



UNIVERSIDADE DE ÉVORA

ESCOLA DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**“PRODUÇÃO DE CARVÕES ATIVADOS A PARTIR DE
DESPERDÍCIOS DE CAFÉ PARA REMOÇÃO DE POLUENTES”**

AGOSTINHO ARCANJO DE JESUS

Orientação:

Inv. Doutor Paulo Alexandre Mira Mourão

Prof. Doutor João Manuel Valente Nabais

Mestrado em Química

Área de especialização: *Química de Materiais*

Dissertação

Évora, 2014



UNIVERSIDADE DE ÉVORA

ESCOLA DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**“PRODUÇÃO DE CARVÕES ATIVADOS A PARTIR DE
DESPERDÍCIOS DE CAFÉ PARA REMOÇÃO DE POLUENTES”**

AGOSTINHO ARCANJO DE JESUS

Orientação:

Inv. Doutor Paulo Alexandre Mira Mourão

Prof. Doutor João Manuel Valente Nabais

Mestrado em Química

Área de especialização: *Química de Materiais*

Dissertação

Évora, 2014

“It doesn't matter how slowly you go as long as you do not stop”

“Não importa o quão devagar você vá, desde que você não pare”

“Lao neneik maibe lao ba nafatin”

”Confucius”

Agradecimentos

Queria agradecer para as pessoas a quem darem apoio durante o meu processo de aprendizagens. Nesta oportunidade pela dedicada aqueles que alguma forma, tanto foi contribuíram para a realização deste trabalho. A todos eles deixaria aqui o meu agradecimento sincero.

Queria agradecer os meus pais, O estado de Republica democrática de Timor Leste, especialmente o Ministério da Educação Timor Leste, pelo apoio financeiro para continuar o meu estudo em Portugal. Ao Instituto Superior Cristal e Universidade de Évora, especialmente o departamento de química pela cooperação e apoio colaboração.

Queria agradecer os meus orientadores, Professor Doutor Paulo Alexandre Mira Mourão e co-orientador, professor Doutor João Manuel Valente Nabais, muito especial pelo apoio orientação, e disponibilidade para ter transmitido os conhecimentos me ter com sua amizade.

Agradeço também o meu colega especial Emílio Figueira Tchikuala pelo apoio aprender a língua português, O Carlos e todos os amigos pelo apoio e disponibilidade prestada nos momentos mais delicados, pois sem elas este trabalho não seria concluído.

A todas as famílias e especialmente Berta Soares, Gerson, OCHA, Miguel Colaço, Alcina Colaço que todos orações e apoiar moral, me agradeço. Agradeço também para todas as colegas Timorenses que estão cá Portugal, especialmente da associação estudantes Timorenses pela colaboração e amizade.

Resumo

Produção de carvões ativados a partir de desperdícios de café para remoção de poluentes

O trabalho desenvolvido nesta tese teve como objetivo a produção de carvões ativados a partir de resíduos da indústria do café e o estudo de aplicações como adsorvente de poluentes presentes na fase líquida. Os carvões ativados foram produzidos por ativação física e ativação química recorrendo a diferentes agentes ativantes, designadamente dióxido de carbono, ácido fosfórico e hidróxido de potássio.

Os materiais foram caracterizados pelo uso de diversas técnicas tais como FTIR, ponto de carga zero, análise elementar, adsorção de nitrogénio a 77K e difração de raios X. Amostras selecionadas de carvões ativados foram utilizadas em ensaios de adsorção em fase líquida no sentido de avaliar a capacidade dos carvões ativados produzidos na remoção de diuron e ácido nicotínico, respetivamente 3 - (3,4-diclorofenil) -1,1-dimetilureia e ácido piridina-3-carboxílico.

Os resultados obtidos permitiram uma melhor caracterização deste tipo de adsorventes e a identificação de potenciais aplicações.

Abstract

Production of activated carbons from coffee endocarp to remove pollutants

In this work the use of coffee endocarp as precursor for the production of activated carbons and its use as pollutants adsorbent was studied. The activated carbons were produced using physical and chemical activation methods with carbon dioxide, phosphoric acid and potassium hydroxide.

The carbon materials were characterized by suitable techniques, such as FTIR, point of zero charge, elemental analysis, nitrogen adsorption at 77K and x ray diffraction. Selected samples were used to perform liquid phase adsorption studies to remove the herbicide diuron and the pesticide nicotinic acid, IUPAC name 3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-Dimethylurea and pyridine-3-carboxylic acid, respectively.

The obtained results allowed to better understand this type of activated carbons and the identification of potential applications.

Lista de Símbolos

ΔG	Varição da energia livre de Gibbs
a_m	Quantidade adsorvida na monocamada
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CA	Carvões ativados
C_e	Concentração do adsorvato no equilíbrio (mgL^{-1})
C_o	Concentração inicial de adsorvato (mgL^{-1})
C_t	Constante relacionada com o tamanho do poro
C_t	Concentração do adsorvato no tempo t (mgg^{-1})
d	Densidade aparente (gmL^{-1})
d_{002}	Espaçamento interplanar
DR	Durbinin-Radushkevich
FCT	Fundação para a Ciência e Tecnologia
GQ	Grau de queima
IUPAC	União internacional de química pura e aplicada
k	Parâmetro de Scherrer
K_F	Constante de Freundlich (mgg^{-1})
K_L	Constante de Langmuir (Lg^{-1})
L_a	Largura media das microcrystalities
L_c	Altura media das microcrystalities
L_{hkl}	Tamanho médio dos domínios cristalinos
$M_{\text{precursor}}$	Massa do precursor
N_A	Constante de Avogadro (mol^{-1})
n_{ads}	Quantidade de gás adsorvido
N_p	Numero médio de folhas aromáticas
P	Pressão
pH_{pcz}	Ponto de Carga Zero
P^0	Pressão de saturação do gás
Q_1	Calor de adsorção da primeira camada
Q_e	A quantidade adsorvida por grama do adsorvente (mgg^{-1})
Q_L	Calor de liquefação do gás adsorvente
Q_m	Capacidade de adsorção em monocamada (mgg^{-1})
q_t	Quantidade adsorvida no tempo t (mgg^{-1})
R_L	Fator de separação
T	Temperatura
UV-Vis	Ultravioleta Visível

V	Volume
W	massa de carvões ativados (g)
α_s	Variável reduzida do metodo alfa-s
β	Coeficiente de afinidade do adsorativo
β_L	Largura da banda a meia altura
θ	Ângulo
λ	Comprimento de onda
σ_m	Área de uma molécula de nitrogénio numa monocamada adsorvida

Índice

Agradecimentos	vi
Resumo.....	vii
Abstract.....	viii
Lista de Símbolos.....	ix
Índice de Figuras.....	xiv
Índice de Tabelas.....	xvi
OBJETIVOS	xvii
1- INTRODUÇÃO	1
1. INTRODUÇÃO	2
1.1. Estrutura do fruto do cafeeiro	2
1.2. Principais variedades de café e a cafeína	3
1.2.1. Café arábico	3
1.2.2. Café robusto.....	4
1.2.3. Cafeína.....	4
1.3. Carvões ativados.....	6
1.4. Estrutura física e química de carvões.....	7
1.4.1. Estrutura física.....	7
1.4.2. Estrutura química	9
1.5. Processos de produção de carvões ativados	9
1.6. Precursores.....	10
1.7. Carbonização e ativação	11
1.7.1. Modos de ativação	13
1.7.2. Ativação física	13
1.7.3. Ativação química	15
1.8. Propriedades dos carvões ativados.....	17
1.9. Métodos de caracterização dos carvões ativados	20
1.9.1. Caracterização da estrutura porosa por adsorção.....	20
1.9.2. Caracterização estrutural por difração de raios X.....	22
1.10. Equilíbrio de adsorção.....	23
1.10.1. Isotérmicas de adsorção.....	24
1.10.2. Modelos para interpretação de isotérmicas	26
1.10.3. Caracterização da química de superfície de carvões ativados	29
1.10.4. Adsorção em fase líquida	31
1.10.5. Cinética de adsorção em fase líquida.....	32

1.11. Adsorvivos em fase líquida	35
1.11.1. Ácido Nicotínico	36
1.11.2. Diuron.....	37
2- PARTE EXPERIMENTAL.....	39
2. PARTE EXPERIMENTAL.....	40
2.1. Preparação dos carvões ativados.....	40
2.1.1. Ativação física com CO ₂	41
2.1.2. Ativação química	42
2.2. Caraterização dos carvões ativados.....	43
2.2.1. Caraterização textural.....	43
2.2.2. Determinação de densidade por picnometria de hélio	44
2.2.3. Caraterização da estrutura química	45
2.2.3.1. Espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier.....	45
2.2.3.2. Análise elementar	46
2.2.3.3. Ponto de carga zero	47
2.2.4. Caraterização estrutural por difração de raios x	48
2.2.5. Analise termogravimetrica	49
2.3 Adsorção em fase líquida	50
2.3.1. Métodos de quantificação.....	51
2.3.1.1. Determinação da concentração de diuron.....	51
2.3.1.2. Determinação da concentração de ácido nicotínico.....	51
2.3.2. Cinética de adsorção.....	52
2.3.3. Isotérmicas de adsorção.....	53
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	54
3.1 Análise termogravimétrica do precursor.....	54
3.2 Rendimento e velocidade de ativação	55
3.3.1. Densidade.....	57
3.3.2. Estrutura porosa	58
3.3.3. Química superficial.....	62
3.3.3.1. Análise elementar	62
3.3.3.2. Ponto carga zero	62
3.3.4. Análise por difração de raios x.....	68
3.4.1. Doseamento do herbicida Diuron	70
3.4.2. Doseamento do nutriente ácido nicotínico	70
3.4.3. Cinética de adsorção	72

3.4.4. Adsorção em fase líquida do herbicida Diuron.....	74
3.4.4.1. Adsorção em amostras ativadas fisicamente e carbonizado	74
3.4.4.2. Adsorção em amostras ativadas quimicamente.....	76
3.4.5. Adsorção em fase líquida do nutriente ácido Nicotínico	76
3.4.5.1. Adsorção em amostras ativadas fisicamente e carbonizado	76
4 . CONCLUSÕES	84
5 – Bibliografia	87
5. BIBLIOGRAFIA	88
6 – Anexos	95
ANEXO – A1. Representação gráfica da aplicação dos métodos de análise das isotérmicas de adsorção/desadsorção de nitrogénio a 77K.....	96
ANEXO – A2. Curvas de Calibração	106
ANEXO – A3. Espectros FTIR.....	108

Índice de Figuras

Figura 1. Corte longitudinal de um grão de café [1].....	2
Figura 2. Molécula da cafeína [5].....	5
Figura 3. Representação esquemática do carbono não grafitizado (a), e do carbono grafitizado (b) [11].	8
Figura 4. Esquema típico do processo de ativação	14
Figura 5. Esquema geral dos processos de ativação física e química [11].	17
Figura 6. Representação esquemática da microestrutura de um carvão ativado [25]..	18
Figura 7. Representação esquemática dos poros de um carvão ativado [25].....	19
Figura 8. Curva característica da adsorção física (I) e da adsorção química (II) [25].....	21
Figura 9. Classificação das Isotérmicas de adsorção [25].....	25
Figura 10. Molécula de ácido nicotínico [28].....	36
Figura 11. Molécula de diuron [36].	37
Figura 12. Forno tubular utilizado na preparação dos carvões ativados.....	40
Figura 13. Esquema de preparação de carvões ativados fisicamente.	42
Figura 14. Esquema de preparação de carvões ativados quimicamente.	43
Figura 15. Aparelho automatizado de análise volumétrica, Quadrasorb da Quantachrome Instruments e unidade de desgaseificação Master Prep.....	44
Figura 16. Picnómetro de hélio da Micromeritics, modelo Accupyc 1330.....	44
Figura 17. Prensa hidráulica e espectrómetro de infravermelho.	45
Figura 18. Analisador elementar Eurovector modelo EuroEA 3000.....	47
Figura 19. Difractómetro de raios X marca Bruker modelo AXS D8 Advance.....	49
Figura 20. Analisador Térmico Simultâneo (STA) da marca Perkin-Elmer, modelo STA 6000.....	50
Figura 21. Espectrofotómetro de ultravioleta-visível Perkin Elmer modelo LAMBDA 850.....	50
Figura 22. Análise termogravimétrica da cascarilha de café.....	54
Figura 23. Grau de queima em função de tempo de ativação.....	55
Figura 24. Isotérmicas de adsorção/desadsorção de nitrogénio a 77K para as amostras CARB,CAF-16, CAF-40, CAF-70.....	58
Figura 25. Isotérmicas de adsorção/desadsorção de nitrogénio a 77K para as amostras CA-H3PO4 e CA-NaOH.....	59
Figura 26. Espectros FTIR das amostras CARB,CAF-16, CAF-40, CAF-70.....	64
Figura 27. Espectros FTIR das amostras CA-H3PO4 e CA-KOH.....	66
Figura 28. Difratogramas de raios X das amostras produzidas.....	67
Figura 29. Curva de calibração da solução de Diuron.....	69
Figura 30. Curva de calibração da solução ácido nicotínico meio básico.....	70
Figura 31. Curva de calibração da solução ácido nicotínico em meio Ácido.....	71

Figura 32. Curva de calibração da solução ácido nicotínico em meio Neutro.....	71
Figura 33. Cinética de adsorção de diuron na amostra CAF-16.....	72
Figura 34. Cinética de adsorção de ácido nicotínico na amostra CAF-16.....	73
Figura 35. Gráfico de isotérmica de adsorção da solução Diuron dos carvões activadas fisicamente e carbonizado.....	74
Figura 36. Isotérmicas de adsorção da Diuron nos carvões activados quimicamente...	76
Figura 37. Isotérmicas de adsorção de ácido nicotínico nas amostras ativadas fisicamente e respetivo carbonizado, em meio ácido.....	78
Figura 38. Isotérmicas de adsorção de ácido nicotínico nas amostras ativadas fisicamente e respetivo carbonizado, em meio neutro.....	78
Figura 39. Isotérmica adsorção de ácido nicotínico nas amostras activadas quimicamente, em meio ácido.....	79
Figura 40. Isotérmicas de adsorção de ácido nicotínico nas amostras activadas quimicamente, em meio neutro.....	80

Índice de Tabelas

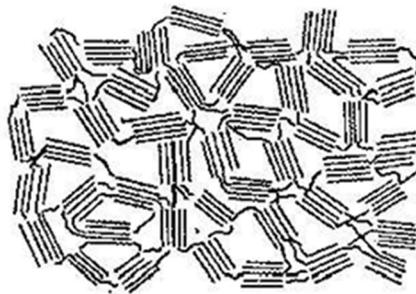
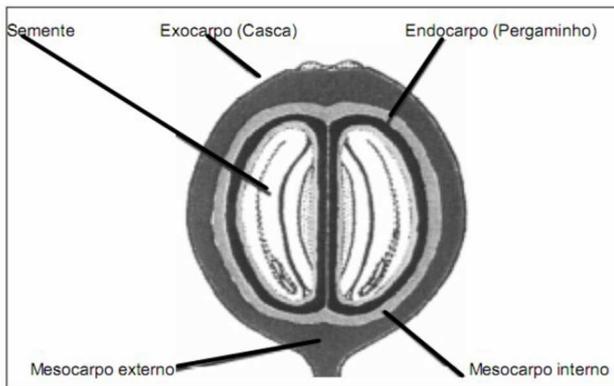
Tabela 1. Condições experimentais e valores de rendimento de carbonização e grau de queima para ativação física.	41
Tabela 2. Condições experimentais e valores de rendimento para ativação química..	43
Tabela 3. Método típico para análise elementar de carvões ativados	46
Tabela 4. As condições de rendimento e grau de queima dos carvões carbonização e ativação fisicamente.	55
Tabela 5. O grau de queima dos carvões produzidos quimicamente.	57
Tabela 6. Valores de densidade de hélio	58
Tabela 7. Caraterísticas texturais dos carvões ativados.....	60
Tabela 8. Análise elementar dos carvões produzidos	62
Tabela 9. Ponto carga zero.....	63
Tabela 10. Atribuição das bandas dos espectros FTIR.....	65
Tabela 11. Caraterização estrutural das amostras por difração de raios X	69

OBJETIVOS

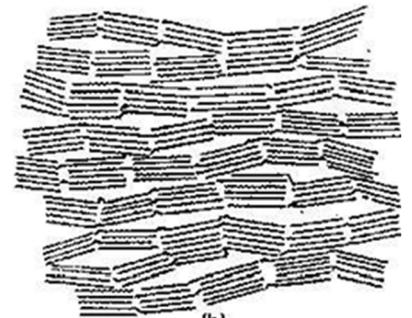
Os objetivos principais deste trabalho são:

1. Produzir carvões ativados utilizando a cascarilha de café como precursor pelos métodos de ativação física e química. No primeiro caso com recurso ao dióxido de carbono (CO_2) e no segundo com hidróxido de potássio (KOH) e também com ácido fosfórico (H_3PO_4), como agentes ativantes;
2. Caracterizar estrutural e quimicamente os adsorventes preparados;
3. Avaliar a capacidade dos carvões produzidos na remoção de espécies químicas específicas (ácido nicotínico e diuron).

1- INTRODUÇÃO



(a)



(b)

1. INTRODUÇÃO

1.1. Estrutura do fruto do cafeeiro

O fruto do cafeeiro apresenta três constituintes principais, o exocarpo, mesocarpo e o endocarpo, este último conhecido como pergaminho, que envolve a semente. O mesocarpo externo, denominada polpa, constitui aproximadamente 29% do peso seco do fruto inteiro, sendo composto por 76% de água, 10% de proteína, 8% de cinzas, 4% de extrato livre de nitrogênio e 2% de fibras. Nestes, estão incluídos os taninos, substâncias pécticas, açúcares redutores e não redutores, cafeína, ácido clorogénico e ácido cafeico, celulose, hemicelulose, lignina, aminoácidos, e alguns minerais como potássio, cálcio, ferro, sódio, magnésio e outros [1]. Este fruto apresenta uma espécie de hidrogel, composto pela mucilagem, situada na parte no mesocarpo interno, que adere ao pergaminho do grão. Este sistema é quimicamente composto por água, substâncias pécticas, açúcares redutores e ácidos orgânicos [1]. Na figura seguinte, apresenta-se um grão de café cortado longitudinalmente.

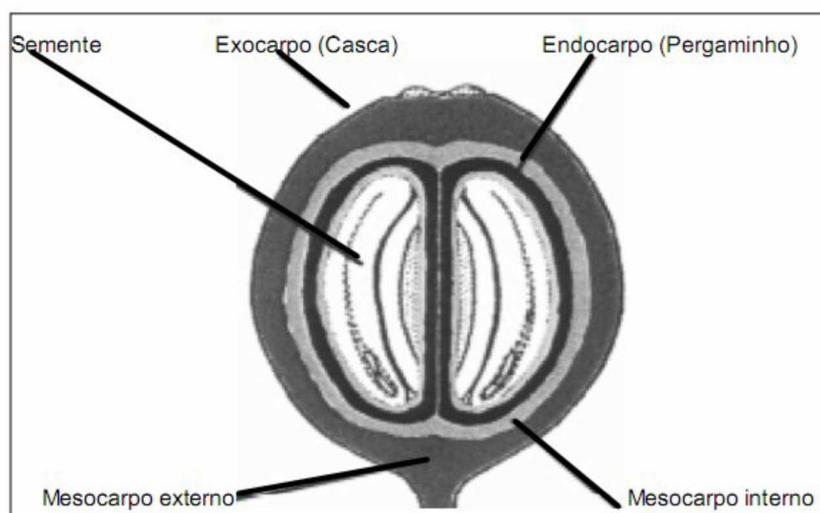


Figura 1. Corte longitudinal de um grão de café [1].

No caso deste trabalho, os desperdícios deste material lenhocelulósico, foram os resíduos de casca de café produzido pela empresa de café Português, Nova Delta-Comércio e Indústria de Cafés, SA, que são normalmente queimados. A composição destes materiais lenhocelulósicos torna-os num potencial precursor para ser convertido num carvão ativado de baixo preço. Além disso, a produção de carvão ativado é também uma alternativa à queima, evitando-se a libertação de dióxido de carbono para a atmosfera, uma das causas do aquecimento global. Mais, é urgente minimizar a produção de resíduos industriais, contribuindo assim, para diminuir a pressão sobre o planeta e aumentar a sua possibilidade de autorregeneração [1, 2].

1.2. Principais variedades de café e a cafeína

O café pertence à família *Rubiácea* e ao género *Coffea*. De entre as diversas espécies de café existentes, as principais do ponto de vista agroeconómico, são o café arábico e o café robusto.

1.2.1. Café arábico

O café da espécie arábico caracteriza-se por um sabor suave, aromático, sendo bebido normalmente puro sem nenhum “blend”. É a espécie mais complexa, com 44 cromossomas, e só pode fazer cruzar-se com outras plantas da mesma espécie. Este cafezeiro é uma planta muito delicada, que se desenvolve em altas altitudes, com ocorrência entre os trópicos [1]. É cultivado em regiões com altitude acima de 800m e é originário do Oriente, apresentando

grãos de coloração esverdeada. Esta espécie produz cafés de melhor qualidade, com aromas mais finos e requintados e sabores mais intensos.

1.2.2. Café robusto

O café da espécie robusto é originário de África. Possui 22 cromossomos, é uma planta com maior resistência a pragas e a fatores climáticos, apresenta raiz mais profunda e árvores mais vigorosas. Tem um sabor mais adstringente e amargo, não origina um café com a mesma qualidade da arábica.

Esta variedade é mais resiliente e pode ser cultivada a baixa altitude, mesmo ao nível do mar. Não apresenta sabores variados e refinados como a arábica, tendo por isso um “sabor típico e único”. A sua acidez é menor e, por ter mais sólidos solúveis, é utilizado intensamente nos cafés solúveis. O teor de cafeína é maior do que na espécie arábica [3].

1.2.3. Cafeína

A cafeína é um alcaloide, figura 2. Entre os vários tipos de alcaloides existentes na natureza, encontram-se as metixantinas. São conhecidas 3 metixantinas particularmente importantes, a 1,3,7-trimetilxantina (cafeína), a 1,3-dimetilxantina (teofilina) e a 3,7-dimetilxantina (teobromina), sendo todas derivadas da purina (o grupo xantina é a 2,6-dioxipurina).

Os teores de metixantina contida nos grãos de café, no caso da bebida, são influenciados pelo tipo e também pelo processo utilizado na sua preparação. O café robusto apresenta quase o dobro de cafeína da variedade arábica.

Durante a torrefação é perdida uma pequena quantidade de cafeína. No café torrado a percentagem de cafeína determinada sobre a matéria seca aumenta até 10%, resultado da perda de água e pela degradação de outros componentes da matéria seca. Já o café solúvel ou instantâneo contém menos cafeína que o torrado e o moído [4].

A cafeína é proveniente da polpa, é inodora e possui um sabor amargo bastante característico contribuindo com uma nota de amargor, importante para o aroma e sabor da bebida do café. Quando isolada é considerada uma droga, sendo o estimulante mais usado mundialmente em vários medicamentos, fármacos e bebidas energéticas. Embora não possua valor nutricional, tem sido considerada um ergogénico natural, estando presente em inúmeros alimentos, tanto naturais como sintetizados, que são consumidos normalmente, como café, chá, chocolate, cacau, alguns refrigerantes e bebidas energéticas [5]. A cafeína atua antagonizando os efeitos da adenosina, uma substância química do cérebro (neurotransmissor) que causa o sono, e melhora o fluxo sanguíneo (aumentando a microcirculação). Na figura seguinte, é apresentada a molécula da cafeína.

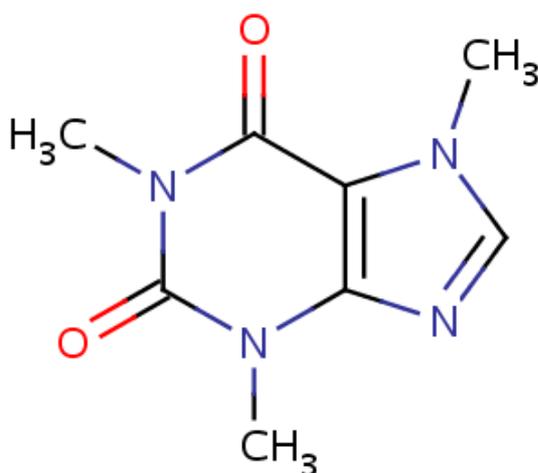


Figura 2. Molécula da cafeína [5].

