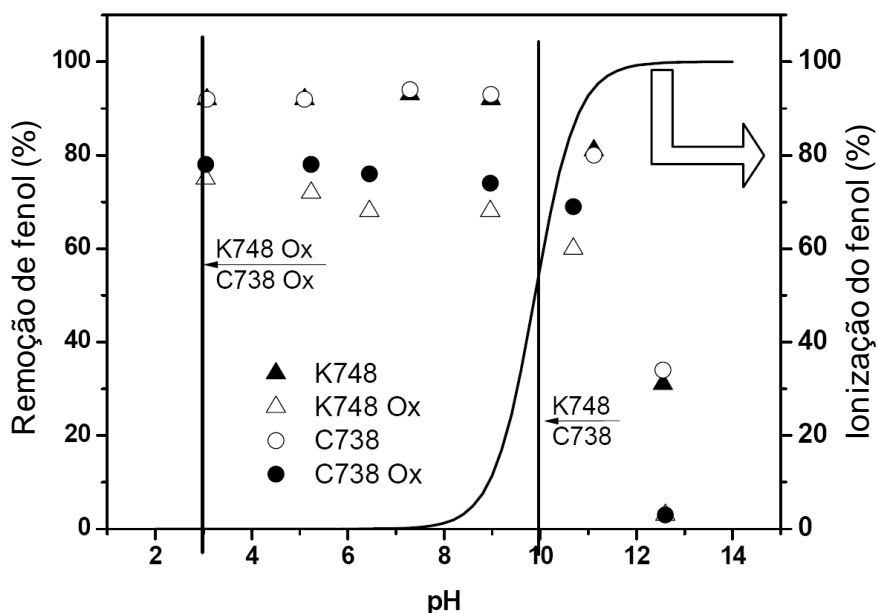


Figura 3.52. Remoção de fenol em função do pH da solução inicial.

Para pH inferior a 10, o fenol encontra-se predominantemente na forma molecular e como tal as interações electroestáticas não desempenham uma função significativa na adsorção. Esta é a razão por que não se observa, entre pH 3-10, uma maior diminuição na adsorção para as amostras oxidadas, que possuem carga superficial negativa, ou um aumento da adsorção nas amostras originais, que possuem carga superficial positiva. Nesta região de pH o mecanismo determinante para a adsorção é a interação dispersiva, que não é determinada pela natureza elétrica da superfície. As amostras oxidadas possuem menor capacidade de adsorção devido ao efeito dos grupos óxido, inseridos na superfície dos carvões ativados. Para pH superior a 10 a espécie predominante é o ião fenolato e como tal a repulsão electroestática entre este e a superfície dos carvões, carregada negativamente, leva a uma importante redução na adsorção de fenol. Esta redução é mais relevante para as amostras oxidadas uma vez que estas possuem maior densidade de carga, causada por uma ionização mais extensa dos grupos funcionais, indicada pela maior diferença entre o pH da solução e o ponto de carga zero.

CONCLUSÕES

4. Conclusões

No presente trabalho foi descrito a produção de carvões ativados, usando dióxido de carbono como agente ativante, a partir de precursores naturais lenhocelulósicos, sarmento de videira, casca de amêndoa e esparto. As amostras produzidas possuem propriedades físicas e químicas interessantes, nomeadamente, elevada capacidade adsortiva, resistência física e química de superfície. No caso do esparto, o facto de ter sido produzido na forma de fibras incrementa interesse à sua produção dado que aumenta o espectro de aplicações possíveis para este material. Por outro lado, se necessário estes carvões ativados podem ser reduzidos a pó através de uma simples trituração.

Um dos aspetos com maior interesse foi a produção de carvões ativados com temperaturas de carbonização relativamente baixas (400°C). Esta característica permite melhorar o custo do processo de produção levando, eventualmente, à redução do preço final do produto. De acordo com a literatura disponível, as temperaturas de carbonização são, em geral, superiores a 600°C, não existindo muitas diferenças entre os demais trabalhos. Comparando as propriedades dos carvões ativados produzidos neste trabalho com outros estudos publicados, verifica-se que a carbonização a 400°C confere excelentes condições para o passo de ativação com dióxido de carbono.

Os carvões ativados produzidos apresentam propriedades básicas, com pH correspondente ao ponto de carga zero superior a 9.25, o que os torna adequados para a adsorção de iões carregados negativamente. O pH básico dos carvões ativados resulta essencialmente à existência de grupos funcionais básicos na sua superfície, como carbonilos, quinonas, pironas e éteres, muito embora também se tenham identificado grupos ácidos como hidroxilo e lactonas.

Os materiais revelaram uma estrutura porosa desenvolvida, com porosidade constituída essencialmente por microporos, e valores de área externa baixos. As amostras com graus de queima superiores apresentaram maiores valores de área superficial aparente BET (A_{BET}). Para a videira ativada a 700°C a A_{BET} variou entre 459 e 708m²g⁻¹ e volume microporoso (V_s), determinado pelo método α_s , entre 0.25 e 0.31cm³g⁻¹. Por outro lado, as amostras de videira

ativadas a 800°C evidenciaram valores de A_{BET} e V_s superiores, variando entre 528 e 1173m²g⁻¹ e 0.25 a 0.53cm³g⁻¹, respetivamente. Para as amostras de casca de amêndoa, ativadas a 700°C a área aparente BET situado no intervalo 364-745m²g⁻¹ e o volume microporoso 0.17 e 0.36cm³g⁻¹. As amostras ativadas a 800°C mostraram ter porosidade mais desenvolvida com valores A_{BET} até 1138m²g⁻¹ e V_s máximo de 0.49cm³g⁻¹. As amostras de esparto apresentaram o mesmo tipo de tendência verificado nas amostras anteriores com a área aparente BET a aumentar com o grau de queima e com a temperatura de ativação. Para o esparto ativado a 700°C a área aparente BET situou-se no intervalo 466-603m²g⁻¹, enquanto que o volume poroso V_s variou entre 0.22 e 0.27cm³g⁻¹. Nas amostras ativadas a 800°C os valores máximos de A_{BET} e V_s foram de 1122m²g⁻¹ e 0.46cm³g⁻¹, respetivamente.

A análise da microestrutura das amostras por DRX e SEM mostrou que os carvões ativados produzidos possuem na sua constituição um número variável de heteroátomos, isolados ou combinados em óxidos, nomeadamente, Si, Pb, K, Fe e P. As amostras produzidas a 700 e 800°C apresentam dimensões de microcristalites com alturas e espaçamentos interplanares semelhantes, no entanto, verifica-se uma ligeira tendência de alargamento das microcristalites com a temperatura. De salientar ainda a presença de nanofibras na estrutura interna dos carvões, produzidos a partir do esparto e evidenciadas pelas imagens de SEM.

A utilização destes precursores para a produção de carvões ativados pode gerar valor económico em proveito dos agricultores, o que se revela notável em tempos de crise económica e financeira.