1.3. Carvões ativados

Atualmente existem disponíveis diversos tipos de materiais de carbono, com diferentes estruturas, propriedades e formas físicas, os quais têm um conjunto variado de aplicações tais como adsorventes industriais, catalisadores e suportes de catalisadores, materiais estruturais e aplicações na área da electroquímica. Nas aplicações no domínio da adsorção e catálise, os carvões ativados estão entre os materiais porosos mais usados, entre eles as fibras e tecidos de carbono ativados e os negros de fumo.

Os carvões ativados (CA) são sólidos amorfos, embora com domínios microcristalinos, compostos na sua maioria por carbono, que possuem propriedades de adsorção únicas devido à sua elevada área superficial e volume poroso. Para além de carbono, possuem heteroátomos como oxigénio, hidrogénio, nitrogénio e enxofre, que já podem estar presentes na matéria-prima ou são introduzidos no processo de preparação ou ainda durante uma etapa de pós tratamento. Estes átomos surgem ligados à superfície do carvão ativado, frequentemente, na forma de complexos superficiais ou grupos funcionais, que podem fornecer ao carvão propriedades básicas ou ácidas. Estes materiais são preparados a partir de materiais ricos em carbono por carbonização sob atmosfera inerte seguida de ativação (normalmente sob tratamento térmico com um agente oxidante) ou por carbonização e ativação simultâneas com um composto desidratante. A escolha de variáveis de preparação adequadas permite obter materiais com distribuição do tamanho de poro e química superficial ajustada aos requisitos de uma dada aplicação, tanto em fase líquida como gasosa [6].

Os carvões ativados são materiais de grande importância pelas vastas e relevantes aplicações que encontram em inúmeros campos de atividade, tais como adsorventes de poluentes, separação e purificação de gases, suportes para catalisadores, elétrodos de condensadores de dupla camada, tratamento de água, recuperação de solventes, filtros de proteção, entre outros [7].

Tem sido relatado que a área superficial e a distribuição de tamanho de poro é determinante para a adsorção dos poluentes orgânicos [8]. Além disso, as propriedades de adsorção dos CA dependem fortemente do processo de ativação e da natureza da matéria-prima [9]. Um desafio que ainda persiste é a capacidade para sintetizar CA com elevada área superficial a preços competitivos e com processos amigos do ambiente.

As esferas de carbono ativado tem recebido recentemente atenção devido a algumas propriedades únicas, incluindo superfície lisa, boa fluidez, baixo teor de cinzas, resistência à corrosão e alta resistência mecânica [10].

1.4. Estrutura física e química de carvões

1.4.1. Estrutura física

Regra geral, podemos ter estruturas de carbono não grafitizados e grafitizados (Figura 3). No segundo caso as estruturas não podem ser transformadas em carvões ativados, mas através de tratamento a temperaturas e pressões altas podemos obter uma estrutura semelhante à grafite. A maioria dos carvões não grafitizáveis são produzidas a partir de madeira e cascas de

café ou frutos, permanecendo a sua estrutura macromolecular inalterável durante o processo de aquecimento por perda de pequenas moleculares, por degradação e desenvolvimento de ligações cruzadas evitando assim a fusão [11].

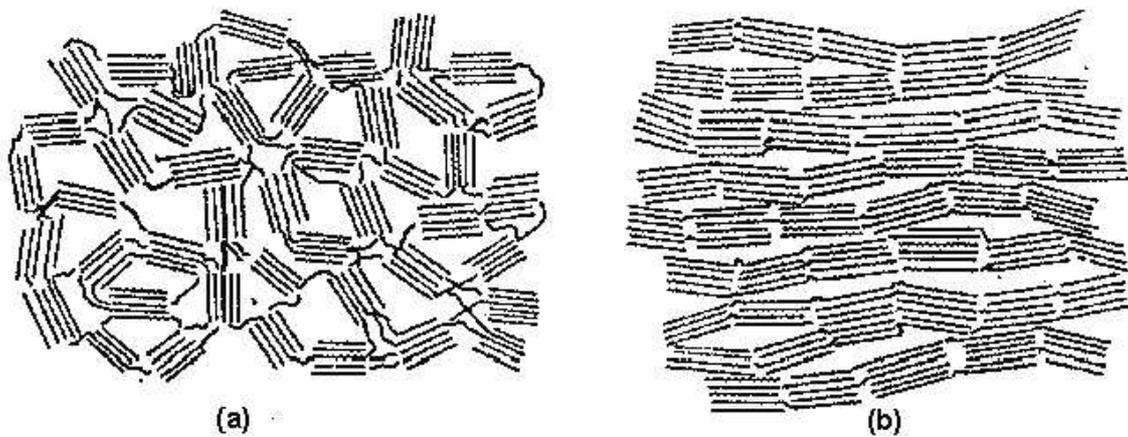


Figura 3. Representação esquemática do carbono não grafitizado (a), e do carbono grafitizado (b) [11].

Os materiais grafitizados apresentam ligações cruzadas fracas e, por isso, as microcristalites sofrem maior alinhamento, tornando-se mais compactos, com menor porosidade e baixa dureza. Também apresentam maior anisotropia de certas características físicas, como condutividade térmica e elétrica, conforme a medida seja feita na direção dos planos ou perpendicular a eles [12].

1.4.2. Estrutura química

As características químicas dos carvões ativados influenciam significativamente as suas propriedades adsorptivas, catalíticas, ácido-base, eletroquímicas entre outras e relacionada com a presença de outros átomos (heteroátomos) ligados aos átomos de carbono da estrutura do carvão [8]. Os principais heteroátomos que podem estar incorporados na matriz são: oxigénio, nitrogénio, fósforo, hidrogénio, cloro ou enxofre. Eles aparecem como grupos funcionais orgânicos, tais como: ácidos carboxílicos, lactonas, fenóis, carbonilos, aldeídos, éteres, aminas, nitro-compostos, fosfatos. O oxigénio é o heteroátomo mais importante e a presença de grupos funcionais com oxigénio na superfície do carvão confere características ácido-base ao adsorvente [14].

1.5. Processos de produção de carvões ativados

As propriedades finais do carvão ativado dependem do precursor e do processo de produção usado, sendo que o processo de ativação contribui para a obtenção de uma determinada distribuição de tamanho de poros, mediante a remoção dos átomos de carbono das zonas mais reativas, aumentando o tamanho e a quantidade de poros. A remoção de átomos de carbono durante o processo de ativação não é uniforme devido à heterogeneidade do carvão. Na maioria dos casos, os carvões ativados são preparados através da carbonização dos precursores tratando a superfície com gases oxidantes (ativação física), ou por carbonização/ativação de materiais precursores misturados com produtos

químicos desidratantes, em condições adequadas para desenvolver porosidade [11, 15].

Os métodos de produção de carvões ativados por ativação física envolvem geralmente duas etapas, a pirólise de materiais de carbono em atmosfera inerte, e a ativação dos produtos depois do processo de carbonização. Na carbonização, há a preparação do material precursor mediante a remoção de componentes voláteis, ou seja, dos elementos que não pertencem ao arranjo da estrutura de carbono, obtendo-se uma massa de carbono fixa.

1.6. Precursores

As características dos carvões ativados, área superficial, porosidade e grupos superficiais, entre outras, estão muito dependentes da natureza e composição do material precursor utilizado. A escolha do precursor depende de dois fatores principais, que são a disponibilidade e o custo.

Os materiais utilizados como precursores na produção carvões ativados são fundamentalmente carvões minerais-turfa, carvão betuminoso, e derivados de biomassa. Estes últimos são obtidos de subprodutos da atividade agroindustrial [16], tais como: resíduos de madeira, cascas de nozes, cascas de amêndoa, cascas de arroz, cascas de avelã, cascas de coco, caroços de fruta [17, 18], caroços de azeitona [17, 19] e resíduos de café. Este tipo de material tem um elevado teor de carbono fixo e baixo teor de componentes inorgânicos, sendo estes precursores adequados para a produção de carvão ativado [1, 13].

Uma escolha mais criteriosa do precursor deve basear-se nos seguintes critérios:

1. Baixo conteúdo de matéria inorgânica;
2. Facilidade de ativação;
3. Alta razão carbono fixo/cinza;
4. Disponibilidade e baixo custo;
5. Não degradação durante o armazenamento.

1.7. Carbonização e ativação

A carbonização consiste no tratamento térmico (pirólise), do precursor em atmosfera inerte, a temperaturas no intervalo de 600°C e 1000°C. Nesta etapa removem-se componentes voláteis e moléculas leves (CO, H₂, CO₂, CH₄), obtendo-se uma massa de carbono fixo com uma estrutura porosa primária.

A carbonização remove heteroátomos tais como o hidrogénio e o oxigénio, enriquecendo o material em carbono, criando uma estrutura porosa pouco desenvolvida. Os átomos de carbono residuais são então agrupados em camadas aromáticas lisas conhecidas como cristalites gráficas elementares. A disposição dessas estruturas é irregular, deixando interstícios livres entre elas. Nesses espaços, antes preenchidos ou bloqueados com carbono desorganizado, formam-se agora poros muito finos e fechados, dando ao produto carbonizado, geralmente, uma pequena capacidade de adsorção [20]. Os parâmetros que determinam a qualidade e o rendimento do produto carbonizado são: a velocidade de aquecimento, a temperatura final, o fluxo de gás de arraste e a natureza da matéria-prima.

Após a pirólise (carbonização) procede-se à ativação. Este procedimento consiste em submeter o material carbonizado a reações secundárias, visando o aumento da área superficial, mediante o desenvolvimento acentuado da porosidade. Pretende-se no processo de ativação otimizar as condições experimentais (temperatura, velocidade de aquecimento, tempo de contacto com o agente ativante) de modo a obter um adsorvente com propriedades texturais e químicas adequadas para uma aplicação específica [11, 21].

O carvão obtido por carbonização de materiais celulósicos é um carvão essencialmente microporoso, mas esta microporosidade pode ficar ocupada ou parcialmente bloqueada com o alcatrão ou outros produtos resultantes da decomposição. Neste caso, para aumentar o volume destes microporos, a gaseificação torna-se necessária, o que ocorre usualmente por reação com vapor de água ou dióxido de carbono entre 700°C até 900°C, em que as moléculas de gás penetram no interior do carvão e removem os átomos de carbono [15, 21].

O rendimento é um parâmetro a ter em conta, dada a sua elevada importância aquando da implementação de um processo a nível industrial, pois dá uma ideia da viabilidade do processo. No caso dos carvões ativados de casca de café, o rendimento de preparação varia consoante o tipo de ativação a que o material é sujeito constatando-se que, de modo geral, os rendimentos são baixos. Durante a preparação de carvões ativados por ativação química, existe uma etapa de lavagem, etapa na qual é experimentalmente muito difícil não se perder uma certa quantidade de material, nomeadamente a correspondente às partículas mais pequenas, cuja sedimentação é mais difícil, e que portanto leva ainda a valores de rendimento menores.

Neste caso, os rendimentos são calculados tendo em conta a quantidade de matéria-prima seca que foi usada na impregnação e a quantidade de carvão obtido após a lavagem e secagem da amostra. Foram impregnadas (MI) g de cascarilha de café e depois de carbonizadas obtidas (MF) g de carvão seco, sendo o rendimento:

$$R(\%) = \frac{MF}{MI} \times 100\% \quad (1.1)$$

Onde:

R = Rendimento do processo

MF = Massa final do carvão

MI = Massa inicial do precursor

1.7.1. Modos de ativação

Existem dois processos de ativação: a ativação física e a ativação química.

1.7.2. Ativação física

A ativação física ou ativação térmica efetua-se normalmente em duas etapas. Uma primeira, carbonização numa atmosfera inerte (nitrogénio), seguindo-se a ativação com um gás oxidante (dióxido de carbono ou vapor de água) numa gama de temperaturas entre 700 e os 900°C, como ilustrado na figura 4.

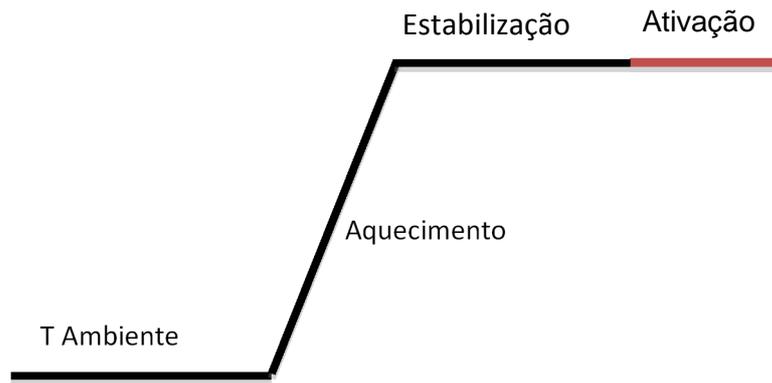


Figura 4. Esquema típico do processo de ativação.

A ativação tem como objetivo o desenvolvimento de porosidade e da área superficial, e uma diminuição de massa que se traduz na variação do grau de ativação ou taxa de ativação que é correntemente designado por grau de queima, GQ:

$$GQ = \frac{m_{Expectavel} - m_{Ativado}}{m_{Expectavel}} \times 100\% \quad (1.2)$$

Onde:

$m_{Expectavel}$ – massa expectável com base no rendimento, do carbonizado previamente calculado

$m_{Ativado}$ – massa da amostra ativada

O que acontece durante o processo de ativação traduz-se numa reação entre o gás e os átomos de carbono mais reativos. A perda seletiva de carbono, ver as equações 1.3 – 1.5, produz o surgimento e/ou o alargamento da porosidade, para que os microporos de material carbonizado e também o volume dos poros aumente quanto mais se prolongue o tempo de ativação [11].



1.7.3. Ativação química

A ativação química implica a impregnação do material precursor com um agente desidratante. Regra geral, os mais usados são: ácido fosfórico, cloreto de zinco e hidróxido de potássio, entre outros [11, 15, 22, 23]. Seguidamente o material impregnado sofre uma pirólise/ativação a temperaturas entre 400 e 900°C e posteriormente procede-se a uma lavagem exaustiva para retirar o excesso de agente ativante ou sub produtos da reação [15, 24].

O rendimento do processo é relativamente elevado, isto é, pode exceder o do método de ativação física, até 30% em massa. Outras vantagens da ativação química são a simplicidade, uma vez que não é necessária a carbonização prévia da matéria-prima, o uso de temperaturas de ativação mais baixas e o bom desenvolvimento da estrutura porosa [15].

A principal diferença entre os dois processos é que, durante a ativação física, as etapas de carbonização e ativação são independentes. Na ativação química essas etapas não podem ser separadas, sendo que o agente químico age durante a própria carbonização do precursor.

A ativação química pode ainda ser feita por via seca ou húmida, respetivamente, por mistura física ou impregnação. No primeiro caso, procede-se à mistura do precursor com o agente químico no estado sólido diretamente

no forno, enquanto no segundo caso, a matéria-prima é impregnada numa solução do agente ativante e depois de pré-seca sofre tratamento térmico. O processo de impregnação consiste em dissolver a massa desejada de agente ativante na quantidade de água mínima necessária de forma a permitir uma boa homogeneização e garantir o contacto da solução com toda a matéria-prima. Os agentes ativantes utilizados com este precursor são normalmente o hidróxido de potássio e ácido fosfórico.

Na produção de carvões ativados a partir de cascarilha do café surgem principalmente dois métodos descritos na bibliografia. A ativação física com carbonização sob uma atmosfera inerte de nitrogénio (N_2), temperatura de 700 ou 800°C, e ativação com dióxido de carbono [12]. A ativação química implica o tratamento do material de partida com hidróxido de potássio a temperatura máxima de 700°C durante 120 minutos, seguindo-se uma lavagem exaustiva, para retirar o agente ativante ou outros produtos da reação, até o pH da água de lavagem igualar o da água destilada.

Na figura 5 apresenta-se um esquema genérico que permite a diferenciação entre os dois processos de preparação dos carvões ativados.



Figura 5. Esquema geral dos processos de ativação física e química [11].

1.8. Propriedades dos carvões ativados

Os carvões ativados consistem numa estrutura física em várias camadas aromáticas distorcidas, ou seja, entre as camadas existem intervalos de dimensão molecular variável, constituindo os microporos, na Figura 6. Esta estrutura é basicamente constituída por uma base gráfica em que as bandas podem acomodar os elementos químicos tais como oxigénio, nitrogénio, hidrogénio, entre outras. Normalmente, na pirólise da matéria-prima, os heteroátomos (oxigénio, nitrogénio e hidrogénio) são removidos como produtos voláteis, e os restantes átomos de carbono são agrupados em pilhas de folhas aromáticas planas cruzadas de uma maneira aleatória. O arranjo irregular destas folhas deixa interstícios entre elas, que podem ser bloqueados com produtos da pirólise, que produzem átomos de carbono desorganizados. Durante o tratamento térmico, estes carbonos desorganizados são os primeiros a reagir, desimpedindo a porosidade incipiente do carvão. Em seguida, os átomos de carbono das folhas aromáticas começam a reagir, desenvolvendo a porosidade, que por sua vez está dependente da extensão da ativação [25].



Figura 6. Representação esquemática da microestrutura de um carvão ativado [25].

A classificação dos diferentes tipos de poros segue as regras da IUPAC, sobre o tamanho e forma dos mesmos. Estes podem ser agrupados como se segue:

- a. Microporos: A largura entre as paredes do poro não ultrapassa os 2nm. São preenchidos a pressões relativas baixas em consequência da sobreposição dos potenciais de adsorção de paredes opostas. Constituem a parte principal da área interna dos carvões ativados contribuindo maioritariamente para a capacidade de adsorção dos mesmos. Os microporos dividem-se ainda em ultramicroporos e supermicroporos com dimensões $<0,7\text{nm}$ e no intervalo 0,7 a 2nm respetivamente [29];
- b. Mesoporos: são também conhecidos como poros de transição que possuem uma largura entre 2 e 50nm. O mecanismo de adsorção é diferente do observado nos microporos, neste caso o adsorvato condensa por capilaridade;
- c. Macroporos: a sua largura é superior a 50nm. Estes atuam como transportadores do adsorvato até poros mais pequenos situados no interior

do carvão. Apresentam uma área superficial reduzida, não podem ser preenchidos por condensação capilar mas podem influenciar a cinética do processo de adsorção.

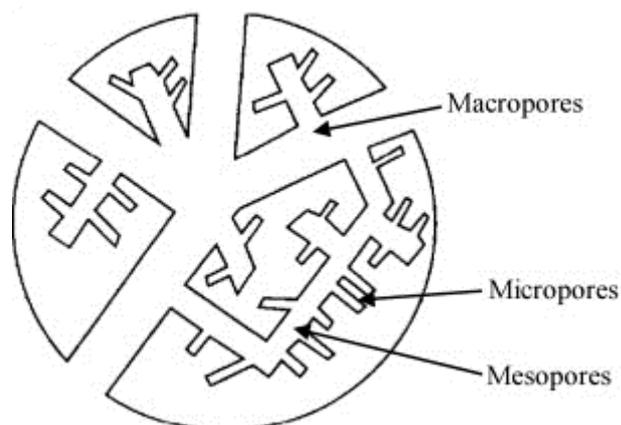


Figura 7. Representação esquemática dos poros de um carvão ativado [25].

Os meso e macroporos têm um papel importante no processo de adsorção, uma vez que funcionam como uma passagem para os micróporos que se encontram normalmente no interior das partículas de carvão ativado. Deste modo, um material essencialmente microporoso pode ser útil tanto para a adsorção de gases ou vapores, e na separação de adsortivos com diferentes dimensões. A adsorção de solutos a partir de uma solução aquosa requer a presença de meso e macroporos, além dos microporos. Na realidade, cada aplicação necessita de uma distribuição particular de tamanho de poros, que pode ser alcançada pelo controlo dos parâmetros de ativação e escolha do precursor.

1.9. Métodos de caracterização dos carvões ativados

O objetivo da utilização das diferentes técnicas e métodos de caracterização nos carvões ativados visa determinar as características texturais e químicas do adsorvente. Na caracterização textural determina-se a área superficial, o volume poroso e a distribuição de tamanho de poros. No domínio das propriedades químicas determina-se a composição química da superfície, identificando e quantificando os grupos de superfície, a composição elemental, entre outros [26].

São conhecidos inúmeros métodos e técnicas para o estudo da estrutura porosa de adsorventes sólidos. No caso dos carvões ativados, um dos métodos indicados para a caracterização da porosidade é a adsorção de nitrogénio líquido a -196°C e dióxido de carbono a 0°C . A caracterização da estrutura química do carvão pode ser feita através de análise térmica, análise elemental, e pela determinação do ponto de carga zero (pHpzc), entre outros métodos [26].

1.9.1. Caracterização da estrutura porosa por adsorção

Segundo a IUPAC a adsorção consiste no enriquecimento em um ou mais componentes de uma fase numa camada interfacial [25, 27].

Do ponto de vista termodinâmico, a adsorção é um processo espontâneo logo há uma diminuição da energia livre superficial do sistema, $\Delta G < 0$. Mas, $\Delta S < 0$, pois as moléculas do adsorvato só podem deslocar-se sobre a superfície. Logo, como $\Delta G < 0$, $\Delta S < 0$ e $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, então $\Delta H < 0$, isto é, a adsorção é

um processo exotérmico. Como consequência, a quantidade de gás adsorvido no equilíbrio diminui com o aumento da temperatura, sendo a adsorção muito pequena para temperaturas superiores à temperatura crítica.

Se o processo envolve apenas forças de van der Waals, sem alteração química das moléculas adsorvidas (o calor de adsorção é pequeno e da mesma ordem de grandeza do calor de condensação) estamos por isso na presença de adsorção física (também designada por fisioadsorção). Por outro lado, na adsorção química estabelecem-se ligações químicas com centros ativos da superfície, conduzindo à formação de um composto químico de superfície ou complexo de adsorção (quimioadsorção). Neste caso, o calor de adsorção é da mesma ordem de grandeza do calor de reação. No primeiro tipo podem formar-se camadas moleculares sobrepostas (adsorção em multicamadas), enquanto no segundo caso, forma-se uma única camada molecular adsorvida (denominada de monocamada). Na figura 8, mostra-se o perfil típico de duas isotérmicas correspondentes à adsorção física e química [25].

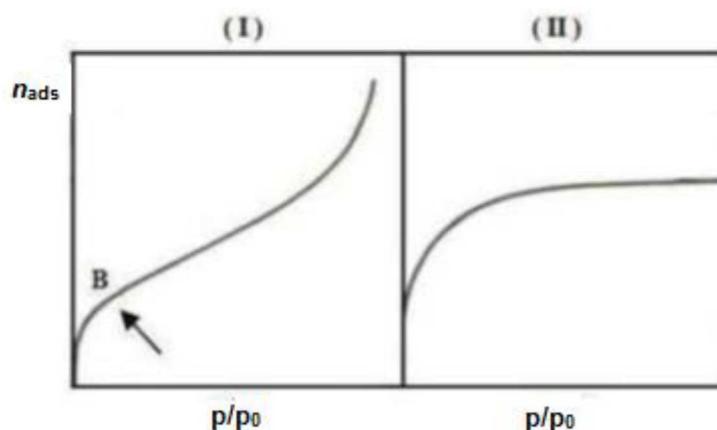


Figura 8. Curva característica da adsorção física (I) e da adsorção química (II) [25].

1.9.2. Caraterização estrutural por difração de raios X

A difração de raios X é uma técnica utilizada na análise da estrutura física dos materiais. As amostras são caraterizadas, sendo antes reduzidas a pó, que dispostos no porta amostra é submetido à radiação de raios X.

Nestes materiais de carbono surgem domínios, que se caraterizam por uma certa ordem local, cujas dimensões podem ser calculadas com base na aplicação das equações de Warren aos planos (002) e (10l) [28, 29]. À semelhança com as microcristalites temos a altura (L_c) e a largura (L_a):

$$L_c = \frac{0.90\lambda}{\beta_L \cos\theta_{002}} \qquad L_a = \frac{1.84\lambda}{\beta_L \cos\theta_{10l}} \qquad (1.6)/(1.7)$$

Nestas equações, β_L corresponde à largura da banda a meia altura (corrigida do alargamento instrumental), λ ao comprimento de onda dos raios X e θ ao angulo de Bragg entre o feixe e o respectivo plano.

Na base das expressões anteriores está a equação de Debye-Scherrer [28,29]:

$$L_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta_L \cos\theta_{hkl}} \qquad (1.8)$$

L_{hkl} representa o tamanho médio dos domínios cristalinos, k o parâmetro de Scherrer ou seja o parâmetro de forma (relacionado com a forma dos cristais) e β_L largura da banda em função do tamanho dos cristais.

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

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2\text{sen}(\theta_{002})} \quad (1.9)$$

Estes valores são estimativos, pois neste tipo de materiais, as folhas aromáticas apresentam alguma desordem, resultado da sua estrutura heterogénea e imperfeita [28, 29]. É ainda possível estimar o número de folhas aromáticas:

$$N_P = \frac{L_c}{d_{002}} + 1 \quad (1.10)$$

1.10. Equilíbrio de adsorção

Numa primeira fase dos ensaios de adsorção é necessário definir o “ponto de equilíbrio”, e conseqüentemente, ter uma descrição quantitativa do equilíbrio de adsorção implica relacionar a quantidade de substância adsorvida no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente (n_{ads} , molg^{-1}), isto é, a função $n_{ads} = f(p,T)$. Os valores experimentais podem ser obtidos [30]:

- a. a temperatura constante, obtém-se uma isotérmica de adsorção, $n_{ads} = f(p)$ (ou, quando a temperatura é inferior à temperatura crítica, $n_{ads} = f(p/p^0)$ em que p^0 é a pressão de saturação;
- b. a pressão constante, obtém-se uma isobárica de adsorção;

1.10.1. Isotérmicas de adsorção

Nas isotérmicas de adsorção em fase gasosa as quantidades adsorvidas são estimadas medindo a pressão de equilíbrio à pressão constante, ou seja, a pressão varia entre zero e a pressão de saturação da fase adsorvida à temperatura de adsorção, p^0 , isto é, a pressão à qual o vapor passa para o estado líquido independentemente da presença do adsorvente. As isotérmicas em fase líquida são representadas por curvas de concentração do soluto na fase sólida em função de concentração na fase fluida a uma determinada temperatura.

Para atingir a isotérmica de adsorção, quando a pressão correspondente à pressão de saturação, em poros de um dado tamanho, há condensação e esses poros ficam saturados. À medida que aumenta a pressão, os poros maiores vão ficando saturados por condensação do adsorvato.

Tendo por base as definições da IUPAC, as isotérmicas de adsorção gás-sólido podem ser classificadas em seis tipos [25, 30]. Cada tipo de isotérmica está associado a um determinado mecanismo, pelo que através da análise da configuração das curvas experimentais podem tirar-se algumas conclusões sobre a textura porosa do material. Portanto, a isotérmica experimental pode ser utilizada para escolher entre diferentes carvões o mais apropriado para uma

aplicação específica. A classificação das isotérmicas de adsorção está ilustrada na figura seguinte.

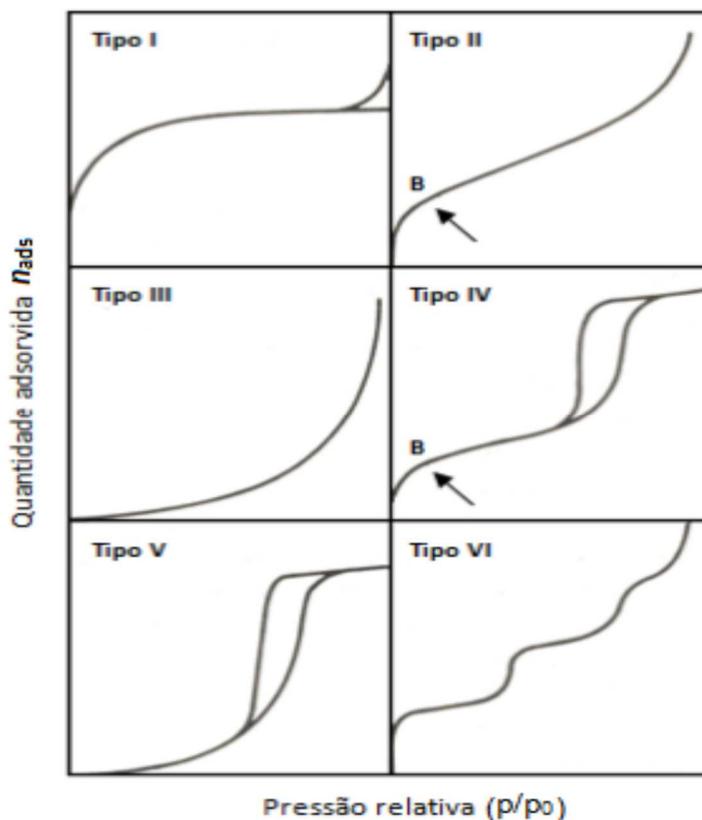


Figura 9. Classificação das isotérmicas de adsorção [25].

As isotérmicas do tipo I são típicas da adsorção em microporos. Caracterizam-se pela existência de um patamar, que se começa a definir a partir de pressões relativas baixas. Este mecanismo de adsorção em microporos é característico de sólidos essencialmente microporosos e com áreas externas desprezáveis.

As isotérmicas do tipo II e III são características da adsorção em multicamada, ou seja, estão relacionadas com adsorção em sistemas não porosos. Neste caso, a adsorção ocorre na superfície externa das partículas do

material, em sólidos macroporosos, a condensação capilar ocorre a pressões relativas muito próximas da unidade, não sendo detetável experimentalmente.

As isotérmicas do tipo IV e V, apresentam como característica a pressões relativas altas, um patamar e por vezes um ciclo de histerese, que reflete o enchimento de todos os poros com o adsorvido no estado líquido (condensação capilar). O volume dos poros pode ser estimado pela regra de Gurvitsch, convertendo a quantidade máxima adsorvida, correspondente ao patamar, em volume líquido [25, 30].

1.10.2. Modelos para interpretação de isotérmicas

➤ **Isotérmica Modelo de BET**

A partir de 1938, a aplicação da equação de Brunauer, Emmett e Teller, passou a ser o comum na análise das isotérmicas de adsorção dos carvões ativados, permitindo a determinação da área superficial específica. Propõe uma teoria para o fenómeno de adsorção assumindo o mesmo mecanismo de adsorção da teoria de Langmuir e introduzindo algumas hipóteses, admitindo nomeadamente, a possibilidade de que uma camada tenha a capacidade de produzir sítios de adsorção gerando a deposição de uma camada sobre as outras. As hipóteses básicas deste modelo são:

- Homogeneidade da superfície do sólido. O modelo não considera possíveis distorções no potencial da superfície gerado por impurezas e defeitos, ou seja adsorção ocorre em várias camadas independentes e imoveis [37];

- Não considera interações horizontais entre uma molécula e as moléculas vizinhas, na mesma camada;
- Todas as camadas, exceto a primeira, são tratadas de modo equivalente. O modelo não prevê um mecanismo de declínio do potencial atrativo gerado na superfície;
- A entalpia (*calor*) de adsorção é igual à entalpia (*calor*) de condensação.

A equação de BET é expressa pela equação:

$$\frac{p/p^0}{n^a (1-p/p^0)} = \frac{1}{C n_m^a} + \frac{C-1}{C n_m^a} * p/p^0 \quad (1.11)$$

Na equação anterior:

n^a - Quantidade adsorvida por grama de sólido a uma certa pressão de equilíbrio;

n_m^a - Capacidade da monocamada do adsorvido à temperatura de trabalho;

p - Pressão;

p^0 - Pressão de saturação do gás;

C – Constante de BET

Na sua forma mais básica, a constante C_{BET} é descrita pela expressão:

$$C_{BET} = \frac{Q_1 - Q_L}{e^{RL}} \quad (1.12)$$

Onde:

Q_1 - Calor de adsorção da primeira camada;

Q_L - Calor de liquefação do gás ;

A quantidade adsorvida na monocamada, n_m^a , é dada por:

$$n_m^a = \frac{1}{m+b} \quad (1.13)$$

Onde m e b são parâmetros da linearização da equação de BET.

Para determinar o valor da área específica, A_{BET} , utiliza-se a seguinte equação:

$$A_{BET} = n_m^a \sigma L \quad (1.14)$$

L - constante de Avogado, $6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; σ - área de uma molécula de nitrogénio numa monocamada adsorvida a -196°C , $1,62 \times 10^{-19} \text{ m}^2$.

No caso dos carvões ativados, a equação de BET só é, em geral, válida para valores de p/p° entre 0,05 e 0,15 [31].

➤ Equação de Dubinin-Radushkevich

A equação de Dubinin-Radushkevich (DR) baseia-se em parte na teoria do potencial de Polany e admite que o processo de adsorção envolve o preenchimento do volume microporoso e não a formação de diversas camadas nas paredes dos poros. O volume microporoso total da amostra é calculado através da equação de DR na forma linearizada, como mostra a equação [32]:

$$\log V = \log V - \log D^2 \left(\frac{p}{p^\circ} \right) \quad (1.15)$$

Onde: $D = 0,434B \left(\frac{T}{\beta}\right)$, $B = 5,304\left(\frac{R}{E_0}\right)^2$, V é o volume ocupado pela fase adsorvida, B uma constante independente da temperatura e característica da estrutura porosa do adsorvente, T a temperatura a que o processo de adsorção ocorre, β corresponde a uma constante designada por “coeficiente de afinidade” e por fim p e p^0 correspondem respetivamente à pressão de equilíbrio e à pressão de saturação. Apenas na gama de valores baixos de pressões relativas origina uma representação linear, observando-se desvios à linearidade em sólidos não exclusivamente microporosos, que se tornam evidentes com o aumento da pressão relativa. Uma explicação para este tipo de desvios está na condensação capilar nos mesoporos. Mas no caso de existirem dois tipos de microporos no adsorvente, com diferentes dimensões, o mesmo tipo de desvios é observado [33].

1.10.3. Caraterização da química de superfície de carvões ativados

É demais conhecida a influência que a química de superfície dos carvões tem na adsorção em fase gasosa ou solução, com inúmeras publicações em torno do assunto. O oxigénio é um dos heteroátomos que mais influência o desempenho e conseqüentemente as aplicações destes adsorventes, em resultado da diversidade de grupos superficiais, que podem igualmente conter hidrogénio. Estes grupos superficiais têm a sua origem no material precursor, no processo de ativação ou são introduzidos depois da preparação por um tratamento posterior, pois o carvão tem uma grande tendência para adsorver quimicamente o oxigénio relativamente a outras espécies. Deste modo formam-

se grupos superficiais carbono-oxigénio que podem ser de carácter ácido, neutro ou básico [34].

Os grupos funcionais carbono-oxigénio não se formam exclusivamente por reação com o oxigénio mas podem também ser resultantes de reações com outros gases oxidantes (ex.: O₃, N₂O, NO, CO₂) ou com soluções oxidantes (ex: HNO₃, H₂O₂).

Outra variável, que também determina a natureza dos grupos que se formam aquando da exposição ao oxigénio, é a temperatura a que tal ocorre, assim [35]:

- Carvões expostos ao oxigénio a temperaturas entre 200°C e 700°C apresentam superfícies com características ácidas;
- Carvões expostos ao oxigénio a temperaturas inferiores a 200°C e superiores a 700°C apresentam superfícies com características básicas.

O intervalo de temperatura no qual ocorre o desenvolvimento de propriedades ácidas ou básicas não é rígido e não existe uma transição nítida entre as propriedades básicas ou ácidas. O conhecimento dos grupos funcionais presentes no adsorvente, permite que se adotem procedimentos para que a química superficial seja alterada conforme a aplicação para a qual se pretende usar o carvão.

1.10.4. Adsorção em fase líquida

A importância da adsorção a partir da fase líquida advém não só do leque de aplicações, mas também da relativa facilidade em se implantar experimentalmente, pese embora, a interpretação dos resultados ser frequentemente complexa, quando comparada com a adsorção a partir da fase gasosa. Em laboratório, em comparação com a fase gasosa, é relativamente simples de realizar experimentalmente, pois não estão envolvidas variações de volume e as técnicas analíticas (ex. UV-Vis, HPLC), podem ser adaptadas facilmente para medir variações de concentração em soluções complexas. Este método é utilizado na remediação parcial ou total em vários domínios, especificamente, no tratamento de água, em termos de toxicidade, o que implica remoção dos compostos orgânicos e naturais por exemplo, pesticida, herbicida, entre outros. O seu desempenho depende de parâmetros como concentração do soluto, a espécie presente, modo estático ou dinâmico, entre outros [37].

Além disso também a capacidade de adsorção do adsorvente é influenciada por fatores, como, a natureza da estrutura porosa, conteúdo em cinzas, grupos funcionais de superfície, natureza do adsorvato, o seu pKa, a presença de grupos funcionais específicos, polaridade, peso molecular e dimensões; das propriedades da solução, da temperatura, do pH do meio, da força iónica, entre outras [38].

1.10.5. Cinética de adsorção em fase líquida

Sendo os adsorventes utilizados também na adsorção de poluentes a partir da fase líquida, os sólidos porosos utilizados possuem uma área superficial bem desenvolvida e o processo global de adsorção envolve várias etapas. No processo de adsorção de um soluto dissolvido numa fase aquosa podem considerar-se as seguintes etapas:

- Transferência de massa, o transporte externo das moléculas de adsorvivo desde a solução até à superfície das partículas de adsorvente;
- Difusão intrapartícula, desde a superfície externa do adsorvente até aos centros ativos de adsorção;
- Adsorção das moléculas sob a superfície dos poros internos do adsorvente (etapa de adsorção).

A etapa de transferência de massa pode ser explorada através do cálculo da constante de velocidade da transferência de massa externa, podendo o seu valor ser obtido através do declive da linearização dos instantes iniciais do gráfico de concentração em função do tempo. Esta abordagem simples permite uma boa aproximação da constante de velocidade, baseada em modelos de resistência [38].

Em termos cinéticos, a etapa de adsorção é a mais rápida de todas, considerando-se que o equilíbrio é atingido de forma instantânea, de modo que, a quantidade de soluto adsorvido sob a superfície do poro se encontra em equilíbrio com a concentração do soluto em solução. Nestas condições, o

transporte externo e a difusão intrapartícula serão os fatores que condicionarão a velocidade global do processo de adsorção.

A velocidade de adsorção do soluto no adsorvente é descrita pela cinética de adsorção, cujo tipo permite prever a velocidade a que cada adsorvato é removido da solução [38]. A quantidade de adsorvato adsorvido é determinada a partir das equações seguintes:

$$qt = \frac{C_0 - C_t}{W} \cdot V \quad (1.16)$$

Onde:

q_t : Quantidade de adsorvato adsorvida no tempo t (mgg^{-1})

C_0 : Concentração inicial de adsorvato (mgL^{-1})

C_t : Concentração de adsorvato no tempo t (mgL^{-1})

V : Volume de solução de adsorvato (L)

W : Massa de carvão ativado (g).

➤ **Isotérmica de Langmuir**

Este modelo considera que à medida que mais moléculas são adsorvidas, há uma distribuição uniforme formando-se uma monocamada que cobre toda a superfície [33].

Teoricamente utilizou-se o conceito dinâmico do equilíbrio de adsorção que estabelece a igualdade nas velocidades de adsorção e desadsorção. São utilizadas as seguintes premissas: a adsorção é monomolecular e a superfície é energeticamente homogênea e não existe interação entre as espécies

adsorvidas. Ou seja, este modelo foi o primeiro a considerar que na isotérmica ocorre a formação de uma monocamada sobre o adsorvente [30].

A expressão da isotérmica de Langmuir é representada pela equação:

$$Q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + q_m K_L C_e} \quad (1.17)$$

Onde:

K_L = Constante de Langmuir (Lg^{-1})

q_m = Capacidade de adsorção na monocamada (mgg^{-1})

C_e = Concentração do adsorvido no equilíbrio (mgL^{-1})

Q_e = A quantidade adsorvida por grama do adsorvente (mgg^{-1})

Os parâmetros de adsorção, q_m e K_L , podem ser determinados a partir da linearização da equação de Langmuir expressa na equação:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{1}{K_L} C_e \quad (1.18)$$

➤ Equação de Freundlich

A equação de Freundlich foi obtida empiricamente e considerou a adsorção em várias camadas sobre a superfície heterogénea do adsorvente, ou seja, admitindo-se uma distribuição logarítmica de sítios ativos, que constitui um tratamento válido quando não existe interação apreciável entre as moléculas de adsorvato. O modelo de Freundlich admite adsorção em multicamadas, sendo a capacidade de adsorção dada pela equação [39]:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (1.19)$$

Onde:

K_F - A constante de Freundlich (mg g^{-1})

n – É um parâmetro empírico

Fazendo a linearização:

$$\ln(q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} \ln(C_e) \quad (1.20)$$

O gráfico de $\ln(q_e)$ em função de $\ln(C_e)$ é uma reta com ordenada na origem igual a $\ln(K_F)$ e declive igual a $1/n$. A constante de Freundlich (K_F) relaciona-se com a capacidade de adsorção, e a constante n relaciona-se com a força de adsorção. Valores de n na gama $1 < n < 10$ indicam adsorção favorável [39].

1.11. Adsorptivos em fase líquida

Entre os adsorptivos mais estudados temos espécies moleculares como corantes, pesticidas, compostos farmacêuticos, entre outros.

Por definição, os pesticidas são substâncias ou misturas químicas e biológicas que tem como objetivo impedir, destruir e repelir qualquer praga, prevenindo, por ação direta ou indireta, insetos, ácaros, fungos, bactérias ou qualquer forma de vida animal ou vegetal indesejadas. Os pesticidas são largamente utilizados na agricultura e para muitos outros propósitos, tendo o uso

desses compostos sido iniciado por volta de 1940. Devido à sua eficiência foram rapidamente difundidos por todo o mundo. Também por esta razão, atualmente estão entre os poluentes mais encontrados em tecidos humanos e animais, solos, alimentos, águas residuais, rios e lagos, principalmente nos países mais avançados tecnologicamente [26]. Os pesticidas podem ser classificados de várias maneiras, sendo que de acordo com sua função podem ser classificados em inseticidas, fungicidas, herbicidas, acaricidas, fumegantes, dessecantes, rodenticidas, moluscicidas e outros [26].

1.11.1. Ácido Nicotínico

O ácido nicotínico é conhecido como niacina (vitamina B3), é um nutriente que faz parte do complexo *B* e é encontrado em muitos alimentos sendo essencial para o metabolismo de muitas substâncias do organismo, nomeadamente no funcionamento do sistema digestivo e também na saúde da pele e sistema nervoso. As principais fontes alimentares de niacina são os laticínios, aves, peixe, carne magra e ovos. Apesar de o ácido nicotínico ser um derivado da nicotina, este não é uma das substâncias que compõem o tabaco.

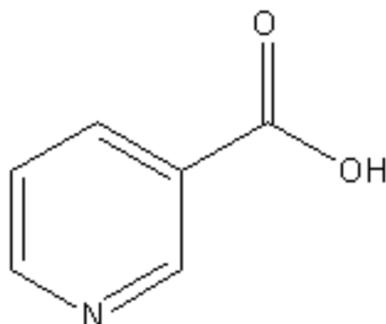


Figura 10. Molécula de ácido nicotínico [28].

1.11.2. Diuron

O diuron, [3 - (3,4 Diclorofenil) 1,1 Dimetiluréia] é um herbicida pertencente ao grupo químico da ureia, comercializado sob a forma de suspensão concentrada, com eficiência no controle de plantas daninhas tanto em pré como em pós-emergência precoce, podendo ser aplicado em pré ou pós emergência. Este herbicida é indicado para as culturas de algodão, café, cana-de-açúcar e citrinos. A designação aceita pela IUPAC é diclorofenil e dimetilureia, sendo a sua fórmula molécula $C_9H_{10}Cl_2N_2O$ [36]. A fórmula estrutural é mostrada na figura seguinte.

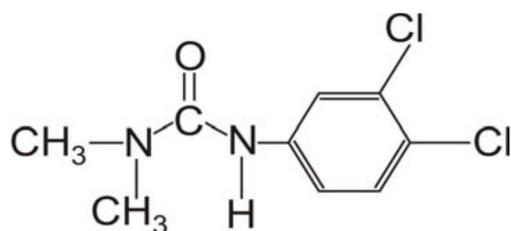


Figura 11. Molécula de diuron [36].

2- PARTE EXPERIMENTAL



2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Preparação dos carvões ativados

A preparação dos carvões ativados foi efetuada usando como precursor o endocarpo de café, também chamado de cascarilha de café, cedido pela empresa Novadelta, Ltda. Foram utilizados métodos de ativação física com dióxido de carbono (CO_2) e ativação química com hidróxido de potássio (KOH) e ácido fosfórico (H_3PO_4).

Os carvões ativados foram produzidos num forno tubular horizontal Thermolab tipo TH, mostrado na figura 12, a funcionar com nitrogénio N50 da Air liquide (pureza 99,9990%) e dióxido de carbono C50 da Linde (pureza 99,9990%).

Na preparação por ativação química foram utilizados ácido fosfórico a 85 % (pa), da Riedel-de-Haen e hidróxido de sódio da Pronolab (pa).



Figura 12. Forno tubular utilizado na preparação dos carvões ativados.

2.1.1. Ativação física com CO₂

A carbonização foi efetuada a 800°C durante 1 hora sob fluxo de nitrogénio (85mL/min) tendo sido utilizada uma taxa de aquecimento de 10°C/min. A ativação teve lugar, de seguida, à mesma temperatura da carbonização e decorreu sob fluxo de CO₂ (100ml/min) durante 1, 2 e 4h. Após o passo de ativação, a amostra foi arrefecida até à temperatura ambiente sob fluxo de nitrogénio e depois guardada em recipiente fechado. Na tabela 1 são mostradas as condições experimentais usadas bem como o valor do rendimento da carbonização e grau de queima obtido para cada amostra, o qual é incluído na nomenclatura das amostras (CAF-GQ). Por exemplo, CAF-16 indica uma amostra produzida por ativação física com grau de queima de 16%(m/m). A figura 13 mostra o esquema de produção usado.

Tabela 1. Condições experimentais e valores de rendimento de carbonização e grau de queima para a ativação física.

Amostra	Taxa de aquecimento /°Cmin ⁻¹	Gás	Temperatura /°C	Tempo /h
CARB	10	N ₂	800	1
CAF-16	10	CO ₂	800	1
CAF-40	10	CO ₂	800	2
CAF-70	10	CO ₂	800	4

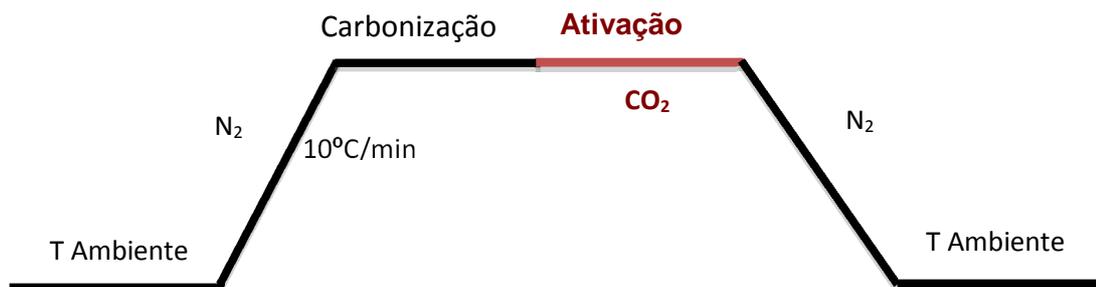


Figura 13. Esquema de preparação de carvões ativados fisicamente.

2.1.2. Ativação química

O precursor foi impregnado com os agentes ativantes ácido fosfórico e hidróxido de potássio e submetido a pirólise sob fluxo de nitrogênio (90mL/min) durante 2 horas a 450 e 700°C, respetivamente, tal como mostrado na tabela 2. A taxa de aquecimento foi de 10°C/min (figura 14).

A impregnação com KOH consistiu em efetuar uma mistura sólida entre o precursor e o KOH sólido com a proporção 4:1. No que diz respeito à impregnação com ácido fosfórico foi efetuada uma impregnação do precursor com solução aquosa 1M tendo-se utilizado cerca de 7g de precursor. Esta suspensão foi colocada sob agitação à temperatura ambiente durante 2h, após o que foi efetuada a lavagem com água durante 24h. O sólido foi seco em estufa a 100°C durante 24h.

Após a ativação, as amostras obtidas foram lavadas com água destilada para remoção do ácido ou base em excesso. A lavagem foi realizada até o pH da água de lavagem alcançar o valor da água destilada. Por fim, as amostras foram secas a 110°C numa estufa durante 24 h.

Tabela 2. Condições experimentais e valores de rendimento para a ativação química.