A adsorção de fenol a 25°C revelou que as amostras oxidadas possuem menor capacidade de adsorção quando comparadas com os carvões ativados originais, isto porque o aumento da acidez nas amostras oxidadas origina uma diminuição na intensidade da força de adsorção, que é baseada na interação π - π entre os eletrões π deslocalizados nas camadas grafénicas do carvão ativado e o anel aromático da molécula de fenol. A adsorção de fenol a pH inferior a 10 é independente do pH da solução. Por outro, para pH superior a 10 observou-se uma diminuição notável na remoção de fenol. Assim, pode-se concluir que a adsorção de fenol ocorre de acordo com dois mecanismos

possíveis: pela adsorção através de interações dispersivas entre o anel aromático do fenol e a estrutura aromática do carvão ativado, neste caso as interações electroestáticas não desempenham qualquer função significativa no processo de adsorção; o segundo mecanismo, baseado nas forças atrativas de dispersão e nas interações repulsivas electroestáticas, ocorre quando o fenol se encontra predominantemente na forma de fenolato e a superfície do carvão ativado carregada negativamente.

No caso do mercúrio, em todos os estudos efetuados, a captação da espécie Hg^{2+} foi superior às espécies $[\text{HgCl}_4]_2$ e HgCl_2 . A capacidade máxima de adsorção para cada espécie foi de 1103, 203 e 583mgg^{-1} , respetivamente, estando estes valores em concordância com outros estudos publicados, para este sistema. A amostra V870 parece ter o melhor performance para a adsorção de $[\text{HgCl}_4]_2$ e HgCl_2 , ao passo que a amostra V840Ox obteve os melhores resultados para a adsorção de Hg^{2+} . Os resultados indicam ainda que a existência de um possível efeito de interações electroestáticas não é relevante para o processo de adsorção, ao contrário da dimensão molecular/iónica e da porosidade das amostras que desempenha um papel fundamental na remoção do mercúrio, sendo estes os fatores críticos no processo de adsorção.

Finalmente pode-se concluir que os carvões ativados produzidos a partir da videira apresentam capacidades promissoras para uso no tratamento de águas contaminadas, tal como mostram os resultados comparáveis com outros estudos publicados.

Perspetivas de trabalho futuro

O trabalho que aqui foi descrito não deve ser encarado como terminado mas sim como o fim de um ciclo que terá continuidade em futuros projetos, quer de desenvolvimento de novos materiais ou no estudo de novas aplicações adequadas às características dos carvões produzidos.

Neste sentido, sugere-se como proposta de trabalho futuro os seguintes pontos:

- a) Adsorção em fase líquida

Como trabalho futuro imediato serão realizados ensaios adicionais de adsorção de fenol e mercúrio utilizando novas amostras de carvão ativado por forma a melhor compreender os mecanismos de adsorção, em particular a influência dos planos basais e das interações específicas com os grupos funcionais presentes na superfície dos materiais.

b) Estudo da influência da composição química dos precursores para o desenvolvimento de características específicas dos materiais de carbono finais.

Sabe-se que os materiais lenhocelulósicos, constituídos essencialmente por celulose e lenhina, originam carvões ativados com determinadas características, de acordo com a razão celulose/lenhina. Do mesmo modo, outros tipos de precursor, nomeadamente sintéticos, poderão ser modelados de acordo com a aplicação final. Assim o precursor poderá ser selecionado ou sintetizado atendendo à sua aplicação.

c) Utilização de novos precursores naturais e sintéticos para a produção de materiais de carbono.

Neste campo é possível explorar novos precursores que atualmente possuam baixo valor comercial, considerados resíduos ou produtos secundários de um processo industrial ou agrícola. Estes precursores poderão revelar qualidades excepcionais em determinadas aplicações, em fase líquida ou gasosa.

d) Desenvolvimento de materiais de carbono utilizando novas metodologias

Este campo revela-se como muito promissor já que permite um alargamento das possibilidades de síntese e funcionalização.

A título pessoal, o presente trabalho permitiu desenvolver conhecimentos amplos na área da produção e caracterização de materiais permitindo de certa forma dar continuidade ao trabalho aqui apresentado. Este conhecimento será utilizado no desenvolvimento de novos projetos científicos, nomeadamente, no que respeita à preparação e caracterização de materiais de carbono por carbonização hidrotérmica.

BIBLIOGRAFIA

Bibliografia

1. Badosz, T. J.; Ania, C. O., Types of carbon adsorbents and their production. *Interface Science and Technology* **2006**, 7, 1-47.
2. Bansal, R. C.; Donnet, J. B.; Stoeckli F., *Active Carbon*. Marcel Dekker, Inc.: Nova Iorque, **1988**.
3. Tsai, W. T.; Chang, C. Y.; Wang, S. Y.; Chang, C. F.; Chien, S. F.; Sun, H. F., Preparation of activated carbons from corn cob catalyzed by potassium salts and subsequent gasification with CO₂. *Bioresource Technology* **2001**, 78 (2), 203-208.
4. Marsh H.; Heintz, E. A.; F. Rodríguez-Reinoso, *Introduction to Carbon Technologies*. Secretariado de Publicaciones, Universidade de Alicante: **1997**.
5. Report, R. <http://www.roskill.com/reports/activated>.
6. Ismanto, A. E.; Wang, S.; Soetaredjo, F. E.; Ismadji, S., Preparation of capacitor's electrode from cassava peel waste. *Bioresource Technology* **2010**, 101 (10), 3534-3540.
7. Gaspard, S.; Altenor, S.; Dawson, E. A.; Barnes, P. A.; Ouensanga, A., Activated carbon from vetiver roots: Gas and liquid adsorption studies. *Journal of Hazardous Materials* **2007**, 144 (1-2), 73-81.
8. Williams, P. T.; Reed, A. R., Development of activated carbon pore structure via physical and chemical activation of biomass fibre waste. *Biomass and Bioenergy* **2006**, 30 (2), 144-152.
9. Suhas; Carrott, P. J. M.; Ribeiro Carrott, M. M. L., Lignin - from natural adsorbent to activated carbon: A review. *Bioresource Technology* **2007**, 98 (12), 2301-2312.
10. Walid K, L., Production of activated carbon from acorns and olive seeds. *Biomass and Bioenergy* **2001**, 20 (1), 57-62.
11. Savova, D.; Apak, E.; Ekinici, E.; Yardim, F.; Petrov, N.; Budinova, T.; Razvigorova, M.; Minkova, V., Biomass conversion to carbon adsorbents and gas. *Biomass and Bioenergy* **2001**, 21 (2), 133-142.

12. Mourão, P. A. M.; Carrott, P. J. M.; Ribeiro Carrott, M. M. L., Application of different equations to adsorption isotherms of phenolic compounds on activated carbons prepared from cork. *Carbon* **2006**, *44* (12), 2422-2429.
13. Domínguez, A.; Menéndez, J. A.; Fernández, Y.; Pis, J. J.; Nabais, J. M. V.; Carrott, P. J. M.; Carrott, M. M. L. R., Conventional and microwave induced pyrolysis of coffee hulls for the production of a hydrogen rich fuel gas. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2007**, *79* (1-2), 128-135.
14. Nabais, J. M. V.; Laginhas, C.; Carrott, P. J. M.; Carrott, M. M. L. R., Thermal conversion of a novel biomass agricultural residue (vine shoots) into activated carbon using activation with CO₂. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2010**, *87* (1), 8-13.
15. Nabais, J. M. V.; Gomes, J. A.; Suhas; Carrott, P. J. M.; Laginhas, C.; Roman, S., Phenol removal onto novel activated carbons made from lignocellulosic precursors: Influence of surface properties. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, *167* (1-3), 904-910.
16. Nabais, J. M. V.; Nunes, P.; Carrott, P. J. M.; Ribeiro Carrott, M. M. L.; García, A. M. a.; Díaz-Díez, M. A., Production of activated carbons from coffee endocarp by CO₂ and steam activation. *Fuel Processing Technology* **2008**, *89* (3), 262-268.
17. Nabais, J. M. V.; Carrott, P. J. M.; Ribeiro Carrott, M. M. L.; Luz, V.; Ortiz, A. L., Influence of preparation conditions in the textural and chemical properties of activated carbons from a novel biomass precursor: The coffee endocarp. *Bioresource Technology* **2008**, *99* (15), 7224-7231.
18. Carrott, P. J. M.; Ribeiro Carrott, M. M. L.; Mourão, P. A. M., *Pore size control in activated carbons obtained by pyrolysis under different conditions of chemically impregnated cork*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2006**, *75* (2), 120-127.
19. Freeman, J. J.; Tomlinson, J. B.; Sing, K. S. W.; Theocharis, C. R., Adsorption of nitrogen and water vapour by activated Nomex[®] chars. *Carbon* **1995**, *33* (6), 795-799.

20. Mackay, D. M.; Roberts, P. V., The influence of pyrolysis conditions on yield and microporosity of lignocellulosic chars. *Carbon* **1982**, 20 (2), 95-104.
21. Mackay, D. M.; Roberts, P. V., The influence of pyrolysis conditions on the subsequent gasification of lignocellulosic chars. *Carbon* **1982**, 20 (2), 105-111.
22. Smisek M.; Cerny, S.; Active Carbon: Manufacture, Properties and Applications. Elsevier: Amesterdam, **1970**.
23. Rand, B.; Marsh, H., The process of activation of carbons by gasification with CO₂-III. Uniformity of gasification. *Carbon* **1971**, 9 (1), 79-85.
24. Hirata, M.; Kawasaki, N.; Nakamura, T.; Matsumoto, K.; Kabayama, M.; Tamura, T.; Tanada, S., Adsorption of Dyes onto Carbonaceous Materials Produced from Coffee Grounds by Microwave Treatment. *Journal of Colloid and Interface Science* **2002**, 254 (1), 17-22.
25. Okada, K.; Yamamoto, N.; Kameshima, Y.; Yasumori, A., Porous properties of activated carbons from waste newspaper prepared by chemical and physical activation. *Journal of Colloid and Interface Science* **2003**, 262 (1), 179-193.
26. Tsai, W. T.; Chang, C. Y.; Lee, S. L., A low cost adsorbent from agricultural waste corn cob by zinc chloride activation. *Bioresource Technology* **1998**, 64 (3), 211-217.
27. Polovina, M.; Babic, B.; Kaluderovic, B.; Dekanski, A., Surface characterization of oxidized activated carbon cloth. *Carbon* **1997**, 35 (8), 1047-1052.
28. Mang, D.; Boehm, H. P.; Stanczyk, K.; Marsh, H., Inhibiting effect of incorporated nitrogen on the oxidation of microcrystalline carbons. *Carbon* **1992**, 30 (3), 391-398.
29. Boehm, H.P, Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon* **1994**, 32 (5), 759-769.
30. Biniak, S.; Szymanski, G.; Siedlewski, J.; Swiatkowski, A., The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups. *Carbon* **1997**, 35 (12), 1799-1810.

31. Menéndez, J. A.; Suárez, D.; Fuente, E.; Montes-Morán, M.A., Contribution of pyrone-type structures to carbon basicity: Theoretical evaluation of the pKa of model compounds. *Carbon* **1999**, 37 (6), 1002-1006.
32. Noh, J. S.; Schwarz, J. A., Effect of HNO₃ treatment on the surface acidity of activated carbons. *Carbon* **1990**, 28 (5), 675-682.
33. Noh, J. S.; Schwarz, J. A., Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration. *Journal of Colloid and Interface Science* **1989**, 130 (1), 157-164.
34. Carrott, P. J. M.; Nabais, J. M. V.; Ribeiro Carrott, M. M. L.; Menéndez, J. A., Thermal treatments of activated carbon fibres using a microwave furnace. *Microporous and Mesoporous Materials* **2001**, 47 (2-3), 243-252.
35. Carrott, P. J. M.; Carrott, M. M. L. R.; Candeias, A. J. E.; Ramalho, J. P. P., Numerical simulation of surface ionisation and specific adsorption on a two-site model of a carbon surface. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1995**, 91 (14), 2179-2184.
36. Bandosz, T. J.; Jagiello, J.; Contescu, C.; Schwarz, J. A., Characterization of the surfaces of activated carbons in terms of their acidity constant distributions. *Carbon* **1993**, 31 (7), 1193-1202.
37. Zalac, S.; Kallay, N., Application of mass titration to the point of zero charge determination. *Journal of Colloid and Interface Science* **1992**, 149 (1), 233-240.
38. Zickler, G. A.; Smarsly, B.; Gierlinger, N.; Peterlik, H.; Paris, O., A reconsideration of the relationship between the crystallite size L_a of carbons determined by X-ray diffraction and Raman spectroscopy. *Carbon* **2006**, 44 (15), 3239-3246.
39. Wang, A.; Dhamenincourt, P.; Dubessy, J.; Guerard, D.; Landais, P.; Lelaurain, M., Characterization of graphite alteration in an uranium deposit by micro-Raman spectroscopy, X-ray diffraction, transmission electron microscopy and scanning electron microscopy. *Carbon* **1989**, 27 (2), 209-218.