Amostra	Taxa de aquecimento /°Cmin ⁻¹	Gás	Temperatura /°C	Tempo /h
CA-KOH	10	N ₂	700	2
CA-H ₃ PO ₄	10	N ₂	450	2

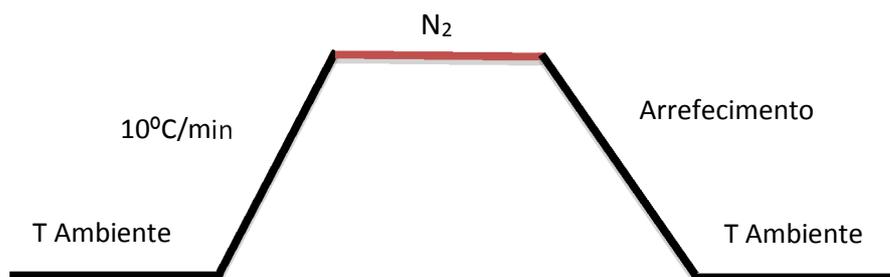


Figura 14. Esquema de preparação de carvões ativados quimicamente.

2.2. Caracterização dos carvões ativados

2.2.1. Caracterização textural

A caracterização textural dos carvões ativados foi efetuada a partir da análise de isotérmicas de adsorção/desadsorção de nitrogénio a 77K realizadas no aparelho automático Quadrasorb da Quantachrome Instruments. As amostras foram desgaseificadas na estação de desgaseificação Master Prep da Quantachrome Instruments usando uma taxa de aquecimento 1°Cmin⁻¹ até atingir a temperatura máxima 300°C, ficando a esta temperatura durante 4 horas até um vazio de residual de 5x10⁻⁶mbar. Os instrumentos utilizados são mostrados na figura 15. As isotérmicas de adsorção obtidas foram analisadas pelos métodos adequados a fim de se obter a caracterização da porosidade das amostras.



Figura 15. Aparelho automatizado de análise volumétrica, Quadrasorb da Quantachrome Instruments e unidade de degaseificação Master Prep.

2.2.2. Determinação da densidade por picnometria de hélio

A densidade foi obtida por picnometria de hélio através do uso do picnómetro Accupyc 1330 da marca Micromeritics (figura 16) a trabalhar com hélio 4.6 da Linde pureza 99.996%.



Figura 16. Picnómetro de hélio da Micromeritics, modelo Accupyc 1330.

2.2.3. Caracterização da estrutura química

2.2.3.1. Espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier

A espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier foi realizada no espectrômetro Spectrum Two da Perkin Elmer através da análise dos carvões ativados preparados em discos obtidos por diluição e compactação com brometo de potássio (Aldrich, KBr para FTIR, grau de pureza > 99%). Os espectros foram traçados utilizando como condições de operação uma resolução de 4cm^{-1} e 100 varrimentos por amostra no modo absorção/transmissão e na gama de comprimento de onda de 4000 a 450cm^{-1} .

Os discos foram obtidos por trituração em almofariz de ágata da mistura KBr(0,500mg):carvão(0,003mg) até se obter um produto homogêneo, o qual é depois transferido para o pastilhador de 13 mm de diâmetro da Specac, mostrado na figura 17. Para a obtenção dos discos é depois usada uma prensa hidráulica da Specac pela aplicação de 10 toneladas durante 3 minutos.



Figura 17. Prensa hidráulica e espectrômetro de infravermelho.

2.2.3.2. Análise elementar

A análise elementar dos materiais de carbono produzidos foi realizada num analisador elementar Eurovector modelo EuroEA 3000 mostrado na figura 16. A análise do teor em carbono, hidrogénio, nitrogénio e enxofre foi efetuada pela pesagem de cerca de 2 a 6mg de amostra a qual é colocada numa cápsula de estanho que, após devidamente fechada, é colocada no amostrador automático do aparelho. Em cada série de análises é utilizada como substância de referência, que atua como padrão, a sulfanilamida. Na tabela 3 é ilustrado o método usado nestas determinações.

Tabela 3. Método típico para análise elementar de carvões ativados.

Tipo de Análise de Ensaio		
Posição Pc	Amostra	Nome da amostra
1	By pass	1BP
2	By pass	2BP
3	By pass	3BP
4	Branco	BrBP120214
5	Referencia	RefBlk120214
6	By pass	4BP
7	Amostra 1	1CAF
8	Amostra 2	2CAF
9	Amostra 3	3CAF
10	By pass	5BP



Figura 18. Analisador elementar Eurovector modelo EuroEA 3000.

2.2.3.3. Ponto de carga zero

A determinação do ponto de carga zero foi efetuada através do método das titulações mássicas. Para tal foi colocado em suspensão cerca de 0,25 g de amostra com 3,5mL de solução nitrato de sódio 0,1M. As suspensões foram colocadas num banho termostaticado com agitação a 25°C durante 48horas. Após o tempo de contacto, as suspensões foram decantados e o pH do líquido sobrenadante medido. Este valor de pH fornece uma estimativa do valor do ponto de carga zero dos materiais.

2.2.4. Caracterização estrutural por difração de raios x

A análise por difração de raios x foi efetuada num difractómetro da marca Bruker modelo AXS D8 Advance, mostrado na figura 17, que usa uma fonte de radiação $\text{Cu}_{k\alpha}$ de comprimento de onda 0,150619nm. O difractómetro foi controlado pelo software DIFFRAC^{plus} tendo sido utilizado o software Winfit para tratamento dos difractogramas [37].

As amostras foram analisadas em pó através de um modo de operação já otimizado no grupo de química de superfícies e que envolve o uso de fendas com largura de 0,6mm na fonte de radiação e detetor, e varrimento dos ângulos de difração entre 5 a 40 em intervalos de 0,05° [40].

Foram usados porta amostras adequados a esta análise tendo o cuidado de efetuar uma boa preparação, em particular a garantia que a amostra fica com uma superfície homogénea e horizontal para que a baixos ângulos de incidência o feixe não sofra qualquer interferência [37].



Figura 19. Difractómetro de raios-X marca Bruker modelo AXS D8 Advance.

2.2.5. Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica, foi realizada no equipamento da marca Perkin-Elmer, modelo STA 6000, controlado pelo software PYRIS v.9.1. e com recurso ao hélio como gás de arraste. A figura 18 mostra uma fotografia do referido instrumento. Antes da análise de cada amostra, foi efetuado um condicionamento do forno entre 35 a 150°C com uma taxa de aquecimento de 10°C/min⁻¹. Este condicionamento teve como objetivo diminuir a introdução de possíveis erros relacionados com a presença de resíduos de qualquer amostra já previamente analisada. A análise é efetuada até 900°C com uma taxa de aquecimento de 10°C/min.



Figura 20. Analisador Térmico Simultâneo (STA) da marca Perkin-Elmer, modelo STA 6000.

2.3 Adsorção em fase líquida

2.3.1. Métodos de quantificação

Os métodos de quantificação para o herbicida diuron e do nutriente ácido nicotínico foram executados por espectrofotometria de UV-Vis num aparelho LAMBDA 850 da Perkin Elmer, mostrado na figura 21.

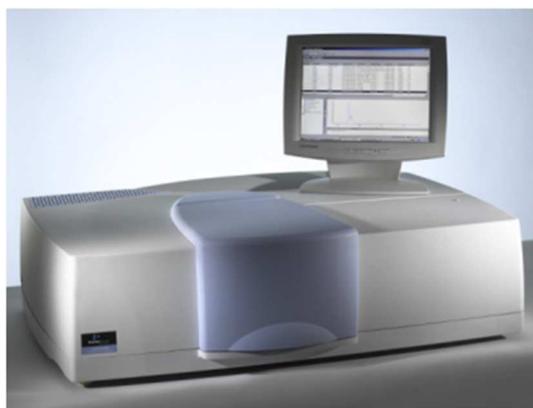


Figura 21. Espectrofotômetro de ultravioleta-visível Perkin Elmer modelo LAMBDA 850.

2.3.1.1. Determinação da concentração de diuron

Foi preparada uma solução mãe de diuron de concentração 30 mg/L a partir da qual se prepararam, por diluição, um conjunto de soluções com 1.5, 4.5, 6, 8.5, 10.5, 12, 16.5 e 21 mg/L para efetuar o traçado da curva de calibração. O varrimento efetuado com a solução de concentração intermédia mostrou haver um máximo de absorção a 248nm, valor utilizado para as quantificações efetuadas.

2.3.1.2. Determinação da concentração de ácido nicotínico

Foram preparadas três soluções de ácido nicotínico 125mg/mL usando como solvente NaOH 1M, HCl 1M e água destilada. Foram construídas 3 curvas de calibração, em meio ácido, básico e neutro. Cada curva foi obtida com base em soluções, preparadas por diluição da solução mãe, com concentrações entre 4 e 100 mg/L. O doseamento é efetuado a 261 nm.

2.3.2. Cinética de adsorção

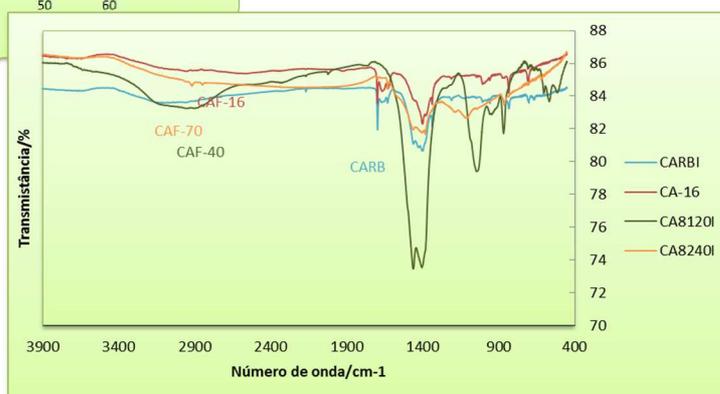
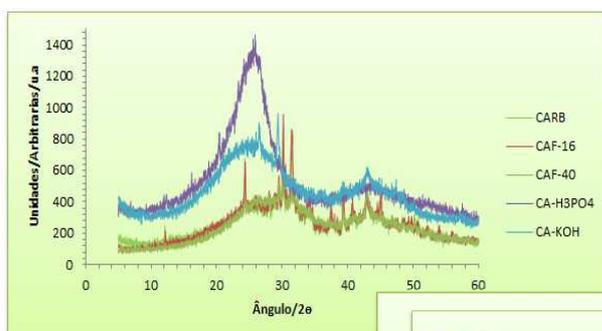
Os ensaios da cinética de adsorção foram realizados na amostra CAF-16, a qual foi usada como material modelo para os restantes carvões ativados. Nestes ensaios foram colocados 0,05g de CAF-16 em contacto com 50mL de solução de Diuron ou ácido nicotínico 30mg/L. No último caso foi usada a solução preparada em meio ácido. As suspensões foram colocadas num banho termostaticado com agitação a 25°C durante diferentes tempos de contacto que

variaram entre 1 minuto e 72 horas. A determinação da concentração residual foi efetuada em intervalos de tempo regulares.

2.3.3. Isotérmicas de adsorção

As isotérmicas de adsorção foram realizadas num banho termostatizado com agitação a 25°C. No que diz respeito ao Diuron, adicionaram-se 0,050g de cada carvão ativado a um erlenmeyer ao qual foi adicionado 50mL de diferentes soluções com concentrações 4.5, 10.5, 15, 21,25 e 30mg/L. Para cada série de ensaios foi realizado um ensaio em branco com água destilada. Após o tempo de contacto de 24 horas as suspensões foram filtradas e os espetros traçados. No caso do ácido nicotínico foram usadas como concentrações iniciais 5, 15, 30, 60, 80 e 100mg/L.

3- Resultados e Discussão



3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análise termogravimétrica do precursor

Foi efetuada a análise termogravimétrica ao precursor utilizado neste trabalho, a cascarilha de café, a fim de estudar a sua estabilidade térmica. A curva obtida é mostrada na figura 22.

O resultado do gráfico mostrou que o precursor sofre uma perda da massa a aproximadamente 100°C, provavelmente devido à água adsorvida que é libertada nessa temperatura. Por outro lado, a perda de massa vai ser mais visível entre 200 a 400°C por via da libertação de material volátil presente no precursor. A perda de massa estabiliza a partir de 550 °C [2].

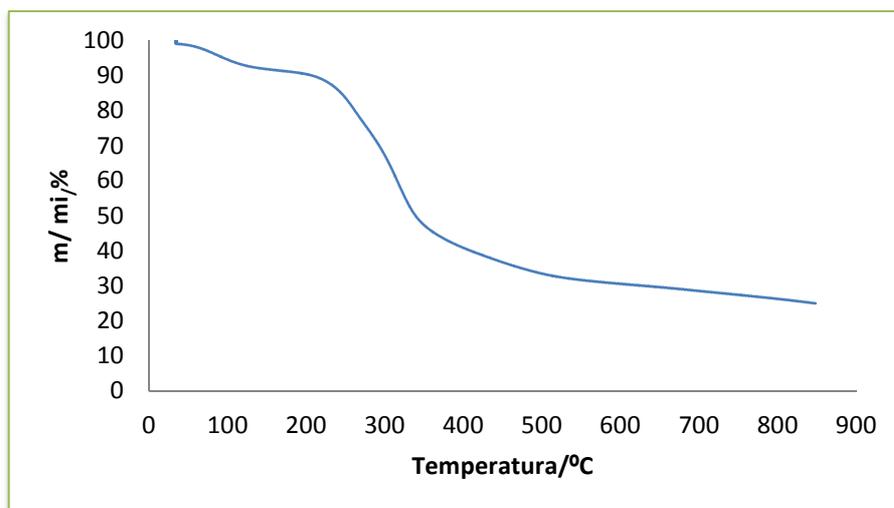


Figura 22. Análise termogravimétrica da cascarilha de café.

3.2 Rendimento e velocidade de ativação

As amostras obtidas por ativação com dióxido de carbono estão inseridas na tabela 4, onde são mostrados alguns dados sobre a sua preparação, em particular o rendimento da carbonização e o grau de queima das amostras ativadas.

Tabela 4. As condições de rendimento e grau de queima dos carvões carbonização e ativação fisicamente.

Amostra	Taxa de aquecimento /°Cmin ⁻¹	Gás	Temperatura /°C	Tempo/h	Rendimento /%(m/m)	GQ /%(m/m)
CARB	10		800	1	26	
CAF-16	10	CO ₂	800	1		16
CAF-40	10	CO ₂	800	2		40
CAF-70	10	CO ₂	800	4		70

A representação gráfica do grau de queima em função do tempo de ativação está mostrada na figura 23 e fornece uma ideia da cinética do processo de ativação. Neste caso é visível uma progressão linear com uma velocidade de ativação de 0,28 (%m/m_i)/min. Como seria de esperar o grau de queima é proporcional ao tempo de ativação.

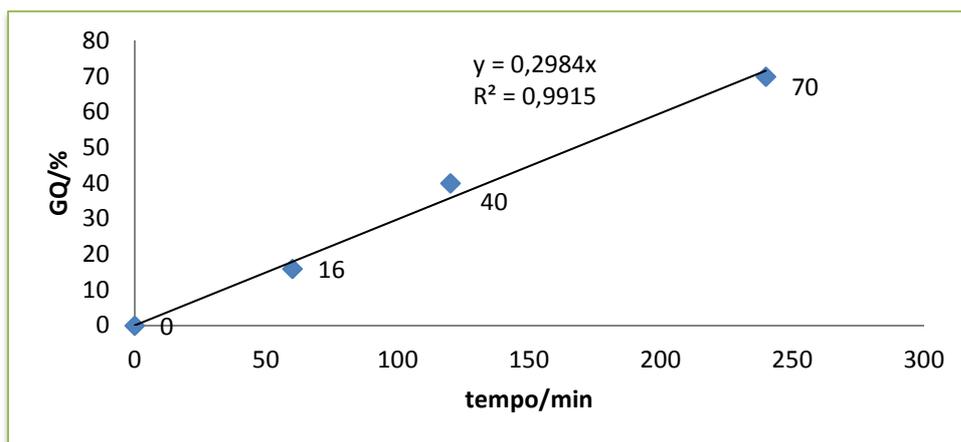


Figura 23. Grau de queima em função de tempo de ativação.

Foram preparadas duas amostras por ativação química usando KOH e H₃PO₄ como agentes ativantes. As condições de ativação foram baseadas em trabalhos anteriores [2].

A tabela 5 mostra as condições de produção bem como os rendimentos obtidos, calculados tendo em conta a massa de precursor e a massa dos carvões após lavagem e secagem de amostra. Estes resultados significam que a perda seletiva de carbono no caso com estes processos produz o desenvolvimento de porosidade, formando-se porosidade diversificada, ficando esta estrutura porosa acessível às substâncias ao adsorver.

Tabela 5. O grau de queima dos carvões produzidos quimicamente.

Amostra	Taxa de aquecimento/ $^{\circ}\text{Cm}^{-1}$	Gás	Temperatura / $^{\circ}\text{C}$	Tempo/h	Rendimento /%(m/m)
CA-KOH	10	N2	700	2	60,6
CA-H ₃ PO ₄	10	N2	450	2	65,5

Os resultados mostrados na tabela 5 indicam que para se atingir um rendimento semelhante, neste caso cerca de 60%, e para um tempo de ativação igual a ativação com ácido fosfórico requer menor temperatura do que a ativação com hidróxido de potássio, 450 e 700 $^{\circ}\text{C}$ respetivamente.

3.3. Caraterização dos carvões ativados

3.3.1. Densidade

A densidade obtida por picnometria de hélio está mostrada na tabela 6. Cada amostra foi analisada em duplicado. A partir da tabela 6 podemos observar que a cascarilha de café apresenta o menor valor de densidade, tal como seria de esperar pois a carbonização e ativação implicam uma densificação da estrutura do material por via da criação da estrutura turboestrática, caraterística dos materiais de carbono. Podemos também constatar que a ativação com ácido fosfórico produz materiais menos densos do que os outros métodos usados neste trabalho na preparação dos cavões ativados.

Tabela 6. Valores de densidade de hélio.

Amostra	Densidade / g cm³	Erro / g cm³	Densidade média / g cm³
Casca de Café	1,4505	0,0005	
	1,4494	0,0001	1,4499
CARB	1,9885	0,0110	
	1,9756	0,0081	1,9820
CAF-16	2,1335	0,0000	
	2,1043	0,0002	2,1189
CAF-40	2,2241	0,993	
	2,1389	0,0016	2,1815
CAF-70	2,1508	0,0106	
	2,1358	0,0163	2,1433
CA-H ₃ PO ₄	1,6743	0,0133	
	1,6604	0,0090	1,6674
CA-KOH	2,2054	0,2382	
	1,9134	0,0036	2,0594

3.3.2. Estrutura porosa

A estrutura porosa dos carvões ativados produzidos foi determinada a partir da obtenção de isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77K e a sua análise pelos métodos considerados mais adequados, designadamente BET, DR e alfa-s.

As figuras 24 e 25 mostram as isotérmicas de adsorção e desadsorção de nitrogénio a 77K obtidas para as amostras produzidas com ativação física e química, respetivamente.

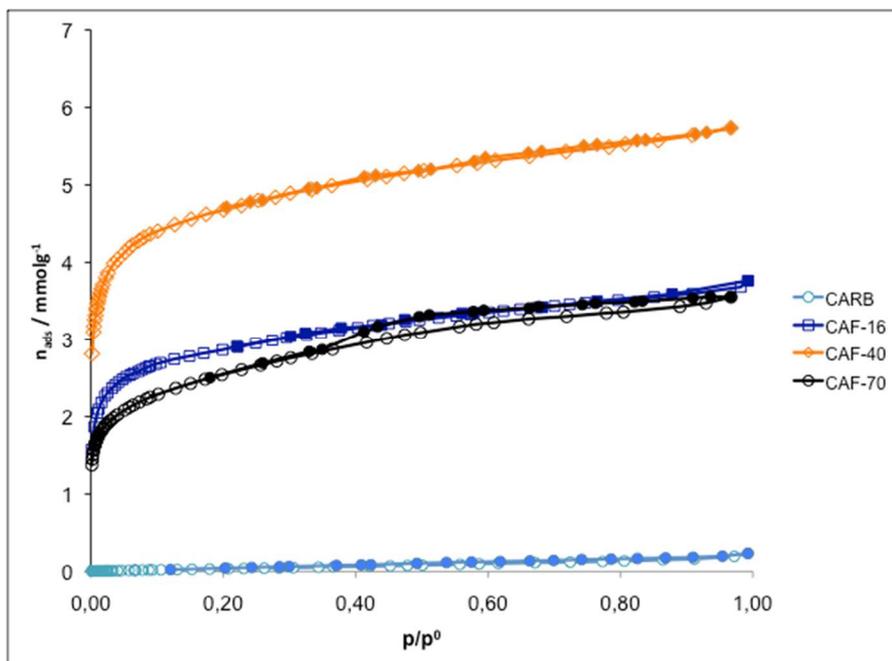


Figura 24. Isotérmicas de adsorção/desadsorção de nitrogénio a 77K para as amostras CARB, CAF-16, CAF-40 e CAF-70.

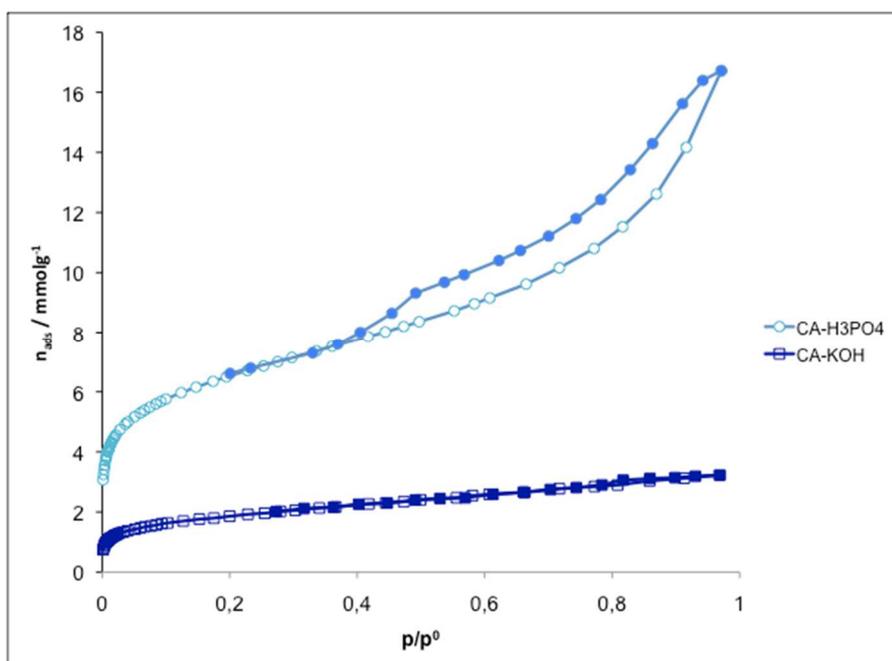


Figura 25. Isotérmicas de adsorção/desadsorção de nitrogénio a 77K para as amostras CA-H₃PO₄ e CA-NaOH.

As isotérmicas obtidas para as amostras ativadas com dióxido de carbono podem ser classificadas, como do tipo I de acordo com a IUPAC [25]. Este facto indica que as amostras são predominantemente microporosas em que o patamar da isotérmica corresponde ao preenchimento completo dos microporos. Por outro lado, a isotérmica obtida na amostra carbonizada mostra que este material possui uma estrutura porosa muito incipiente, tal como seria de esperar. É também visível o surgimento de um ciclo de histerese para a amostra mais ativada, CAF-70, o que indica o alargamento dos poros do material, em comparação com as restantes amostras.

Em relação às amostras obtidas por ativação química com ácido fosfórico e hidróxido de potássio, respetivamente CA-H₃PO₄ e CA-KOH, podemos ver que a amostra CA-H₃PO₄ apresenta uma isotérmica de diferente estrutura que, de acordo com a IUPAC, pode ser classificada como do tipo IIb com uma histerese do tipo H3. De acordo com o formato da isotérmica podemos referir que esta amostra, quando comparada com as amostras ativadas com dióxido de carbono, possui poros mais largos e muito provavelmente na forma de fenda. A amostra CA-KOH apresenta uma isotérmica do tipo I mas em que não é obtido um patamar horizontal.

Os resultados da análise das isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77K pelos métodos BET, DR e alfa s são mostrados na tabela 7. As representações gráficas da aplicação destes métodos de análise das isotérmicas são mostradas no anexo 1.

Tabela 7. Características texturais dos carvões ativados.