40. Ungár, T.; Gubicza, J.; Ribárik, G.; Pantea, C.; Zerda, T. W., Microstructure of carbon blacks determined by X-ray diffraction profile analysis. *Carbon* **2002**, *40* (6), 929-937.
41. Sadezky, A.; Muckenhuber, H.; Grothe, H.; Niessner, R.; Pöschl, U., Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information. *Carbon* **2005**, *43* (8), 1731-1742.
42. Paris, O.; Zollfrank, C.; Zickler, G. A., Decomposition and carbonisation of wood biopolymers - A microstructural study of softwood pyrolysis. *Carbon* **2005**, *43* (1), 53-66.
43. Nikiel, L.; Jagodzinski, P. W., Raman spectroscopic characterization of graphites: A re-evaluation of spectra/ structure correlation. *Carbon* **1993**, *31* (8), 1313-1317.
44. Montes-Morán, M. A.; Young, R. J., Raman spectroscopy study of HM carbon fibres: Effect of plasma treatment on the interfacial properties of single fibre/epoxy composites. Part I: Fibre characterisation. *Carbon* **2002**, *40* (6), 845-855.
45. Manivannan, A.; Chirila, M.; Giles, N. C.; Seehra, M. S., Microstructure, dangling bonds and impurities in activated carbons. *Carbon* **1999**, *37* (11), 1741-1747.
46. Lee, Y. J., The second order Raman spectroscopy in carbon crystallinity. *Journal of Nuclear Materials* **2004**, *325* (2-3), 174-179.
47. Kostecki, R.; Tran, T.; Song, X.; Kinoshita, K.; McLarnon, F., Raman spectroscopy and electron microscopy of heat-treated petroleum cokes for lithium-intercalation electrodes. *Journal of the Electrochemical Society* **1997**, *144* (9), 3111-3117.
48. Kokaji, K.; Oya, A.; Maruyama, K.; Yamada, Y.; Shiraishi, M., Carbonization and graphitization behavior of decacyclene. *Carbon* **1997**, *35* (2), 253-258.
49. Jones, S. P.; Fain, C. C.; Edie, D. D., Structural development in mesophase pitch based carbon fibers produced from naphthalene. *Carbon* **1997**, *35* (10-11), 1533-1543.

50. Huang, Y.; Young, R. J., Effect of fibre microstructure upon the modulus of PAN- and pitch-based carbon fibres. *Carbon* **1995**, *33* (2), 97-107.
51. Johnson, C. A.; Patrick, J. W.; Mark Thomas, K., Characterization of coal chars by Raman spectroscopy, X-ray diffraction and reflectance measurements. *Fuel* **1986**, *65* (9), 1284-1290.
52. Gruber, T.; Zerda, T. W.; Gerspacher, M., Raman studies of heat-treated carbon blacks. *Carbon* **1994**, *32* (7), 1377-1382.
53. González, D.; Montes-Morán, M. A.; Young, R. J.; Garcia, A. B., Effect of temperature on the graphitization process of a semianthracite. *Fuel Processing Technology* **2002**, *79* (3), 245-250.
54. Endo, M.; Kim, Y. A.; Takeda, T.; Hong, S. H.; Matusita, T.; Hayashi, T.; Dresselhaus, M. S., Structural characterization of carbon nanofibers obtained by hydrocarbon pyrolysis. *Carbon* **2001**, *39* (13), 2003-2010.
55. Cuesta, A.; Dhamelincourt, P.; Laureyns, J.; Martínez-Alonso, A.; Tascón, J. M. D., Raman microprobe studies on carbon materials. *Carbon* **1994**, *32* (8), 1523-1532.
56. Rossin, J.A., XPS surface studies of activated carbon. *Carbon* **1989**, *27* (4), 611-613.
57. Burg, P.; Fydrych, P.; Cagniant, D.; Nanse, G. r.; Bimer, J.; Jankowska, A., The characterization of nitrogen-enriched activated carbons by IR, XPS and LSER methods. *Carbon* **2002**, *40* (9), 1521-1531.
58. Yang, T.; Lua, A. C., Characteristics of activated carbons prepared from pistachio-nut shells by physical activation. *Journal of Colloid and Interface Science* **2003**, *267* (2), 408-417.
59. Shin, S.; Jang, J.; Yoon, S. H.; Mochida, I., A study on the effect of heat treatment on functional groups of pitch based activated carbon fiber using FTIR. *Carbon* **1997**, *35* (12), 1739-1743.
60. Pastor-Villegas, J.; Valenzuela-Calahorro, C.; Bernalte-Garcia, A.; Gomez-Serrano, V., Characterization study of char and activated carbon prepared from raw and extracted rockrose. *Carbon* **1993**, *31* (7), 1061-1069.

61. Khalili, N. R.; Campbell, M.; Sandi, G.; GolaÅ, J., Production of micro- and mesoporous activated carbon from paper mill sludge: I. Effect of zinc chloride activation. *Carbon* **2000**, *38* (14), 1905-1915.
62. Ibarra, J. V.; Muñoz, E.; Moliner, R., FTIR study of the evolution of coal structure during the coalification process. *Organic Geochemistry* **1996**, *24* (6-7), 725-735.
63. Guo, J.; Lua, A. C., Textural and chemical properties of adsorbent prepared from palm shell by phosphoric acid activation. *Materials Chemistry and Physics* **2003**, *80* (1), 114-119.
64. Gomez-Serrano, V.; Valenzuela-Calahorro, C.; Pastor-Villegas, J., Characterization of rockrose wood, char and activated carbon. *Biomass and Bioenergy* **1993**, *4* (5), 355-364.
65. Gomez-Serrano, V.; Pastor-Villegas, J.; Perez-Florindo, A.; Duran-Valle, C.; Valenzuela-Calahorro, C., FT-IR study of rockrose and of char and activated carbon. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **1996**, *36* (1), 71-80.
66. Gomez-Serrano, V.; Pastor-Villegas, J.; Duran-Valle, C. J.; Valenzuela-Calahorro, C., Heat treatment of rockrose char in air. Effect on surface chemistry and porous texture. *Carbon* **1996**, *34* (4), 533-538.
67. Boonamnuayvitaya, V.; Chaiya, C.; Tanthapanichakoon, W.; Jarudilokkul, S., Removal of heavy metals by adsorbent prepared from pyrolyzed coffee residues and clay. *Separation and Purification Technology* **2004**, *35* (1), 11-22.
68. Frysz, C. A.; Shui, X.; Chung, D. D. L., Electrochemical behavior of porous carbons. *Carbon* **1997**, *35* (7), 893-916.
69. Frysz, C. A.; Chung, D. D. L., Improving the electrochemical behavior of carbon black and carbon filaments by oxidation. *Carbon* **1997**, *35* (8), 1111-1127.
70. Wen, Q.; Li, C.; Cai, Z.; Zhang, W.; Gao, H.; Chen, L.; Zeng, G.; Shu, X.; Zhao, Y., Study on activated carbon derived from sewage sludge for adsorption of gaseous formaldehyde. *Bioresource Technology* **2011**, *102* (2), 942-947.

71. Goworek, J.; Stefaniak, W., Assessment of the porosity of solids from thermogravimetry and nitrogen adsorption data. *Thermochimica Acta* **1996**, *286* (1), 199-207.
72. de la Puente, G.; Pis, J. J.; Menéndez, J. A.; Grange, P., Thermal stability of oxygenated functions in activated carbons. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **1997**, *43* (2), 125-138.
73. Haydar, S.; Moreno-Castilla, C.; Ferro-García, M. A.; Carrasco-Marín, F.; Rivera-Utrilla, J.; Perrard, A.; Joly, J. P., Regularities in the temperature-programmed desorption spectra of CO₂ and CO from activated carbons. *Carbon* **2000**, *38* (9), 1297-1308.
74. MacDonald, J. A. F.; Evans, M. J. B.; Liang, S.; Meech, S. E.; Norman, P. R.; Pears, L., Chlorine and oxygen on the carbon surface. *Carbon* **2000**, *38* (13), 1825-1830.
75. Raymundo-Piñero, E.; Cazorla-Amorós, D.; Linares-Solano, A., Temperature programmed desorption study on the mechanism of SO₂ oxidation by activated carbon and activated carbon fibres. *Carbon* **2001**, *39* (2), 231-242.
76. Salvador, F.; Sánchez-Montero, M. J.; Salvador, A.; Martín, M. J., Study of the energetic heterogeneity of the adsorption of phenol onto activated carbons by TPD under supercritical conditions. *Applied Surface Science* **2005**, *252* (3), 641-646.
77. Bradley, R. H.; Sutherland, I.; Sheng, E., Carbon Surface: Area, Porosity, Chemistry, and Energy. *Journal of Colloid and Interface Science* **1996**, *179* (2), 561-569.
78. Carrott, P. J. M.; Ribeiro Carrott, M. M. L.; Cansado, I. P. P.; Nabais, J. M. V., Reference data for the adsorption of benzene on carbon materials. *Carbon* **2000**, *38* (3), 465-474.
79. Mourão, P. A. M.; Laginhas, C.; Custódio, F.; Nabais, J. M. V.; Carrott, P. J. M.; Carrott, M. M. L. R., Influence of oxidation process on the adsorption capacity of activated carbons from lignocellulosic precursors. *Fuel Processing Technology* **2011**, *92* (2), 241-246.

80. Nabais, J. M. V.; Laginhas, C.; Carrott, P. J. M.; Ribeiro Carrott, M. M. L., Production of activated carbons from almond shell. *Fuel Processing Technology* **2011**, 92 (2), 234-240.
81. Rychlicki, G.; Terzyk, A. P.; Lukaszewicz, J. P., Determination of carbon porosity from low-temperature nitrogen adsorption data. A comparison of the most frequently used methods. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1995**, 96 (1-2), 105-111.
82. Ryu, Z.; Zheng, J.; Wang, M.; Zhang, B., Characterization of pore size distributions on carbonaceous adsorbents by DFT. *Carbon* **1999**, 37 (8), 1257-1264.
83. Ribeiro Carrott, M. M. L., Physisorption of gases by solids: Fundamentals, theories and methods for the textural characterization of catalysts. *Catalysis from Theory to Application – An Integrated Course* **2008**, 4, 83-105.
84. Bradley, R. H.; Rand, B., On the Physical Adsorption of Vapors by Microporous Carbons. *Journal of Colloid and Interface Science* **1995**, 169 (1), 168-176.
85. Ehrburger, P.; Pusset, N.; Dziejzinl, P., Active surface area of microporous carbons. *Carbon* **1992**, 30 (7), 1105-1109.
86. Marcilla-Gomis, A.; García-Cortés, A. N.; Martín-Martínez, J. M., A new approach to quantify the microporosity of activated carbons by analysing the N₂/77 K and CO₂/273 K adsorption data by the simplex flexible method. *Carbon* **1996**, 34 (12), 1531-1538.
87. Sato, M.; Sukegawa, T.; Suzuki, T.; Kaneko, K., Surface Fractal Dimension of Less-Crystalline Carbon Micropore Walls. *The Journal of Physical Chemistry B* **1997**, 101 (10), 1845-1850.
88. Stoeckli, H. F.; Rebstein, P.; Ballerini, L., On the assessment of microporosity in active carbons, a comparison of theoretical and experimental data. *Carbon* **1990**, 28 (6), 907-909.

89. Ci, L.; Wei, B.; Xu, C.; Liang, J.; Wu, D., Novel microstructure transformation of benzene-derived carbon filaments under laser irradiation. *Carbon* **2000**, *38* (6), 929-931.
90. Centeno, T. A.; Stoeckli, F., The assessment of surface areas in porous carbons by two model-independent techniques, the DR equation and DFT. *Carbon* **2010**, *48* (9), 2478-2486.
91. Jagiello, J.; Ania, C. O.; Parra, J. B.; Jagiello, L.; Pis, J. J., Using DFT analysis of adsorption data of multiple gases including H₂ for the comprehensive characterization of microporous carbons. *Carbon* **2007**, *45* (5), 1066-1071.
92. Jagiello, J.; Thommes, M., Comparison of DFT characterization methods based on N₂, Ar, CO₂, and H₂ adsorption applied to carbons with various pore size distributions. *Carbon* **2004**, *42* (7), 1227-1232.
93. Kruk, M.; Jaroniec, M.; Gadkaree, K. P., Determination of the Specific Surface Area and the Pore Size of Microporous Carbons from Adsorption Potential Distributions. *Langmuir* **1999**, *15* (4), 1442-1448.
94. Quirke, N.; Tennison, S. R. R., The interpretation of pore size distributions of microporous carbons. *Carbon* **1996**, *34* (10), 1281-1286.
95. Rouquerol, J.; Rodríguez-Reinoso, F.; Sing, K. S.; Unger, K. K., *Characterization of Porous Solids III*. Elsevier: Amesterdão, **1994**.
96. Kaneko, K.; Cracknell, R. F.; Nicholson, D., Nitrogen Adsorption in Slit Pores at Ambient Temperatures: Comparison of Simulation and Experiment. *Langmuir* **1994**, *10* (12), 4606-4609.
97. Carrott, P. J. M.; Ribeiro Carrott, M. M. L.; T. Mays J., Comparison of Methods for estimating micropore sizes in active carbons from adsorption isotherms. Elsevier: Paris, **1998**.
98. Rouquerol, J.; Avnir, D.; Fairbridge, C.W.; Everet, D.H.; Haynes, J.H.; Pernicone, N.; Ramsay, J.; Sing, K.S.; Unger, K.K., Recommendations for the characterization of porous solids. *Pure and Applied Chemistry* **1994**, *66* (8), 19.
99. El-Hendawy, A.-N. A.; Alexander, A. J.; Andrews, R. J.; Forrest, G., Effects of activation schemes on porous, surface and thermal properties of

activated carbons prepared from cotton stalks. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2008**, *82* (2), 272-278.

100. Gergova, K.; Eser, S., Effects of activation method on the pore structure of activated carbons from apricot stones. *Carbon* **1996**, *34* (7), 879-888.

101. Yang, J.; Qiu, K., Preparation of activated carbons from walnut shells via vacuum chemical activation and their application for methylene blue removal. *Chemical Engineering Journal* **2010**, *165* (1), 209-217.