AMOSTRAS	BET	Alfa S		DR
	$S_{BET}/m^2 g^{-1}$	$V_{\alpha S}/m^3 g^{-1}$	$S_{Ext}/cm^3 s^{-1}$	$V_{DR}/cm^3 g^{-1}$
CARB	3	0,002	3	0,002
CAF-16	242	0,111	11	0,100
CAF-40	397	0,176	15	0,160
CAF-70	204	0,107	9	0,080
CA-H ₃ PO ₄	530	0,067	363	0,201
CA-KOH	147	0,089	15	0,057

Podemos observar que, com exceção da amostra CA-H₃PO₄, todas as restantes apresentam valores reduzidos para a área externa, S_{EXT} . É também visível que as amostras são essencialmente microporosas, sendo que a amostra CA-H₃PO₄ é a que apresenta uma maior contribuição de poros mais largos para o volume total poroso, tal como já tinha sido observado a partir da isotérmica de adsorção/desadsorção de nitrogénio a 77K.

No que diz respeito à ativação com dióxido de carbono, podemos observar que ao longo do processo de ativação a área superficial BET aumenta até um grau de queima de 40% para depois diminuir. A mesma tendência é visível para os valores do volume poroso.

A ativação com ácido fosfórico produz amostras muito diferentes da ativação com hidróxido de potássio. No primeiro caso foi possível obter uma amostra com um desenvolvimento poroso maior e onde são formados poros mais largos, na gama dos microporos secundários e ainda alguns mesoporos.

3.3.3. Química superficial

3.3.3.1. Análise elementar

A análise elementar permite avaliar a composição de cada amostra e verificar a produção de estruturas com elevado grau de aromaticidade, através da percentagem de carbono identificada e também da relação H/C obtida. Os resultados obtidos são mostrados na tabela 8, onde é possível observar o aumento do teor de nitrogénio na estrutura química dos carvões ativados produzidos. Em todas as amostras não foi identificada a presença de enxofre.

Podemos observar que, para as amostras ativadas com dióxido de carbono, a percentagem mássica de nitrogénio aumenta com o grau de queima.

Tabela 8. Análise elementar dos carvões produzidos.

Amostra	N / %(m/m)	C / %(m/m)	H / %(m/m)	S / %(m/m)
CARB	2,03	58,77	1,06	<ld
CAF-16	2,21	54,97	1,05	<ld
CAF-40	2,45	53,67	1,18	<ld
CAF-70	3,72	52,47	1,40	<ld
CA-H ₃ PO ₄	1,34	62,72	2,73	<ld
CA-KOH	2,77	68,31	2,75	<ld

<ld – menor do que limite de deteção

3.3.3.2. Ponto carga zero

A acidez ou basicidade dos materiais de carbono pode ser avaliada a partir dos valores do ponto carga zero. Carvões ácidos apresentam valores de

pH para o ponto de carga zero menores do que 7 e carvões com características maioritariamente básicas possuem ponto de carga zero maior do que 7.

Como podemos observar na tabela 9 todos os carvões produzidos por ativação com dióxido de carbono apresentam valores acima de 9, o que indica estarmos na presença de materiais com propriedades básicas. No que diz respeito aos carvões produzidos por ativação química é possível observar que a ativação com KOH também produziu carvões básicos e que, pelo contrário, a ativação com ácido fosfórico produziu um carvão com ponto de carga zero de 1,89. Neste caso, podemos dizer que o carvão CA-H₃PO₄ é um material com um carácter ácido bastante forte.

O valor do ponto de carga zero é muito importante para a compreensão da capacidade de cada material para adsorver determinada substância em fase líquida.

Tabela 9. Ponto carga zero.

Amostra	Ponto Carga Zero (pcz)
CARB	9,94
CAF-16	10,29
CAF-40	10,44
CAF-70	10,44
CA-H ₃ PO ₄	1,89
CA-KOH	9,66

3.3.3.3. Espectroscopia de infravermelho

A estrutura química de um adsorvente é de vital importância para o entendimento do processo de adsorção. Entre outras técnicas, o uso da espectroscopia de infravermelho é de uso generalizado e uma importante ferramenta para identificar os grupos funcionais.

Na figura 26 podemos observar os espectros obtidos para a amostra carbonizada e amostras obtidas por ativação com dióxido de carbono. Todos os espectros individuais são mostrados no anexo 3. A atribuição das bandas de absorção é efetuada com base nos dados constantes na tabela 10, a qual foi elaborada com base nos resultados publicados na literatura [24, 46].

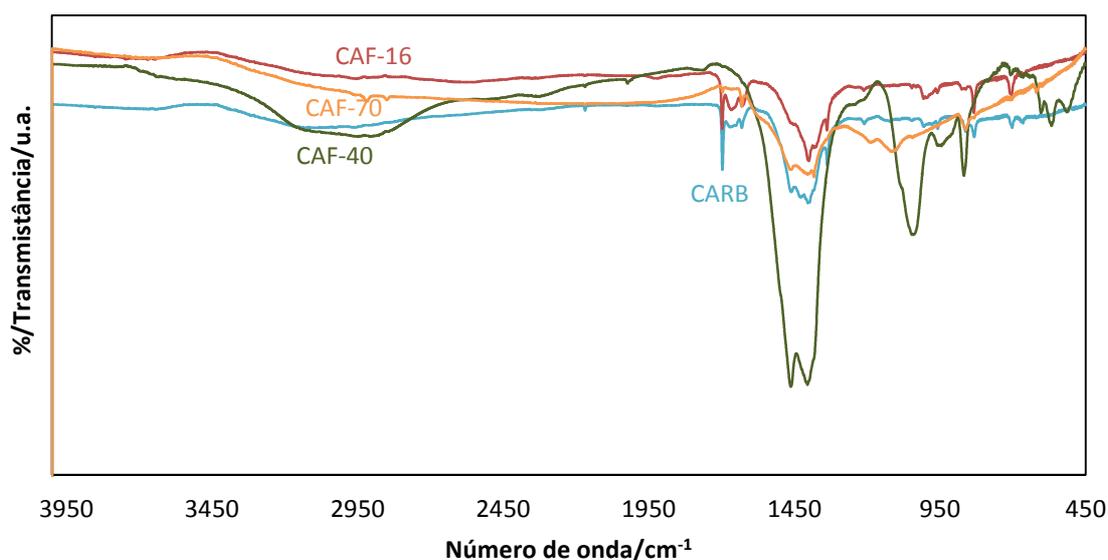


Figura 26. Espectros FTIR das amostras CARB, CAF-16, CAF-40, CAF-70.

A análise dos espectros FTIR indica a presença de estruturas compostas por anéis aromáticos, tal como seria de esperar em materiais de carbono, com a presença de diversas bandas associadas aos modos vibracionais mostrados na tabela 10. Nomeadamente, a banda larga centrada a aproximadamente 2800cm⁻¹

¹, as bandas entre 710 e 680 cm^{-1} relativas a flexão C-C fora do plano ou a banda de absorção fraca a cerca de 1500 cm^{-1} que ocorre na forma de um ombro relativa a alongamento de C-C e/ou C=C.

É possível identificar a formação de grupos aminas através da ocorrência das bandas a 1400 cm^{-1} (alongamento CH), a 1600 cm^{-1} , banda de fraca intensidade que surge como um ombro relativo a deformação NH, e a banda aproximadamente a 3100 cm^{-1} , atribuída a alongamento NH. Esta última banda pode também ser atribuída à presença de grupos funcionais fenol (alongamento OH), os quais são também responsáveis pela banda a 1338 cm^{-1} (deformação OH).

As amostras de CA analisadas mostram também a presença de grupos Si-H que dão origem às bandas localizadas a 830-870 cm^{-1} e 2170 cm^{-1} .

Tabela 10. Atribuição das bandas dos espectros FTIR.

Grupo funcional	Banda de absorção / cm⁻¹	Atribuição
Álcool / fenol	3300-3410	Alongamento OH
	1450-1300	Deformação OH
	1000-1100	Alongamento CO
Amina	2750-3400	Alongamento NH
	1500-1650	Deformação NH
	1250-1400	Alongamento CH
Anel aromático	2850-2923	Alongamento CH
	1510-1643	Alongamento C=C
	1510-1540	Alongamento C-C
	1430-1450	Deformação CH
	680-720	Flexão CH
SiH	830-870	Flexão Si-H
	2000-2200	Alongamento Si-H
Éter	1150-1200	Alongamento CO
Pirona	1420-1450	Alongamento C=O
	990-1060	
Ácido carboxílico	1650-1700	Alongamento C=O
	1200-1400	Alongamento C-O
Carbonilo	2500-2550, 1720-1650	Alongamento C=O

A presença das bandas a 1463 e 1049cm⁻¹ indica a produção de grupos pirona, o que justifica a obtenção de materiais com elevada basicidade. É interessante verificar que as bandas associadas ao grupo carbonilo, que pode estar presente em diversos grupos tais como lactona, quinona ou cetonas, visíveis entre 1630 e 1700cm⁻¹ diminuem de intensidade e de número ao longo do processo de ativação, o que indicia a sua transformação em outros grupos funcionais ou a sua perda pela queima do material.

Na figura 27 podemos observar os espectros obtidos para as amostras obtidas por ativação química.

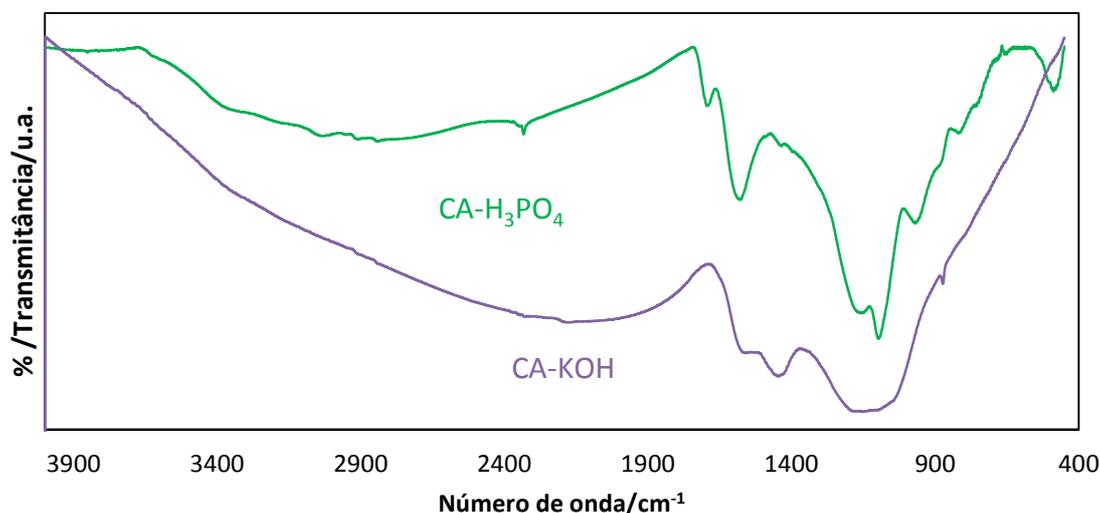


Figura 27. Espectros FTIR das amostras CA-H₃PO₄ e CA-KOH.

A comparação dos espectros obtidos para as amostras obtidas por ativação química mostra que a química superficial é diferente nos dois casos. No que diz respeito à amostra CA-H₃PO₄ é possível identificar a formação do grupo funcional ácido carboxílico a partir da presença das bandas a 1694 e 1155cm⁻¹, atribuídas a alongamento C=O e C-O, respetivamente. A presença deste grupo é coerente com o fato de esta amostra ser de natureza ácida, com ponto de carga zero de 1,89.

Nestas amostras é também possível identificar bandas relativas ao anel aromático, fenol, Si-H e aminas. Contudo, no caso das bandas associadas a grupos amina o número de onda ao qual ocorrem as bandas é diferente das amostras obtidas por ativação física, por exemplo a banda a 1400 passa a ocorrer a 1430cm⁻¹.

3.3.4. Análise por difração de raios X

Os difratogramas de raios X obtidos neste trabalho estão apresentados na figura 28. Todos apresentam as bandas características da estrutura turbostrática dos microcristais dos carvões ativados com máximos situados aos ângulos 2θ em torno de 23° e 45° [52]. O CARB também tem os picos intensos indicando a presença de heteroátomos no precursor.

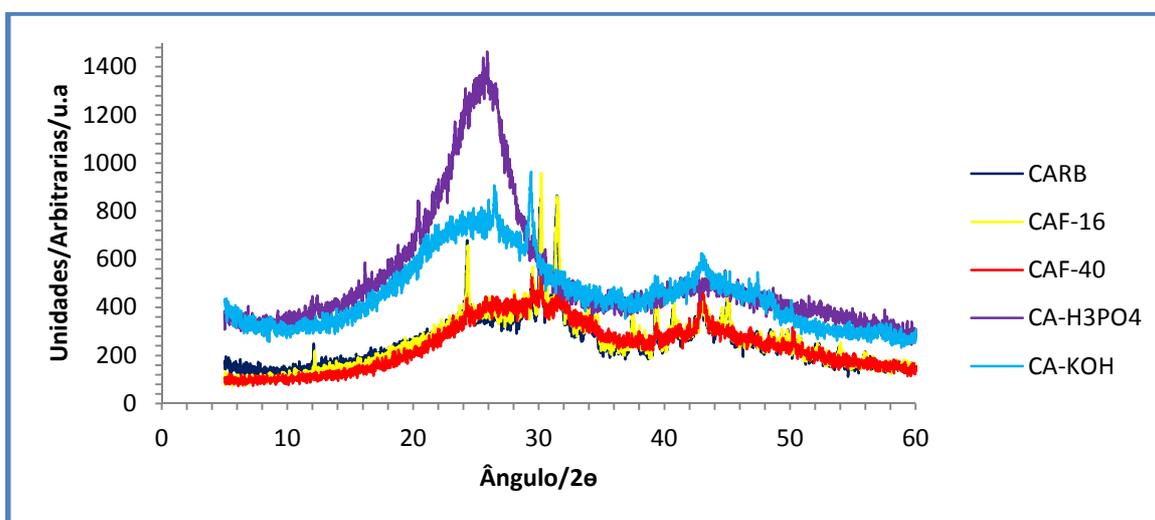


Figura 28. Difratogramas de raios X das amostras produzidas

Os resultados apresentados no gráfico anterior mostram a presença de alguns picos respeitantes a heteroátomos presentes nas estruturas dos carvões. Os difratogramas mostram que a presença destes picos é menos predominante nas amostras ativadas quimicamente, CA-H₃PO₄ e CA-KOH do que nas amostras ativadas com dióxido de carbono. A presença destes elementos seguramente está relacionada com a existência de compostos inorgânicos, provenientes do precursor. Estes não surgem nas amostras ativadas

quimicamente em resultado do processo de ativação, que provoca a lixiviação da esmagadora maioria.

A partir dos difratogramas obtidos e recorrendo à lei de Bragg podemos estimar o espaçamento interplanar, d_{002} . Outros parâmetros relevantes para a caracterização estrutural dos carvões ativados são o tamanho das microcristalites, estimados a partir das equações de e Debye-Scherrer, designadamente parâmetros L_c e L_a que correspondem respetivamente à altura e largura das microcristalites. A tabela 11 mostra os valores obtidos.

Tabela 11. Caracterização estrutural das amostras por difração de raios X.

Amostra	d_{002}	L_c(nm)	L_a(nm)	$N_p(L_c/d_{002})$
CARB	0,33	0,73	2,65	2,21
CAF-16	0,31	0,84	3,24	2,67
CAF-40	0,31	0,84	3,25	2,71
CA-H ₃ PO ₄	0,36	1,61	5,74	4,44
CA-KOH	0,36	0,85	2,72	2,42

Os resultados obtidos na tabela 11 mostram que as amostras dos carvões ativados quimicamente, CA-H₃PO₄ e CA-KOH, apresentam microcristalites de maiores dimensões, quando comparadas com as amostras ativadas com dióxido de carbono. O número de folhas dos carvões ativados, estimado pelo valor de N_p , é também superior nos carvões ativados por via química. Em certa medida, estes resultados são coerentes com os resultados obtidos por adsorção de nitrogénio a 77K, em particular, no caso da amostra CA-H₃PO₄, cujos valores, parecem refletir a estrutura porosa mais heterogénea, com uma “desorganização” superior em termos estruturais, com reflexo em características como tamanho de poro, distribuição de tamanho de poros e volume poroso.

3.4 Adsorção em fase líquida

3.4.1. Doseamento do herbicida Diuron

As concentrações das soluções de diuron foram determinadas por espectrofotometria de UV-vis ao comprimento de onda de 248nm. A curva de calibração usada está representada na figura 29. Os dados experimentais mais detalhados são mostrados no anexo 2.

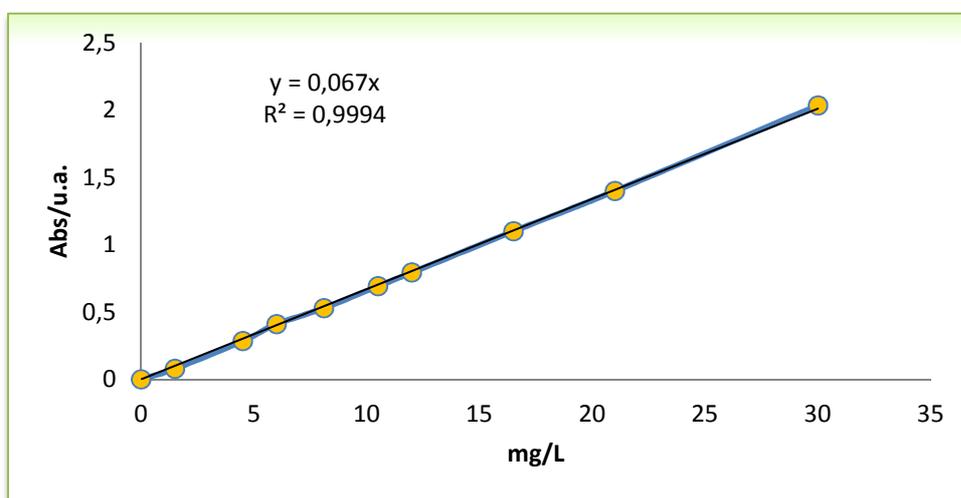


Figura 29. Curva de calibração da solução de diuron.

3.4.2. Doseamento do nutriente ácido nicotínico

As concentrações de ácido nicotínico, para todas soluções em meio básico, ácido e neutro, foram determinadas por espectrofotometria de UV-vis no comprimento de onda de 261nm. As retas de calibração obtidas estão

representadas nas figuras 30, 31 e 32. Os dados experimentais mais detalhados são mostrados no anexo 2.

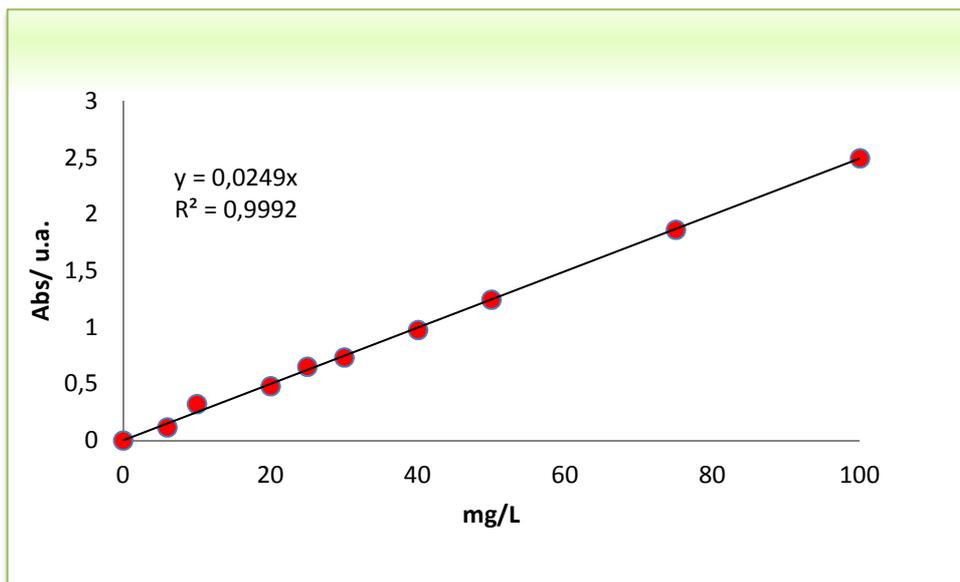


Figura 30. Curva de calibração da solução de ácido nicotínico em meio básico.

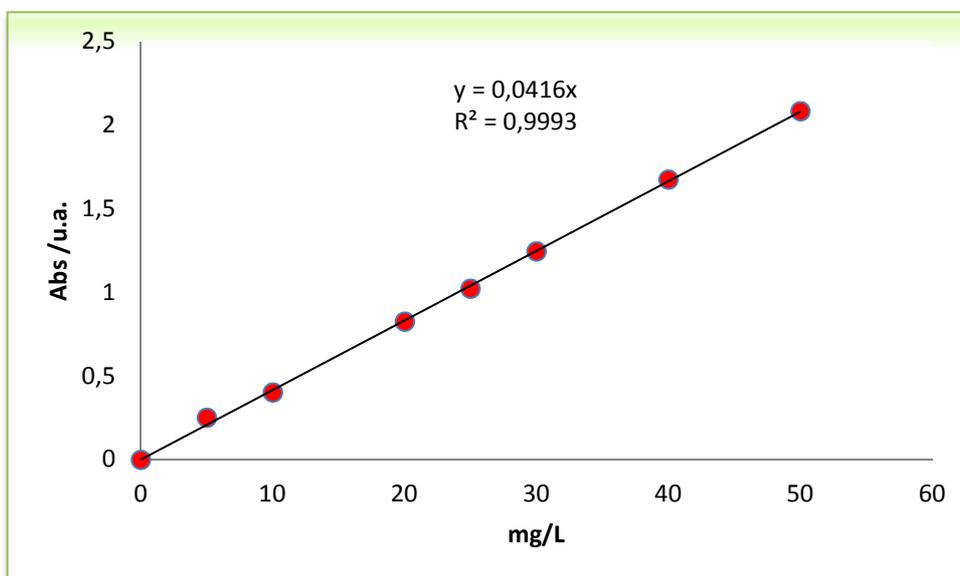


Figura 31. Curva de calibração da solução de ácido nicotínico em meio ácido.

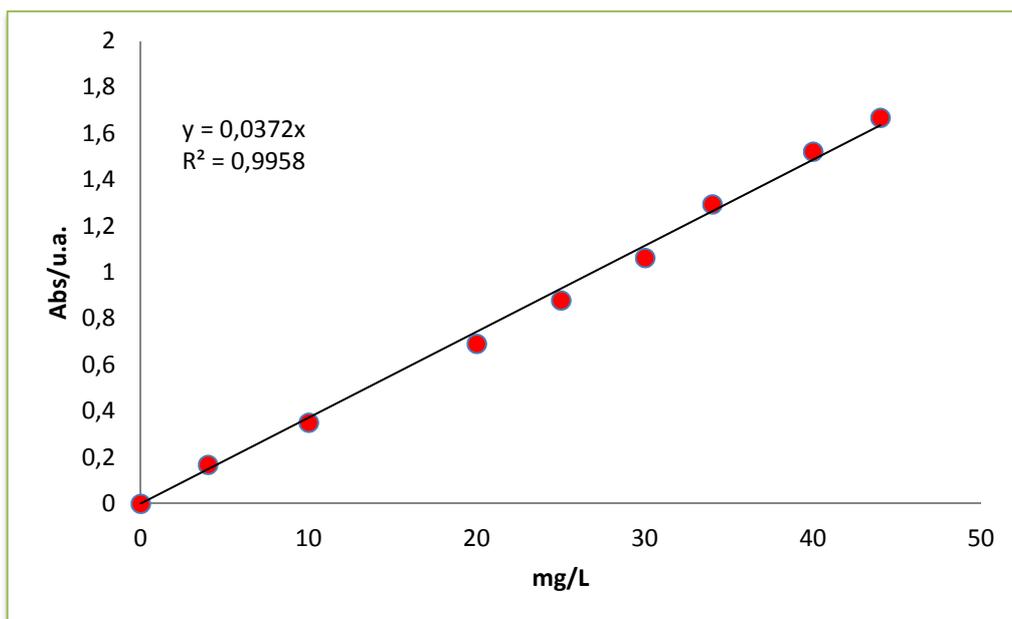


Figura 32. Curva de calibração da solução de ácido nicotínico em meio neutro.

3.4.3. Cinética de adsorção

Os ensaios da cinética de adsorção do diuron e do ácido nicotínico foram realizados apenas numa amostra selecionada, o carvão CAF-16. As curvas obtidas estão mostradas nas figuras 33 e 34, respetivamente para a adsorção de diuron e de ácido nicotínico.

O tempo de contato entre as soluções e o carvão ativado variou entre 30 min e 72 horas, tendo sido efetuado a determinação em intervalos de tempo regulares.

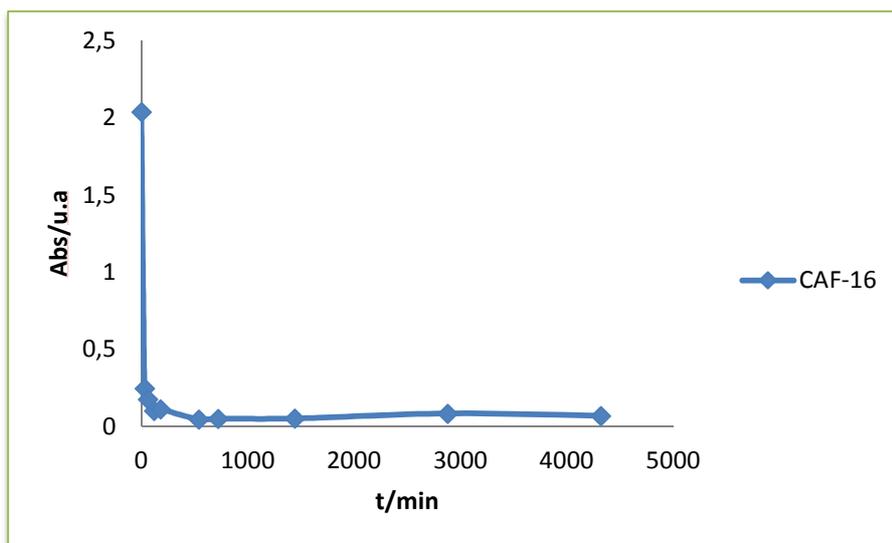


Figura 33. Cinética de adsorção de diuron na amostra CAF-16.

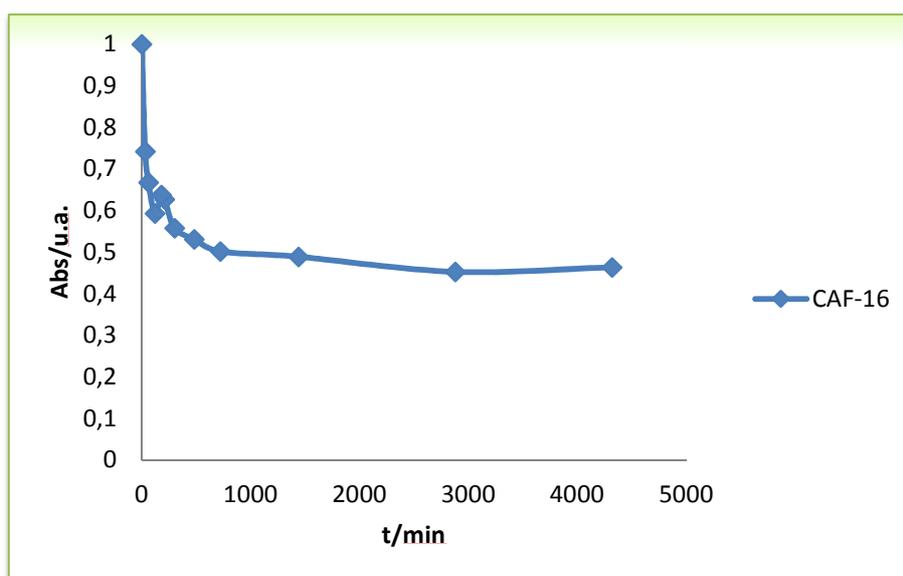


Figura 34. Cinética de adsorção de ácido nicotínico na amostra CAF-16.

Como podemos observar nas figuras anteriores a adsorção de diuron tem uma cinética mais favorável do que o ácido nicotínico atingindo-se o patamar a tempos de equilíbrio menores e também uma razão Abs inicial / Abs final (ou de equilíbrio) superior no caso do pesticida.

Assim, os perfis cinéticos demonstram que o processo de adsorção ocorrem com velocidades diferentes em ambos os sólidos, verificando-se que para o ácido nicotínico podemos constatar que o patamar se atinge ao fim de 300 min de contacto com o carvão, enquanto para o caso do diuron este patamar só é atingido na totalidade após aproximadamente 540 min de contacto. A fim de garantir que, cada experiência é executada após se atingir totalmente o equilíbrio de adsorção e por questões logísticas, foi decidido usar 24h como tempo de equilíbrio para a adsorção das duas substâncias.

No que se refere à eficiência de remoção observa-se que em ambos os casos foram atingidas percentagens de remoção elevadas, mas ligeiramente superiores para o diuron.

3.4.4. Adsorção em fase líquida do herbicida diuron

3.4.4.1. Adsorção em amostras ativadas fisicamente e carbonizado

Considerando o tempo de equilíbrio de 24 h e procedendo-se à análise repetida de cada solução do adsorativo, no cdo de 248 nm, avançou-se para o estabelecimento da isotérmica de equilíbrio de diuron em fase líquida

Na figura seguinte apresentam-se as isotérmicas de adsorção de diuron nas amostras seleccionadas de carvão ativado produzidas por ativação com dióxido de carbono e no respetivo carbonizado.

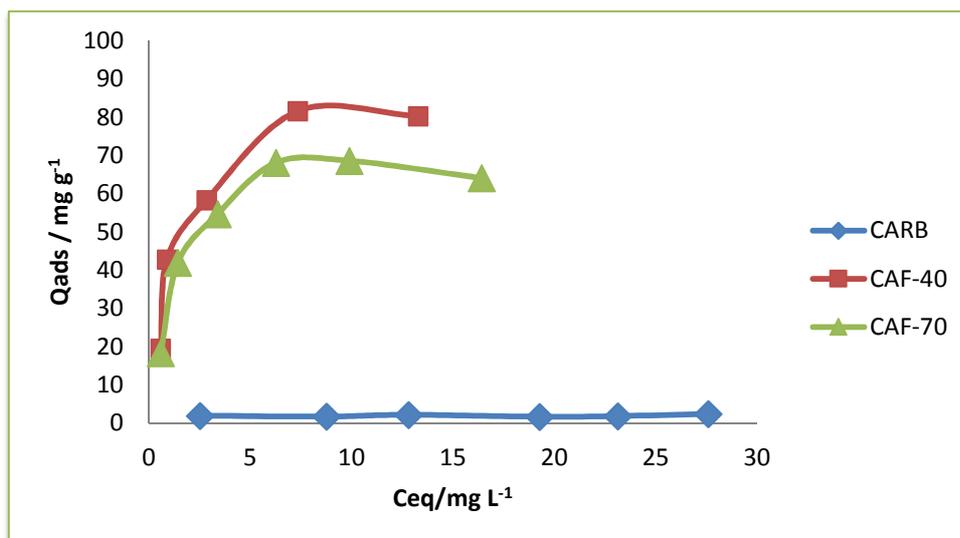


Figura 35. Gráfico de isotérmica de adsorção da solução diuron dos carvões ativadas fisicamente e carbonizado.

A capacidade de adsorção do carbonizado é bastante reduzida, resultado de uma estrutura porosa muito pouco desenvolvida. Neste caso, podemos também constatar que a adsorção por uma eventual via de interações química é reduzida.

Por outro lado, as amostras CAF-40 e CAF-70 mostraram ter uma interessante capacidade para adsorver diuron em fase aquosa, e por conseguinte remover este poluente de meios aquosos. Podemos constatar que as quantidades adsorvidas por estas amostras são semelhantes, embora na gama de concentrações mais elevadas a amostra CAF-40 apresente uma maior capacidade de adsorção. Nesta gama, as quantidades adsorvidas refletem a estrutura porosa mais desenvolvida e consequentemente o volume poroso mais elevado e um tamanho de poro bastante mais largo da amostra CAF-40.

3.4.4.2. Adsorção em amostras ativadas quimicamente

A figura 36 mostra as isotérmicas de adsorção de diuron nos carvões CA-H₃PO₄ e CA-KOH.

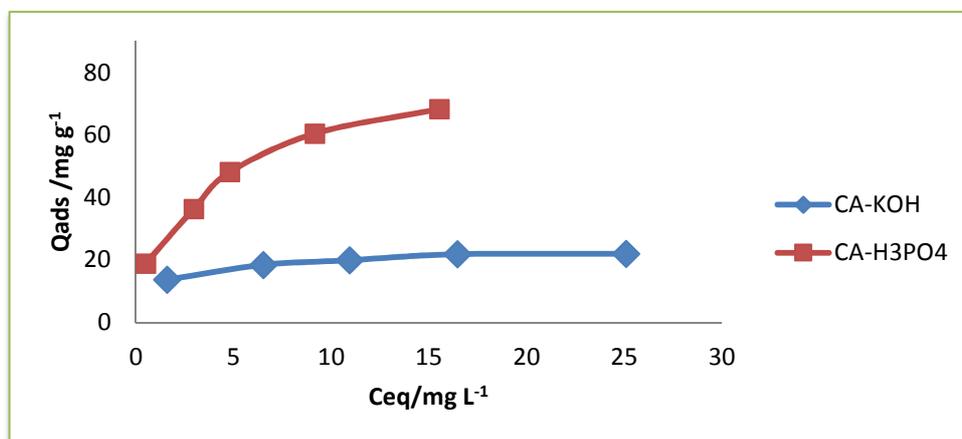


Figura 36. Isotérmica de adsorção da diuron nos carvões ativados quimicamente.

As amostras ativadas quimicamente apresentam desempenho muito diferente. O carvão CA-H₃PO₄ apresenta uma capacidade de adsorção muito superior à do carvão CA-KOH, provavelmente justificado pela sua maior área específica aparente, em particular pelo seu volume poroso e por uma maior distribuição dos tamanhos dos poros e devido à presença de poros mais amplos.

3.4.5. Adsorção em fase líquida do nutriente ácido Nicotínico

3.4.5.1. Adsorção em amostras ativadas fisicamente e carbonizado

Nos ensaios de adsorção utilizaram-se soluções iniciais com diferentes concentrações, preparadas por diluição de uma solução mãe com concentração

de 125 mg/L de ácido nicotínico. A determinação da concentração de equilíbrio foi feita por UV-Vis a um comprimento de onda de valor 261nm, característico desta espécie, garantido (por vezes por diluição) que o valor lido se encontrava na gama mensurável da curva de calibração previamente obtida.

A análise da adsorção do ácido nicotínico nas amostras preparadas por ativação física e no carbonizado mostram comportamentos distintos por parte destas ao respetivo adsorvente. Também neste caso, são as características estruturais dos diferentes adsorventes que parecem comandar o processo de adsorção. Nomeadamente, no caso do carbonizado a adsorção só é significativa na gama alta de concentrações, tudo indicando tratar-se de adsorção na superfície externa do referido adsorvente. No caso das amostras ativadas fisicamente por dióxido de carbono, com uma estrutura porosa mais desenvolvida, as quantidades adsorvidas começam por ser mais significativas logo na gama inferior de concentrações de equilíbrio. Também neste caso não é significativa a diferença entre as duas amostras ativadas.

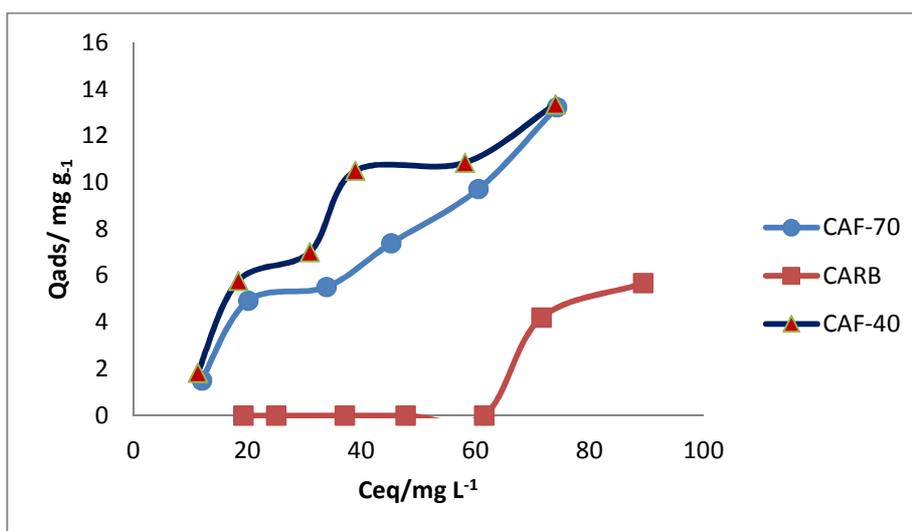


Figura 37. Isotérmicas de adsorção de ácido nicotínico nas amostras ativadas fisicamente e respetivo carbonizado, em meio ácido.

Quando se analisam os resultados de adsorção deste conjunto de amostras agora em meio neutro, não se observam diferenças significativas, verificando-se que continuam a ser as características físicas dos adsorventes que comandam o processo. As diferenças de registo manifestam-se ao nível do carbonizado que mostra um incremento da quantidade adsorvida e também de um aumento mais rápido da quantidade adsorvida na gama de concentrações de equilíbrio menores, neste caso para todas as amostras.

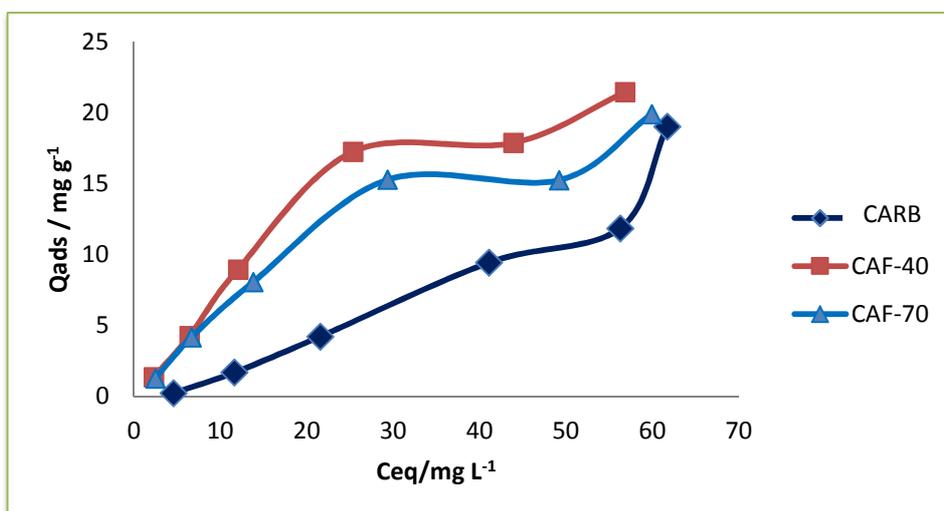


Figura 38. Isotérmicas de adsorção de ácido nicotínico nas amostras ativadas fisicamente e respetivo carbonizado, em meio neutro.

3.4.5.2. Adsorção em amostras ativadas quimicamente

No caso da adsorção, em meio ácido, de ácido nicotínico nas amostras ativadas quimicamente por ácido fosfórico e hidróxido de potássio, os resultados obtidos, mostram um comportamento distinto, não só quando consideramos as características estruturais físicas, mas também quando comparamos com os da

adsorção de diuron. Aqui, o processo não é comandado pelas características físicas, mas antes tudo indica, pelas características químicas da superfície. A amostra ativada CA-H₃PO₄, apesar de apresentar maior área específica aparente e maior volume, adsorve menor quantidade de ácido nicotínico por unidade de massa de carvão, o que só pode ser explicado pelo facto da sua superfície apresentar um carácter ácido, o qual, neste caso não favorece o processo de adsorção. Pela mesma razão, o carácter básico do adsorvente CA-KOH, refletido no *p*_{cz} (9,66) desta amostra, explica o excelente desempenho nas condições experimentadas.

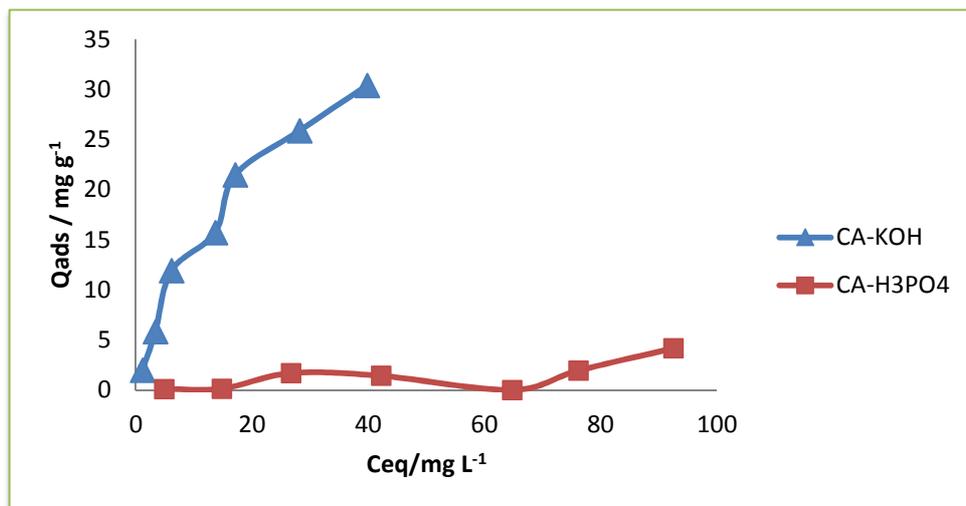


Figura39. Isotérmicas de adsorção de ácido nicotínico nas amostras ativadas quimicamente, em meio ácido.

No caso da adsorção, em meio neutro, de ácido nicotínico nas amostras ativadas quimicamente por ácido fosfórico e hidróxido de potássio, os resultados obtidos, mostram um comportamento menos interessante em termos de quantidades adsorvidas pelas diferentes amostras. Nestas condições, o balanço

entre as propriedades físicas e químicas do adsorvente não parece tão desequilibrado em favor das segundas. Assim, o caráter ácido do adsorvente continua a prejudicar o processo de adsorção, mas mesmo perante amostras com caráter básico, as quantidades adsorvidas são menores, apesar de uma química de superficial mais favorável à priori.

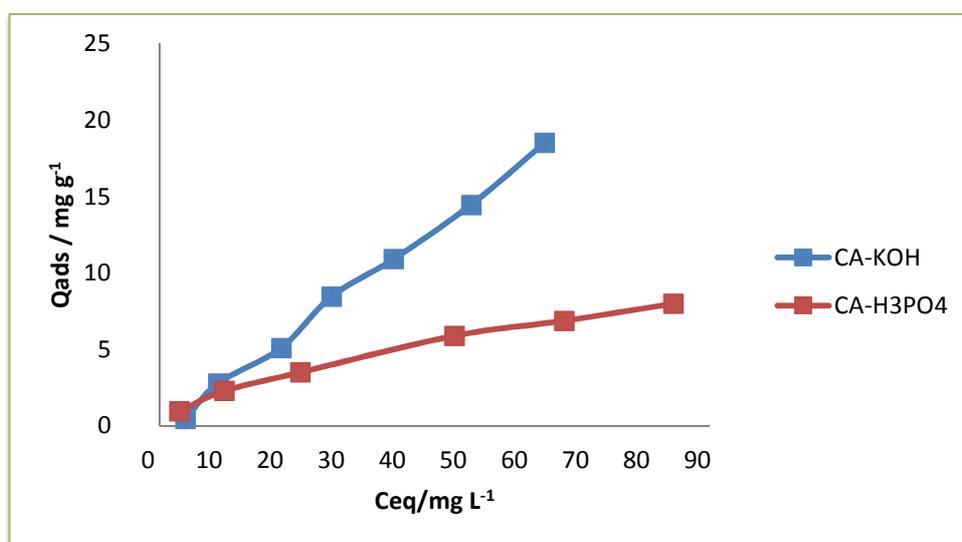


Figura 40. Isotérmica de adsorção de ácido nicotínico nas amostras ativadas quimicamente, em meio neutro.

Apesar de não serem apresentados, ensaios em meio básico foram também realizados, mas os desempenhos destas amostras não são significativos, tendo-se por isso optado por não os apresentar.

Os resultados obtidos, na adsorção em fase líquida do ácido nicotínico, apresentados nas figuras anteriores para os diferentes meios, mostram diferenças de comportamento das várias amostras estudadas. Os resultados mostram que a adsorção em meio básico apresenta os valores de capacidade adsorptiva menos interessantes.

Entretanto, os resultados em meio ácido mostram uma melhoria do desempenho das várias amostras.

Por outro lado, quando os ensaios foram realizados em meio neutro, as quantidades adsorvidas aumentaram, comparativamente aos ensaios realizados a pH inferior ou superior, indicando que as condições vantajosas dos sistemas em estudo implicam a adsorção em meio neutro.

4 – Conclusões

4 . CONCLUSÕES

Neste trabalho prepararam-se carvões ativados utilizando desperdícios do processo de torrefação do café, pelos métodos de ativação física e química. Os agentes ativantes utilizados foram, no primeiro caso, dióxido de carbono, no segundo caso, hidróxido de potássio e ácido fosfórico.

Foi feita a caracterização estrutural e química dos adsorventes preparados, tanto carbonizados, como amostras ativadas física e quimicamente.

Numa fase posterior, fez-se a aplicação de amostras selecionadas na adsorção de duas moléculas específicas a partir da fase líquida. Desta forma foi possível avaliar a capacidade de adsorção dos adsorventes produzidos na remoção destes adsorvivos (ácido nicotínico e diuron).

De forma mais detalhada, foi possível preparar amostras com características estruturais e químicas distintas, em que os aspetos comuns se materializam no fato de que são claramente isotérmicas microporosas, embora com volumes, áreas específicas, volume porosos e tamanho médio de poro distintos, em particular no caso da amostra ativada com H_3PO_4 . Relativamente às características da química da superfície temos amostras com caráter básico, as que foram ativadas com CO_2 e amostra ativada quimicamente com KOH , enquanto a amostra ativada com H_3PO_4 apresenta um claro caráter ácido.

O leque diversificado de propriedades das amostras preparadas, permitiu testar adsorventes com propriedades distintas na remoção de duas moléculas específicas, um nutriente e um pesticida. O processo de adsorção a partir da fase líquida mostra resultados diferentes e muito dependentes dos características

estruturais, mas também do caráter químico da sua superfície, assim como, das condições do meio de adsorção, nomeadamente do seu pH.

Os resultados mostram estarem reunidas as condições para estender a produção de adsorventes sob diferentes condições e avançar para ensaios de adsorção de outros adsorvíveis em condições análogas.

5 – Bibliografia

5. BIBLIOGRAFIA

1. M.C.R. Camargo, M.C.F. Toledo, Teor de cafeína em café brasileiro. *Ciências e Tecnologia de Alimentos*, 18 (4) (1998) 421-424.
2. J. M. V. Nabais, P. Nunes, Peter J.M. Carrott, M. Manuela L. R. Carrott, A. Macías G., M.A. Díaz-Díez. Production of activated carbons from coffee endocarp by CO₂ and steam activation, *Fuel Proc. Tech.* 89 (2008) 262–268.
3. V.V.S. Guillarduci, J.P. Mesquita, P.B. Martelli, H.F. Gorgulho, Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino, *Química Nova*, 29 (2006) 1226-1230.
4. El-Sheikh, A. H.; Newman, A. P.; Al-Daffaee, H. K.; Phull, S.; Cresswell, N., Characterization of activated carbon prepared from a single cultivar of Jordanian olive stones by chemical and physicochemical techniques, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 71 (2004) 151-156.
5. I.R. Cabrita, Carvões ativados param a remoção de compostos farmacêuticos em meio aquoso. Dissertação de Mestrado em Química tecnológica, FC - UL. (2009).
6. A. Dabrowski, P. Podkościelny, Z. Hubicki, M. Barczak. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon – a critical review, *Chemosphere* 58(8) (2005) 1049-1070.
7. C. Liu, X. Liang, X. Liu, Q. Wang, N. Tang, L. Zhan, Wettability modification of pitch based spherical activated carbon by air oxidation and its effects on phenol adsorption, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 2659–2665.
8. D. Xu, S.-H. Yoon, I. Mochida, W. Qiao, Y. Wang, L. Ling, Synthesis of mesoporous carbon and its adsorption property to biomolecules, *Microporous Mesoporous Materials* 115(3) (2008) 461-468.