102. Ranjbar, A.; Aminorroaya, S.; Guo, Z. P.; Cho, Y.; Liu, H. K.; Dahle, A., Comparison of hydrogen storage properties of Mg-Ni from different preparation methods. *Materials Chemistry and Physics* **2011**, *127* (1-2), 405-408.

103. Brasquet, C.; Rousseau, B.; Estrade-Szwarckopf, H.; Le Cloirec, P., Observation of activated carbon fibres with SEM and AFM correlation with adsorption data in aqueous solution. *Carbon* **2000**, *38* (3), 407-422.

104. Gun'ko, V. M.; Kozynchenko, O. P.; Tennison, S. R.; Leboda, R.; Skubiszewska-Zieba, J.; Mikhalovsky, S. V., Comparative study of nanopores in activated carbons by HRTEM and adsorption methods. *Carbon* **2011**, In press, Corrected Proof.

105. Huttepain, M.; Oberlin, A., Microtexture of nongraphitizing carbons and TEM studies of some activated samples. *Carbon* **1990**, *28* (1), 103-111.

106. Li, Y.; Ding, X.; Guo, Y.; Wang, L.; Rong, C.; Qu, Y.; Ma, X.; Wang, Z., A simple and highly effective process for the preparation of activated carbons with high surface area. *Materials Chemistry and Physics* **2011**, *127* (3), 495-500.

107. Lillo-Ródenas, M. A.; Cazorla-Amorós, D.; Linares-Solano, A.; Béguin, F.; Clinard, C.; Rouzaud, J. N., HRTEM study of activated carbons prepared by alkali hydroxide activation of anthracite. *Carbon* **2004**, *42* (7), 1305-1310.

108. Guet, J. M.; Lin, Q.; Linares-Solano, A.; de Lecea, C. S.-M.; F. Rodriguez-Reinoso, J. R. K. S. W. S.; Unger, K. K., Characterization of Activated Carbon: An Approach to The Activation Process by Saxs and Optical Microscopy. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier: **1991**; Volume 62, pp 379-387.

109. Lozano-Castelló, D.; Raymundo-Piñero, E.; Cazorla-Amorós, D.; Linares-Solano, A.; Müller, M.; Riekkel, C., Characterization of pore distribution in activated carbon fibers by microbeam small angle X-ray scattering. *Carbon* **2002**, *40* (14), 2727-2735.
110. Ioannidou, O. A.; Zabaniotou, A. A.; Stavropoulos, G. G.; Islam, M. A.; Albanis, T. A., Preparation of activated carbons from agricultural residues for pesticide adsorption. *Chemosphere* **2010**, *80* (11), 1328-1336.
111. Yoshizawa, N.; Maruyama, K.; Yamada, Y.; Zielinska-Blajet, M., DRX evaluation of CO₂ activation process of coal- and coconut shell-based carbons. *Fuel* **2000**, *79* (12), 1461-1466.
112. Sing, K.S.; Everett, D. H.; Haul, R. A.; Moscou, L.; Pieritti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemienewska, T., Reporting physisorption data for gas solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Applied Chemistry* **1985**, *57* (4), 603-619.
113. Rouquérol, F.; Rouquérol, J.; Sing, K.S., *Adsorption by powders and porous solids, principles, methodology and applications*. Academic Press: Londres, **1999**.
114. Ryu, Z.; Zheng, J.; Wang, M., Porous structure of pan-based activated carbon fibers. *Carbon* **1998**, *36* (4), 427-432.
115. Dubinin, M. M., Microporous structures of carbonaceous adsorbents. *Characterisation of Porous Solids* **1979**, 12.
116. Stoeckli, H. F.; Houriet, J. P.; Perret, A.; Huber, U., The adsorption of simple gases by strongly activated carbons, in relation to heterogeneity. An extension of Dubinin theory for micropore filling. *Characterisation of Porous Solids* **1979**, 9.
117. Gregg, S. J.; Sing, K. S., *Adsorption, Surface Area and Porosity*. 2nd ed. ed.; Academic Press: Londres, **1982**.
118. Blanco López, M. C.; Martínez-Alonso, A.; Tascán, J. M. D., Microporous texture of activated carbon fibres prepared from Nomex aramid fibres. *Microporous and Mesoporous Materials* **2000**, *34* (2), 171-179.

119. Guillot, A.; Stoeckli, F.; Bauguil, Y., The Microporosity of Activated Carbon Fibre KF1500 Assessed by Combined CO₂ Adsorption and Calorimetry Techniques and by Immersion Calorimetry. *Adsorption Science & Technology* **2000**, *18* (1), 15.
120. Blanco López, M. C.; Martínez-Alonso, A.; Tascán, J. M. D., N₂ and CO₂ adsorption on activated carbon fibres prepared from Nomex chars. *Carbon* **2000**, *38* (8), 1177-1182.
121. Cazorla-Amorós, D.; Alcañiz-Monge, J.; Linares-Solano, A., Characterization of Activated Carbon Fibers by CO₂ Adsorption. *Langmuir* **1996**, *12* (11), 2820-2824.
122. Parra, J. B.; de Sousa, J. C.; Pis, J. J.; Pajares, J. s. A.; Bansal, R. C., Effect of gasification on the porous characteristics of activated carbons from a semianthracite. *Carbon* **1995**, *33* (6), 801-807.
123. Nabais, J. M. V., Preparação e modificação de fibras de carbono activadas a partir de fibras têxteis acrílicas. Universidade de Évora, Évora, **2001**.
124. Bourrat, X., *Structura in Carbons and Carbon Artifacts*. Pub. Universidade de Alicante: Alicante, **2000**.
125. Kadirvelu, K.; Senthilkumar, P.; Thamaraiselvi, K.; Subburam, V., Activated carbon prepared from biomass as adsorbent: elimination of Ni(II) from aqueous solution. *Bioresource Technology* **2002**, *81* (1), 87-90.
126. Min, S. H.; Han, J. S.; Shin, E. W.; Park, J. K., Improvement of cadmium ion removal by base treatment of juniper fiber. *Water Research* **2004**, *38* (5), 1289-1295.
127. Solum, M. S.; Pugmire, R. J.; Jagtoyen, M.; Derbyshire, F., Evolution of carbon structure in chemically activated wood. *Carbon* **1995**, *33* (9), 1247-1254.
128. Evans, M. J. B.; Halliop, E.; MacDonald, J. A. F., The production of chemically-activated carbon. *Carbon* **1999**, *37* (2), 269-274.
129. Molina-Sabio, M.; Rodríguez-Reinoso, F., Role of chemical activation in the development of carbon porosity. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2004**, *241* (1-3), 15-25.