9. S. Román, J.F. González, C.M. González-García, F. Zamora, Control of pore development during CO₂ and steam activation of olive stones, *Fuel Process. Technol.* 89(8) (2008) 715-720.
10. S. Yenisoy-Karakas, A. Aygün, M. Günes, E. Tahtasakal, Physical and chemical characteristics of polymer-based spherical activated carbon and its ability to adsorb organics, *Carbon* 42 (2004) 477–484.
11. H. Marsh, E.A. Heintz, F. Rodríguez-Reinoso, *Introduction to Carbon Technologies*. Universidade de Alicante (1997)
12. B.J. Alloway, D.C. Ayres, *Chemical principles of environment pollution*. 2nd Ed. Blacken academic professional (1997).
13. F. Rodríguez-Reinoso, A. Sepúlveda-Escribano, Porous carbons in adsorption and catalysis. Em *Handbook of surfaces and interfaces of material*, Volume 5 (H.S. Nalwa Ed.) Academic Press, San Diego, (2001).
14. J.C.C. Freitas, *Estudo de materiais carbonosos obtidos por decomposição térmica de precursores orgânicos através de ressonância magnética nuclear de alta resolução em conjunção com outras técnicas experimentais*. Tese de Doutorado. Centro Brasileiro de Pesquisas Física, Rio de Janeiro, (2000).
15. M.L. Martínez, M.M. Torres, C.A. Guzmán D.M. Maestri, Preparation and characteristics of activated carbon from olive stones and walnut shell, *Industrial Crops and Products*, 23 (2006) 23–28.
16. V. Boonamnuayvitaya, S. Sae-ung, W. Tantheapanichakoon, Preparation of activated carbon from coffee residue for the adsorption of formaldehyde, *Separation and Purification Technology*, 42 (2005) 159-168.

17. M.V. Lima, Propriedades físico-químicas do café (*Coffea arábica* L.) submetido a diferentes métodos de preparo pós-colheita. Tese de Mestrado em produção vegetal. Universidade Estadual do Norte Fluminense (2006).
18. R.P. Rossetti, Determinação de fenóis totais em frutos do café: Avaliações em diferentes fases de maturação. Tese de mestrado em ciências. Universidade de São Paulo (2007).
19. L.R. Radovic, I.F. Silva, J.I. Ume, J.A. Menéndez, C.A. Leon y Leon, A.W. Scaroni, An experimental and theoretical study of the adsorption of aromatics possessing electron withdrawing and electron-donating functional groups by chemically modified activated carbon. *Carbon* 9 (1997) 1339-1348.
20. A.A. Attia, B.S. Girgis, N.A. Fathy, Removal of methylene blue by carbons derived from peach stones by H₃PO₄ activation: Batch and column studies, *Dyes and Pigments* 76 (2008) 282 -289.
21. H. Marsh, F. Rodrigues-Reinoso, *Activated Carbon*, Elsevier, United Kingdom, 2006.
22. T. Zhang, W. Walawender, L.T. Fan, M. Fan, D. Daugaard, R.C. Brown, Preparation of activated carbon from forest and agricultural residues through CO₂ activation, *Chemical Engineering Journal*, 105 (2004) 53-59.
23. A.S. Miguel Junior. Ativação química do carvão de casca de arroz utilizando NaOH. Tese de mestrado em Física, Universidade Federal do Espírito Santo. (2004).
24. M. Molina-Sabio, F. Rodríguez-Reinoso, Role of chemical activation in the development of carbon porosity, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* (2004) 24115 – 25.

25. J. Rouquerol, D. Avnir, C.W. Fairbridge, D.H. Everet, J.H. Haynes, N. Pernicone, J. Ramsay, K.S. Sing, K.K. Unger. Recommendations for the characterization of porous solids. *Pure and Applied Chemistry* 66(8) (1994) 1739-1758.
26. J. Langmuir, The adsorption of gases on planes of glassmica and platinumium. *American Chemical Society*, 40 (1918) 1361-6.
27. J.L. Figueiredo, F. Ribeiro, *Catálise Heterogénea*. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa (1989).
28. M.G. Alberto, *Espectrometria Raman, UV, DOS e Circular Dicroísmo de Alcalóides do Cigarro*. Tese de mestrado em Física. Universidade Federal do Pará, Brasil (2011).
29. Kuzue Kizawa e Elma N, Suassuna de Oliveira. Estudo comparativo ente dois métodos microbiológicos para dosagem do acido nicotínico. *Acta Biol par*, Curitiba 1(3/4) (1972) 13-26.
30. R. Masel, *Principles of adsorption and reaction on solid surfaces*. New York: John Wiley & Sons Inc. (1996).
31. T. Badosz, C. Ania, Surface chemistry of activated carbons and its characterization. *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*, 7 (2006) 159 - 229.
32. A. Bexiga, *Preparação de carvões ativados a partir de resíduos sólidos – adsorção de paracetamol*. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, FCT – UNL, Lisboa (2008).
33. J. Choma, M. Jaroniec. Characterization of nanoporous carbons by using gad adsorption isotherms. *Interface Science and Tecnology*, 7 (2006) 107 - 158.

34. G. Walker, L. Weatherley, L. Kinetics of acid dye adsorption on GAC. *Water Resources*, 33 (1999) 1895-1899.
35. <http://www.ebah.com.br/content/ABAAAe2s4AK/relatorio-cafeina>
36. I. Lima, W.E. Marshall, Utilization of turkey manure as granular activated carbon: physical, chemical and adsorptive properties, *Waste Management*, 25 (2005) 726-730.
37. D8 advance, discover, X-ray Diffractometer, user's manual, Bruker axs, Karlsruhe, West Germany. Volume I (1998) e volume II (1999).
38. A. Dabrowski, P. Podkoscielny, Z. Hubicki, M. Barczak, Adsorption of phenolic compounds by activated carbon-a critical review. *Chemosphere*, 58 (2005) 1049 - 1070.
39. A. V. de Toledo Piza. Avaliação da Capacidade Adsorptiva de Carvões Ativados para a Remoção de diurone hexazinona. Tese de Mestrado em Tecnologia Ambiental. Universidade de Ribeirão Preto, Brasil, (2008).
40. J.M. Valente Nabais, J.A. Gomes, Suhas, P.J.M. Carrott, C. Laginhas, S. Roman, Phenol removal onto novel activated carbons made from lignocellulosic precursors: influence of surface properties, *Journal of Hazardous Materials* 167 (2009) 904-910.
41. F. Rodriguez-Reinoso, Activated carbon: Structure characterization preparation and applications. Em *Introduction to Carbon Technologies*, Chapter 2. Universidade de Alicante (1997).
42. Elaine Pereira e Luiz C. A. Oliveira, Preparação de Carvão ativado em baixas temperaturas de carbonização a partir de rejeitos de café: utilização de FeCl₃ como agente ativante. *Quim. Nova* 31(6) (2008) 1296-1300.

43. T. Wigmans, Industrial aspects of production and use of activated carbons, Carbon 27 (1989) 13-22.
44. H.C. Menezes, Variação dos isómeros do ácido oilquínico com maturação de café. Tese de doutoramento em Ciência dos Alimentos. Universidade Estadual de Campinas (1990).
45. M.M.L. Machado, Associação do consumo de café com o nível de actividade física, a idade e o sexo, controlando-se parâmetro sócio-económico-comportamentais clínicos e bioquímicos de trabalhadores de empresas de Belém-PA. Tese de mestrado em Ciência dos Alimentos. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (2006).
46. R. Bansal, M. Goyal, M. Activated Carbon adsorption. New York: Taylor & Francis. (2005).
47. M.M.L. Ribeiro Carrott, Physisorption of gases by solids: fundamentals, theories and methods for the textural characterisation of catalysts. Em Catalysis from Theory to Application (J.L. Figueiredo, M.M. Pereira & J. Faria, Eds.), Imprensa da Universidade de Coimbra, (2008) 83-105.
48. http://www.cafedamasco.br/sobre_cafe/tipo.htm.2008.
49. P.A.M. Mourão, Desenvolvimento de carvões ativados a partir de cortiça. Tese de doutoramento, Universidade de Évora (2005).
50. S. L. M. El Halal., Composição, Processamento e Qualidade do Café. Tese de mestrado em Química dos alimentos, Universidade Federal de Pelotas, Brasil, (2008).
51. A. V. de Toledo Piza. Avaliação da Capacidade Adsorptiva de Carvões Ativados para a Remoção de diurone hexazinona. Tese de Mestrado em Tecnologia Ambiental. Universidade de Ribeirão Preto, Brasil, (2008).

52. P.J.M. Carrott, R.A. Roberts, K.S.W. Sing, Adsorption of nitrogen by porous and nonporous carbon, *Carbon* 25 (1987) 59.
53. G. M. Couto. Utilização da serragem de eucalyptos sp. Na preparação de carvões ativados. Tese de Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira, Universidade Federal de Lavras, Brasil (2009).

6 – Anexos

ANEXO – A1. Representação gráfica da aplicação dos métodos de análise das isotérmicas de adsorção/desadsorção de nitrogénio a 77K.

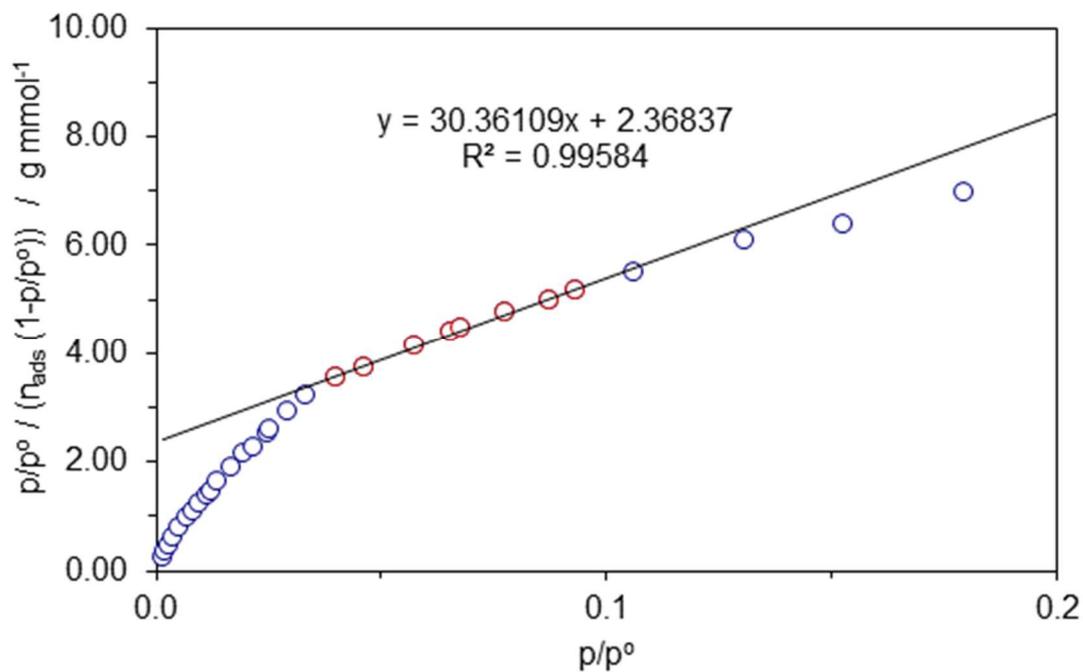


Figura A1.1. Representação gráfica da aplicação do método BET à amostra CARB

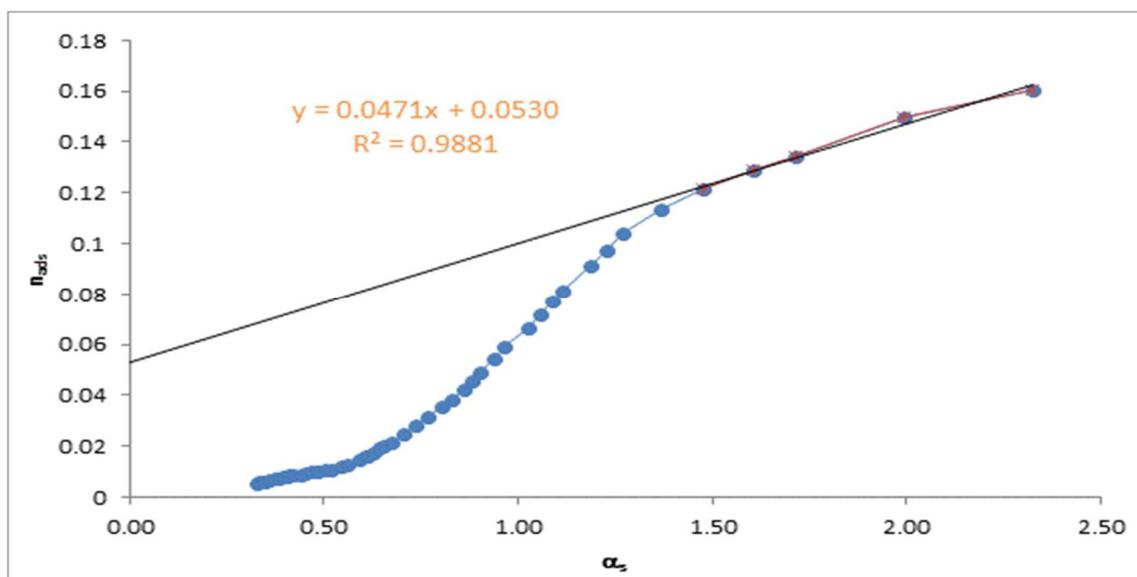


Figura A1.2. Representação gráfica da aplicação do método alfa s à amostra CARB

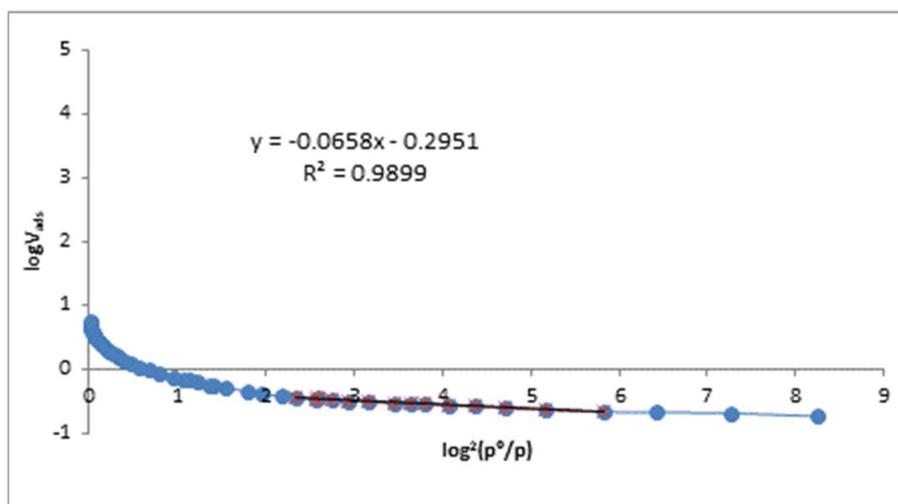


Figura A1.3. Representação gráfica da aplicação do método DR à amostra CARB

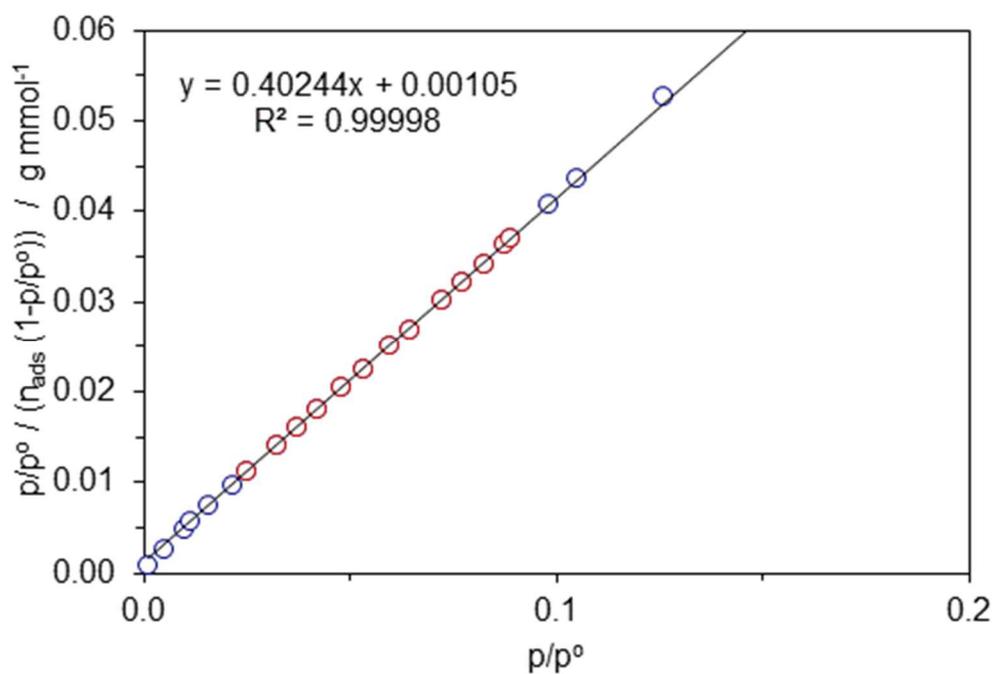


Figura A1.4. Representação gráfica da aplicação do método BET à amostra CAF-16

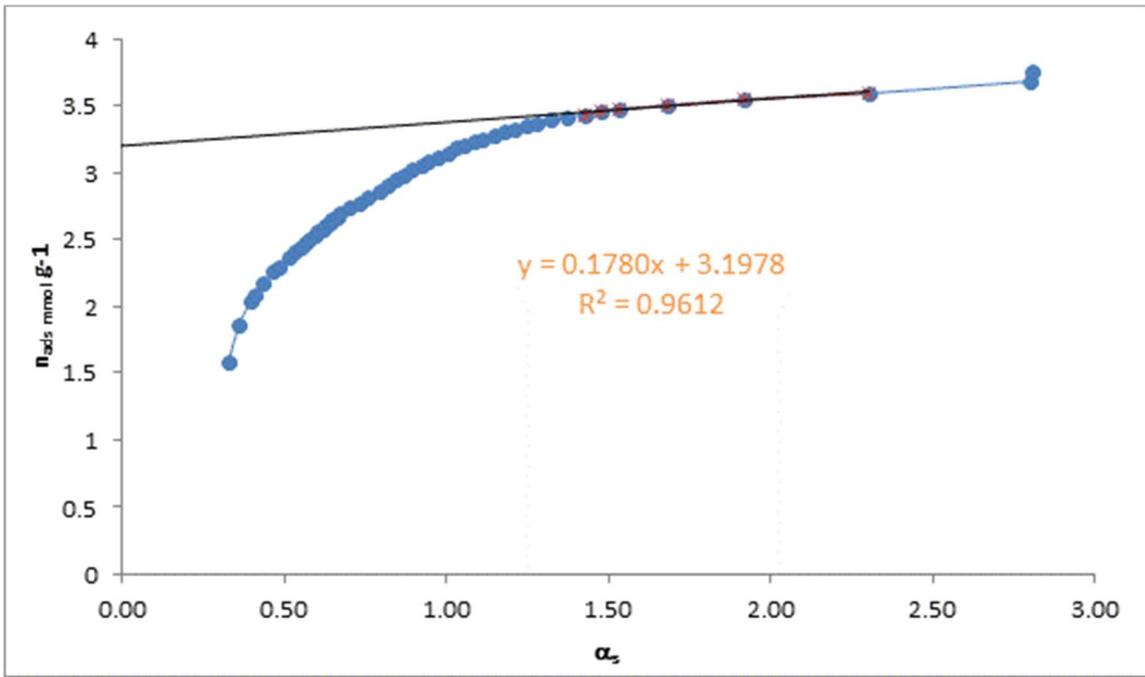


Figura A1.5. Representação gráfica da aplicação do método alfa s à amostra CAF-16

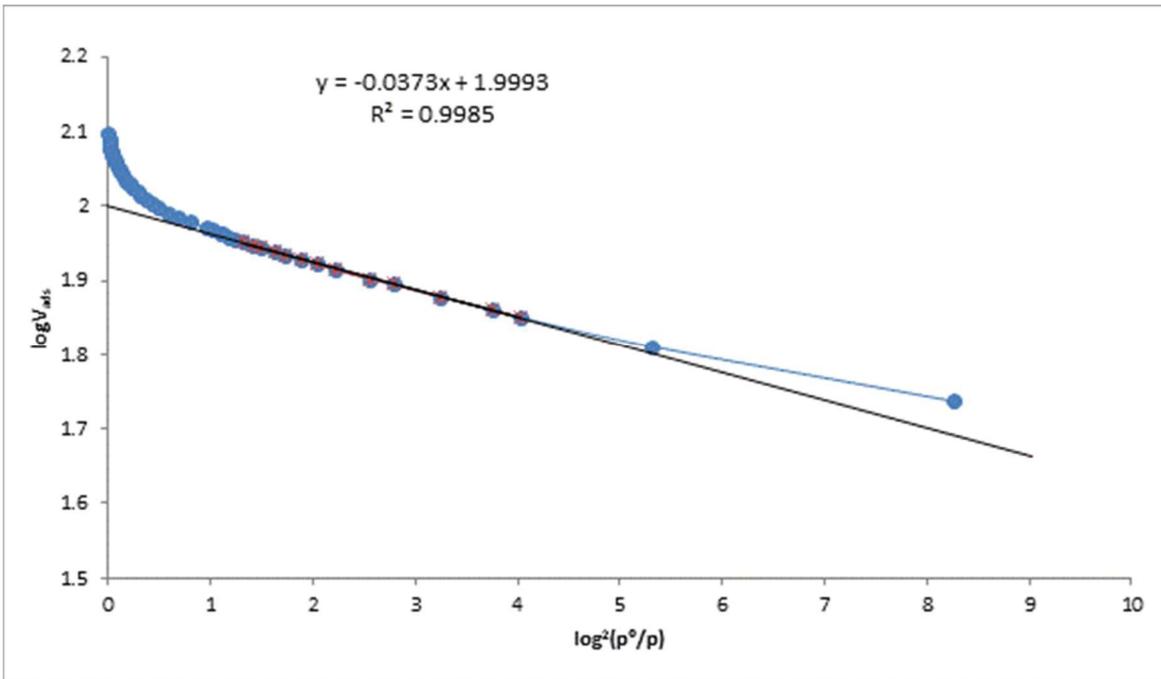


Figura A1.6. Representação gráfica da aplicação do método DR à amostra CAF-16

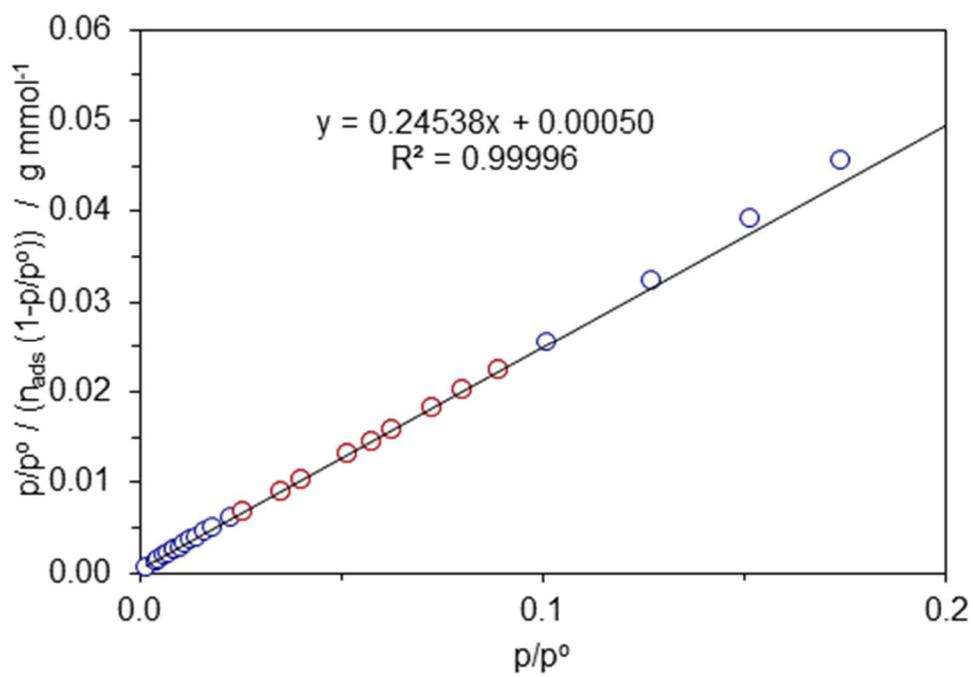


Figura A1.7. Representação gráfica da aplicação do método BET à amostra CAF-40

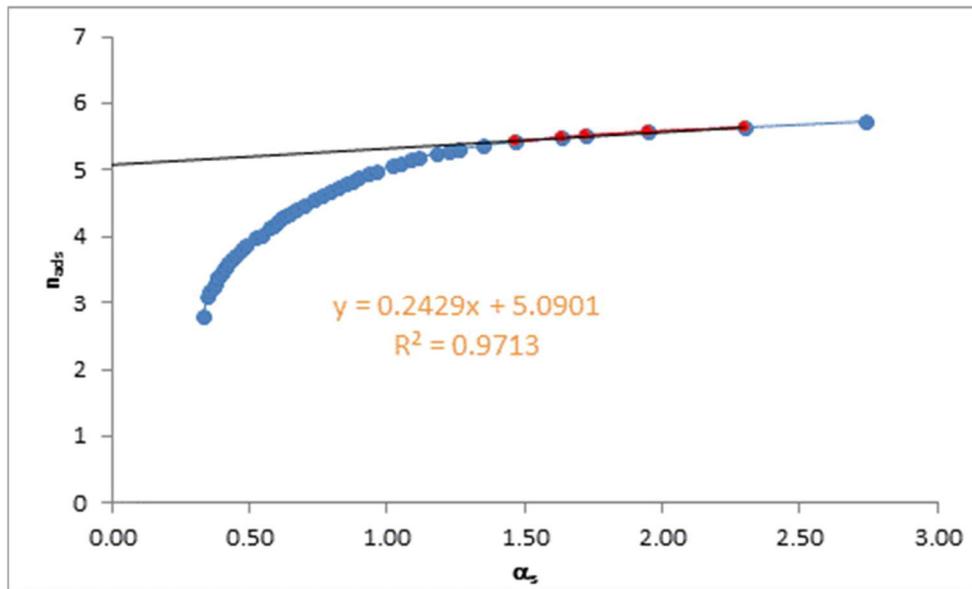


Figura A1.8. Representação gráfica da aplicação do método alfa s à amostra CAF-40