130. Aguilar, C.; García, R.; Soto-Garrido, G.; Arriagada, R. n., Catalytic wet air oxidation of aqueous ammonia with activated carbon. *Applied Catalysis B: Environmental* **2003**, *46* (2), 229-237.
131. Corcho-Corral, B.; Olivares-Marín, M.; Fernández-González, C.; Gómez-Serrano, V.; Macías-García, A., Preparation and textural characterisation of activated carbon from vine shoots (*Vitis vinifera*) by H₃PO₄-Chemical activation. *Applied Surface Science* **2006**, *252* (17), 5961-5966.
132. Alvim Ferraz, M. C. M.; Cabral Monteiro, J. L., Structure of impregnated active carbons produced with almond shells-influence of impregnation methodology. *Fuel* **2000**, *79* (6), 645-650.
133. Bansode, R. R.; Losso, J. N.; Marshall, W. E.; Rao, R. M.; Portier, R. J., Adsorption of volatile organic compounds by pecan shell- and almond shell-based granular activated carbons. *Bioresource Technology* **2003**, *90* (2), 175-184.
134. Ioannidou, O.; Zabaniotou, A., Agricultural residues as precursors for activated carbon production-A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2007**, *11* (9), 1966-2005.
135. Toles, C. A.; Marshall, W. E.; Johns, M. M.; Wartelle, L. H.; McAloon, A., Acid-activated carbons from almond shells: physical, chemical and adsorptive properties and estimated cost of production. *Bioresource Technology* **2000**, *71* (1), 87-92.
136. Marcilla, A.; García-García, S.; Asensio, M.; Conesa, J. A., Influence of thermal treatment regime on the density and reactivity of activated carbons from almond shells. *Carbon* **2000**, *38* (3), 429-440.
137. Iniesta, E.; Sánchez, F.; García, A. N.; Marcilla, A., Influence of the holding temperature of the first heating step in a two-heating step carbonisation process on the properties of chars and activated carbons from almond shells. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2001**, *58-59* (0), 967-981.
138. Nabais, J.M.V.; Canário, T.; Carrott, P.; Carrott, M., Production of activated carbon cloth with controlled structure and porosity from a new precursor. *Journal of Porous Materials* **2007**, *14* (2), 181-190.

139. Carrott, P. J. M.; Roberts, R. A.; Sing, K. S. W., Standard nitrogen adsorption data for nonporous carbons. *Carbon* **1987**, *25* (6), 769-770.
140. Neimark, A. V.; Ravikovitch, P. I., Capillary condensation in MMS and pore structure characterization. *Microporous and Mesoporous Materials* **2001**, *44-45* (0), 697-707.
141. Lussier, M. G.; Shull, J. C.; Miller, D. J., Activated carbon from cherry stones. *Carbon* **1994**, *32* (8), 1493-1498.
142. Valix, M.; Cheung, W. H.; McKay, G., Preparation of activated carbon using low temperature carbonisation and physical activation of high ash raw bagasse for acid dye adsorption. *Chemosphere* **2004**, *56* (5), 493-501.
143. Nabais, J.M.V.; Carrott, P. J. M.; Carrott, M. M. L. R.; Belchior, M.; Boavida, D.; Dially, T.; Gulyurtlu, I., Mercury removal from aqueous solution and flue gas by adsorption on activated carbon fibres. *Applied Surface Science* **2006**, *252* (17), 6046-6052.
144. Nabais, J.M.V.; Carrott, P.J.M.; Ribeiro Carrott, M.M.L.; Silvestre, S.; Durán-Valle, C., Adsorption of Aqueous Mercury(II) Species by Commercial Activated Carbon Fibres with and without Surface Modification. *Adsorption Science & Technology* **2007**, *25* (3), 199-215.
145. Stavropoulos, G. G.; Samaras, P.; Sakellaropoulos, G. P., Effect of activated carbons modification on porosity, surface structure and phenol adsorption. *Journal of Hazardous Materials* **2008**, *151* (2-3), 414-421.
146. Singh, K. P.; Malik, A.; Sinha, S.; Ojha, P., Liquid-phase adsorption of phenols using activated carbons derived from agricultural waste material. *Journal of Hazardous Materials* **2008**, *150* (3), 626-641.
147. Mohd Din, A. T.; Hameed, B. H.; Ahmad, A. L., Batch adsorption of phenol onto physiochemical-activated coconut shell. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, *161* (2-3), 1522-1529.
148. Villacanas, F.; Pereira, M. F. R.; Órfão, J. J. M.; Figueiredo, J. L., Adsorption of simple aromatic compounds on activated carbons. *Journal of Colloid and Interface Science* **2006**, *293* (1), 128-136.

149. Hameed, B. H.; Rahman, A. A., Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material. *Journal of Hazardous Materials* **2008**, 160 (2-3), 576-581.

ANEXO A

ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO DE
MERCÚRIO

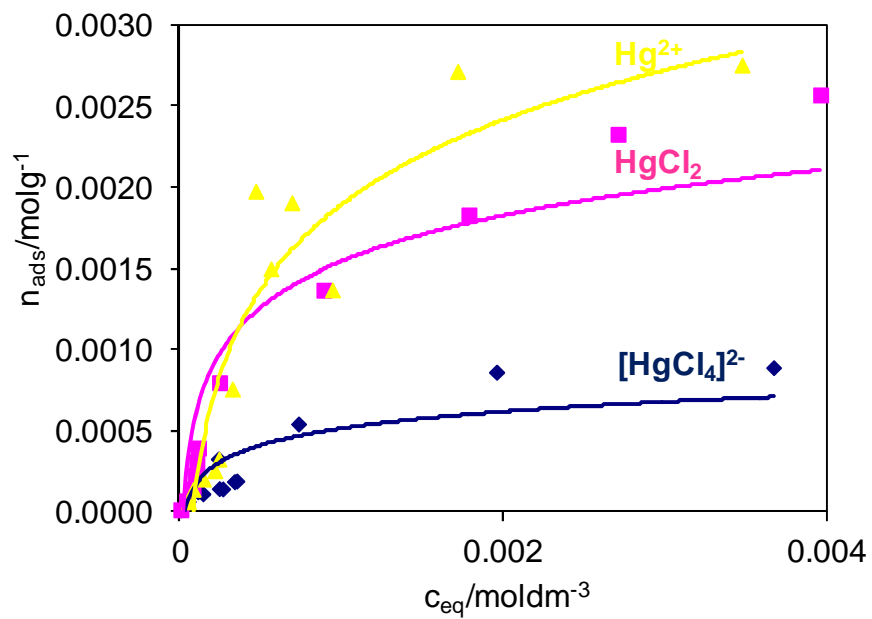


Figura A1. Isotérmicas de adsorção de mercúrio da amostra V840.

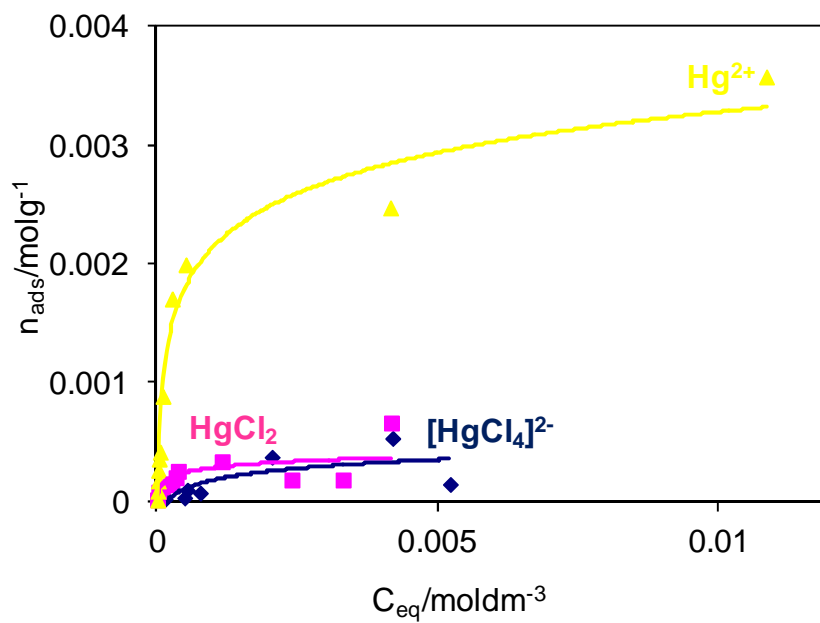


Figura A2. Isotérmicas de adsorção de mercúrio da amostra V840ox.

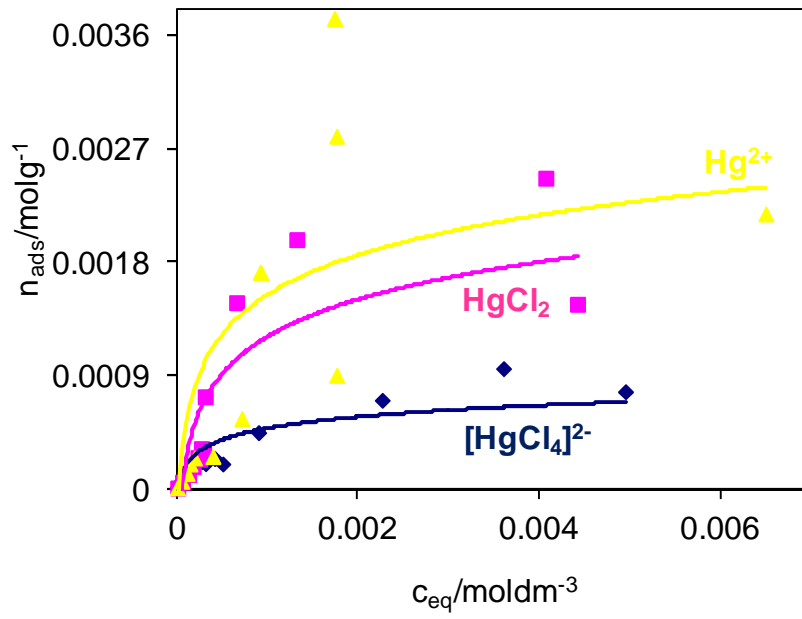


Figura A3. Isotérmicas de adsorção de mercúrio da amostra V870.

ANEXO B

ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO DE FENOL

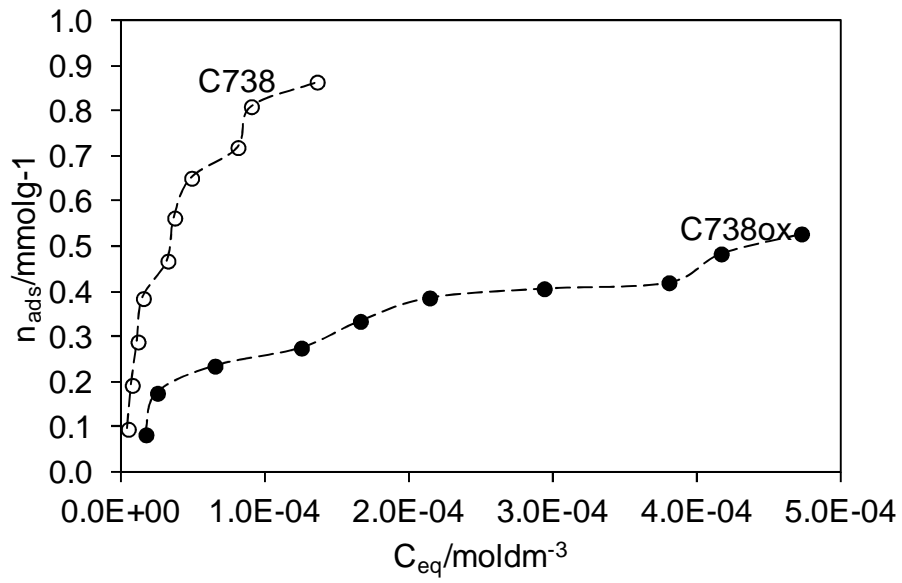


Figura B1. Isotérmicas de adsorção de fenol das amostras de colza.

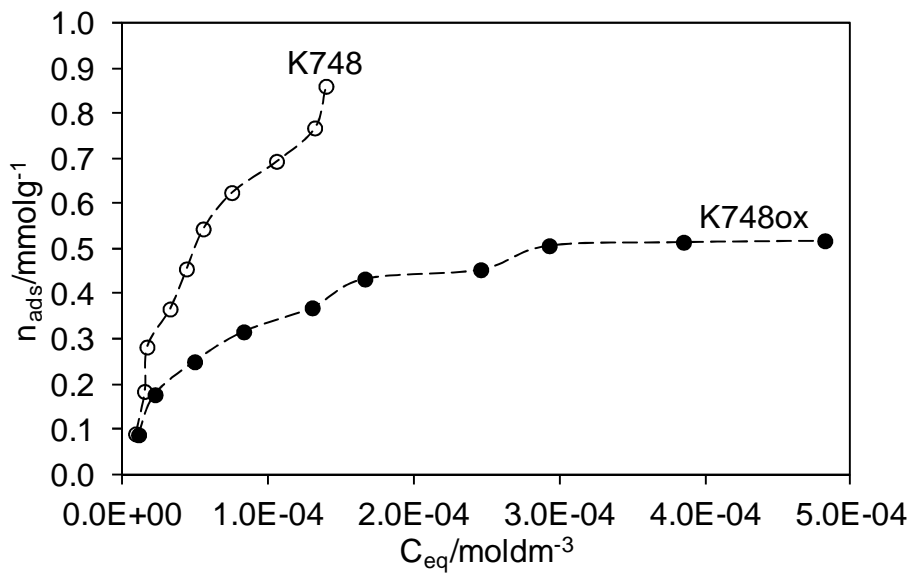


Figura B2. Isotérmicas de adsorção de fenol das amostras de kenaf.