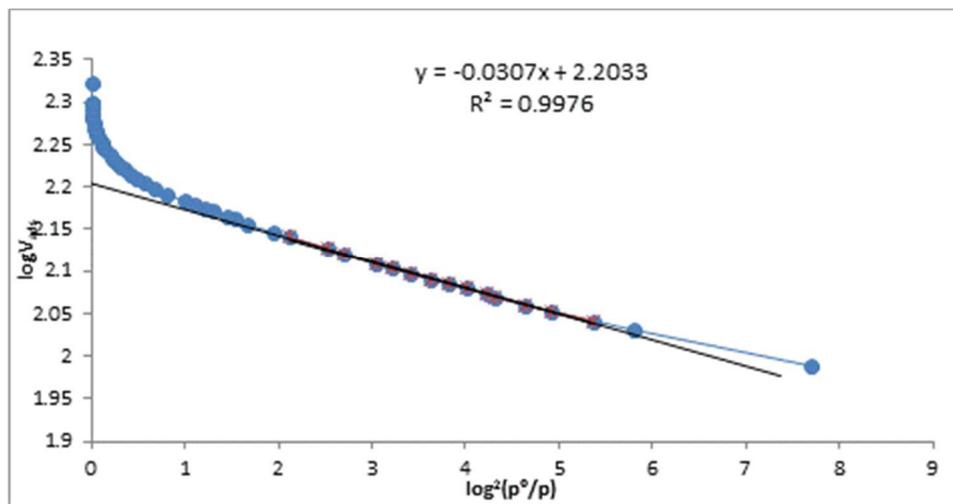


Figura A1.9. Representação gráfica da aplicação do método DR à amostra CAF-40

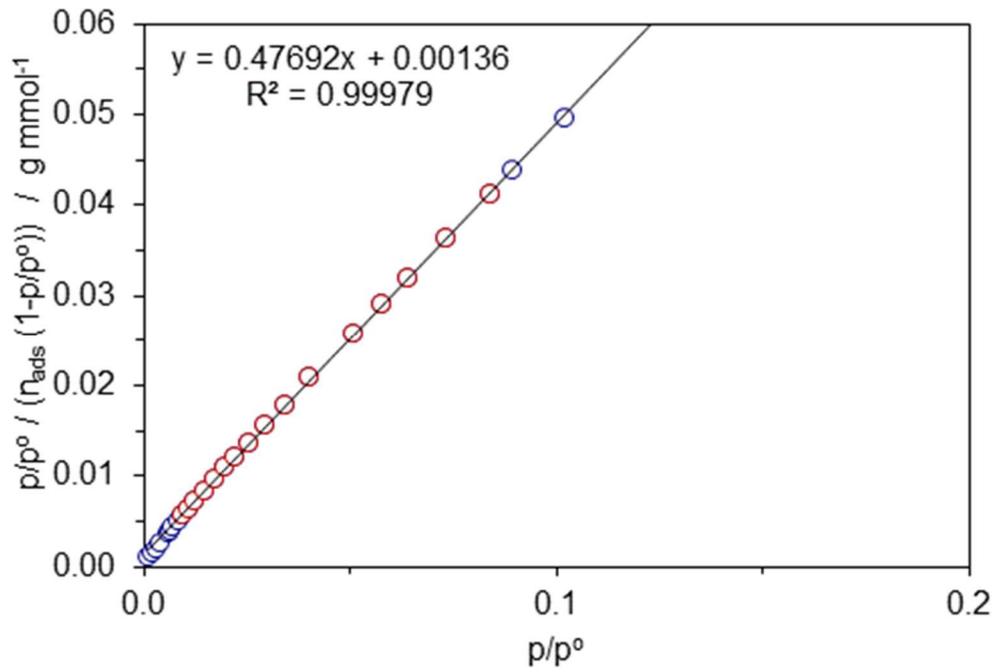


Figura A1.10. Representação gráfica da aplicação do método BET à amostra CAF-70

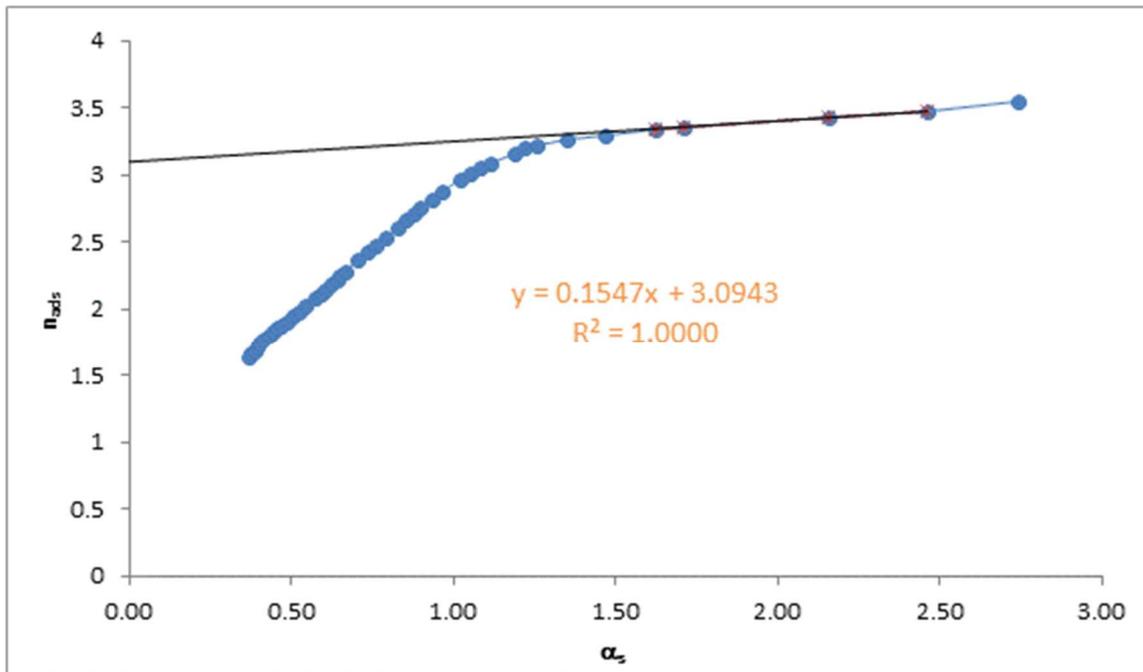


Figura A1.11. Representação gráfica da aplicação do método alfa s à amostra CAF-70

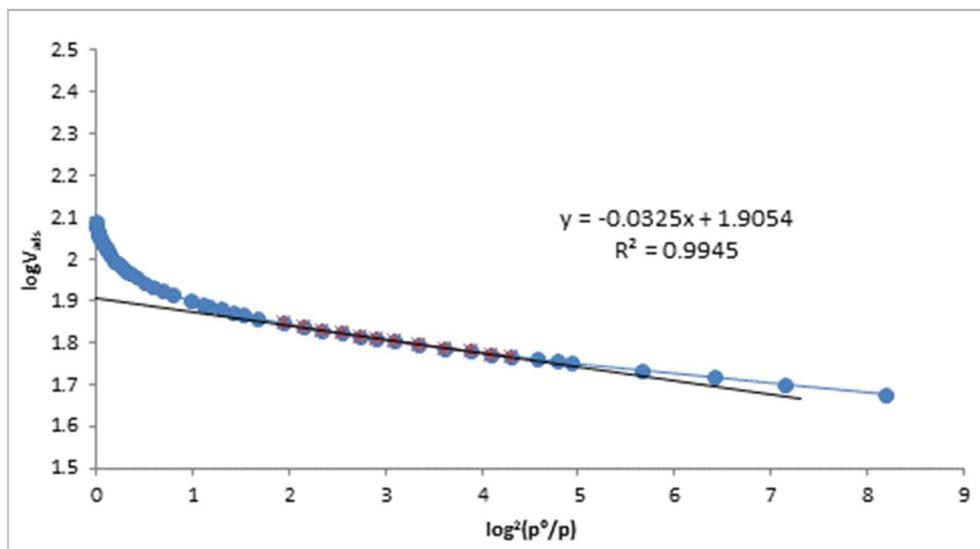


Figura A1.12. Representação gráfica da aplicação do método DR à amostra CAF-70

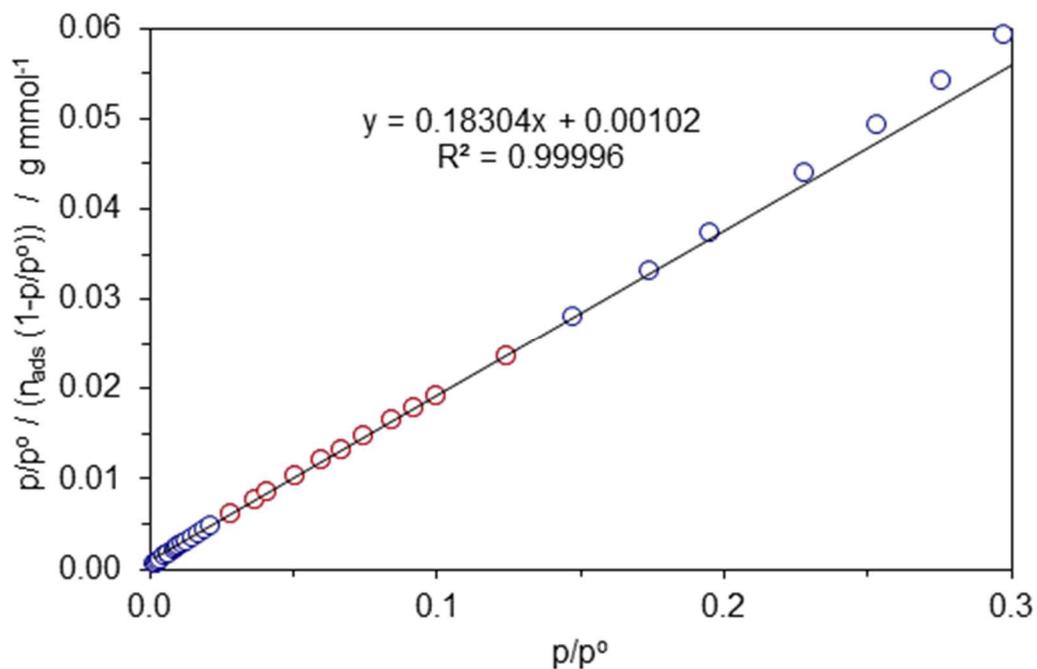


Figura A1.13. Representação gráfica da aplicação do método BET à amostra CA-H₃PO₄

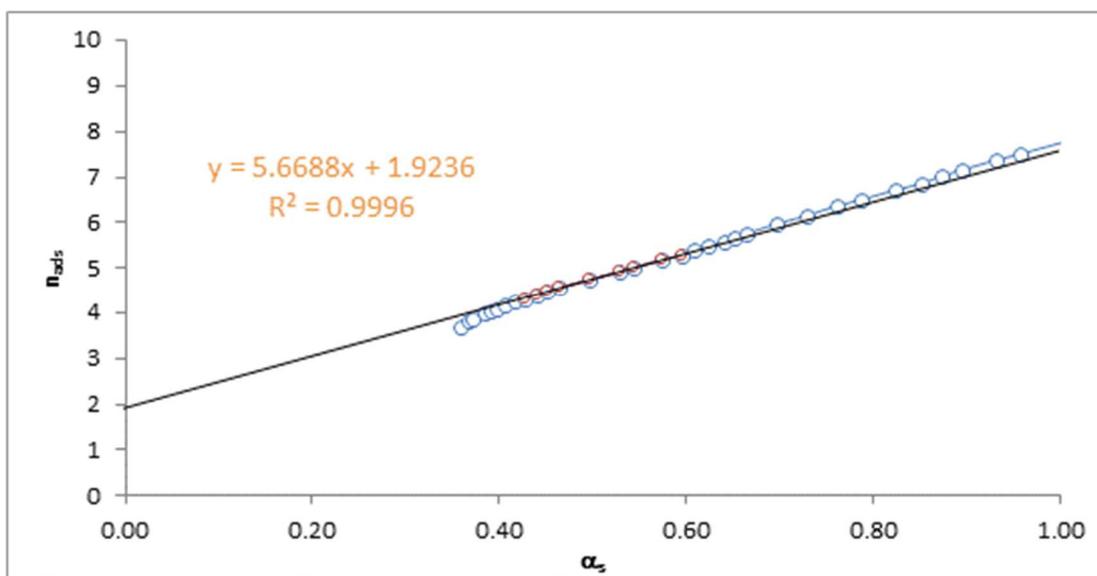


Figura A1.14. Representação gráfica da aplicação do método alfa s à amostra CA-H₃PO₄

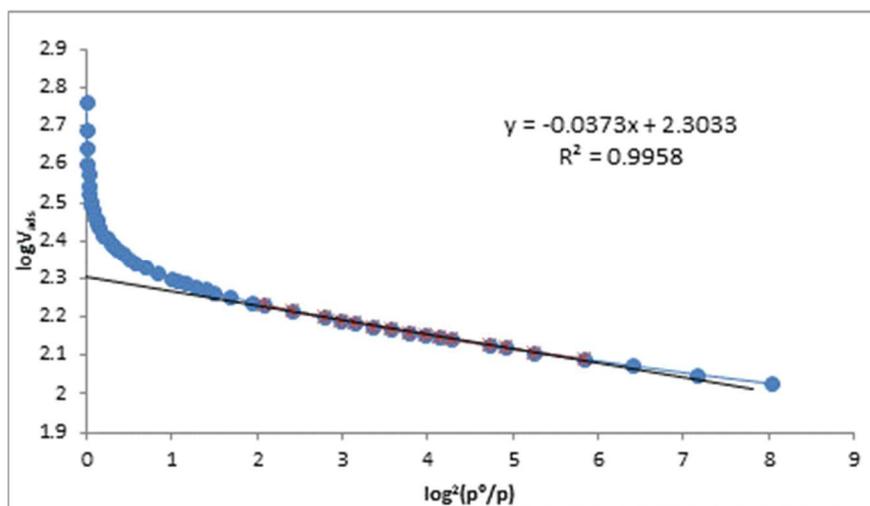


Figura A1.15. Representação gráfica da aplicação do método DR à amostra CA-H₃PO₄

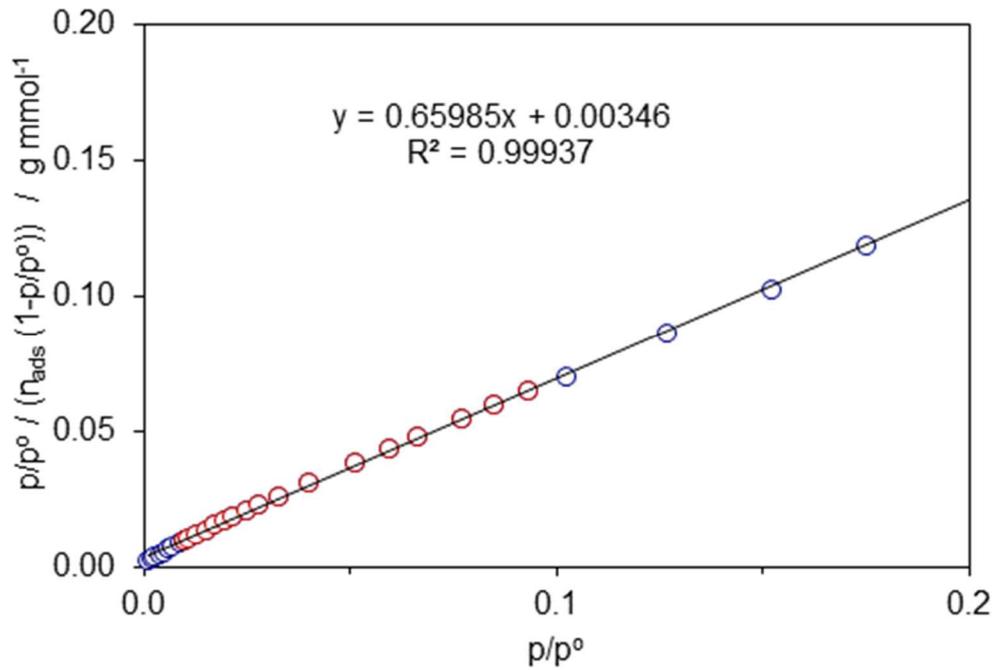


Figura A1.16. Representação gráfica da aplicação do método BET à amostra CA-KOH

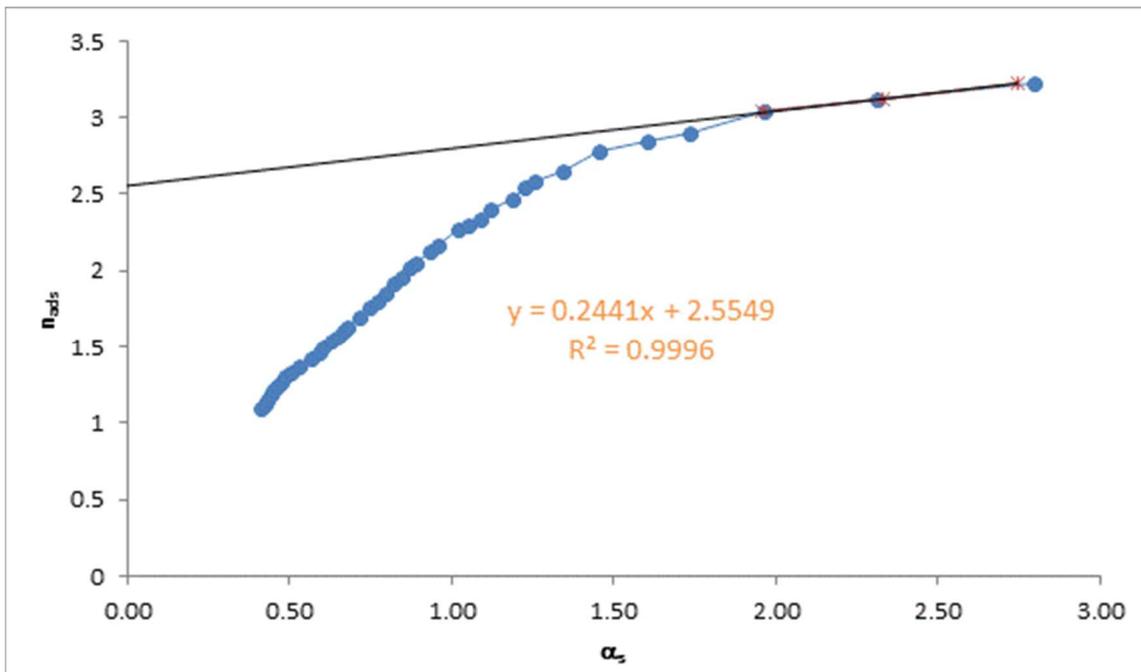


Figura A1.17. Representação gráfica da aplicação do método alfa s à amostra CA-KOH

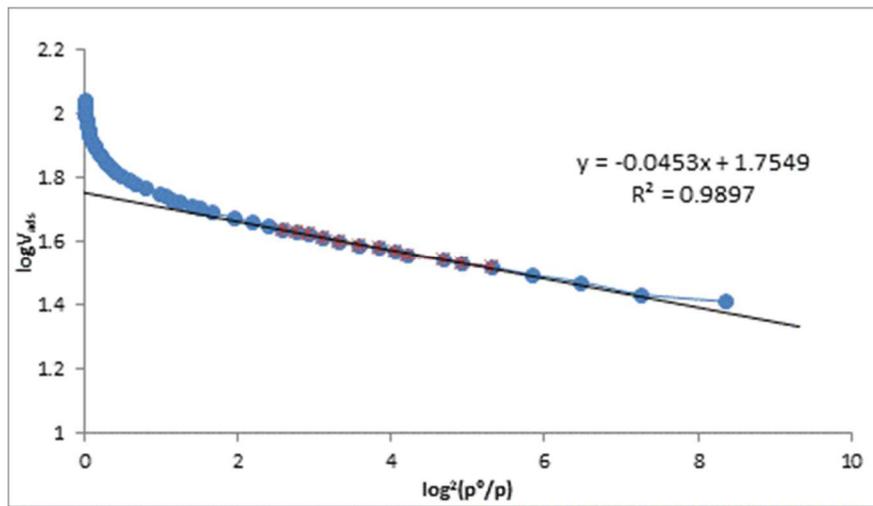


Figura A1.18. Representação gráfica da aplicação do método DR à amostra CA-KOH

ANEXO – A2. Curvas de Calibração

Tabela A2.1. As concentrações da solução de Diuron da recta da calibração

Concentração Deuron (mg/L)	Absorvência		pH
	λ max 248	λ min 212nm	
0	0	0	
1.5	0.0783	0.06	5
4.5	0.2846	0.3847	5
6	0.4096		5
8.1	0.5286	0.7745	5
10.5	0.6916	1.0293	5
12	0.7933	1.1875	5
16.5	1.0993	1.6721	5
21	1.3992	2.146	5
30	2.0347	3.217	5

Tabela A2.2. As concentrações da solução de ácido do nicotínico meio base da recta calibração

Concentração Acido Nicotínico (mg/mL)	Absorvancia		pH
	λ Max 262.76	λ min 219.55 nm	
0	0	0	
6	0.1166	0.4354	13
10	0.3220	0.2420	13
20	0.4794	1.0986	13
25	0.6520	1.0810	13
30	0.7326	1.8025	13
40	0.9777	2.6193	13
50	1.2450	2.6150	13
75	1.8640	10.000	13
100	2.4960		13
125	3.1210		13

Tabela A2.3 As concentrações da solução de ácido do nicotínico meio ácido da recta calibração

Concentração Acido Nicotínico (mg/mL)	Absorvancia		pH
	λ Max	λ min	
	260.62	211,87 nm	
0	0	0	
5	0.2515	0.2660	1
10	0.4023	0.4084	1
20	0.8257	0.8564	1
25	1.0234	1.0525	1
30	1.2470	1.2932	1
40	1.6765	1.7339	1
50	2.0846	2.1349	1
75	3.1541	3.2481	1
100	4.6471		1
125	5.5631		1

Tabela A2.4. As concentrações da solução de ácido do nicotínico meio Neutra da recta calibração

Concentração Acido Nicotínico (mg/mL)	Absorvência		pH
	λ Max	λ min	
	261.5	209.2 nm	
0	0	0	
4	0.1689	0.2407	5
10	0.3513	0.5212	5
20	0.6912	1.0059	5
25	0.8799	1.2600	5
30	1.0628	1.512	5
34	1.2949	1.9074	5
40	1.5222	2.2362	5
44	1.6681	2.4063	5
50	2.1085	3.0003	5
75	2.7239	4.1121	5
100	3.8334		

ANEXO – A3. Espectros FTIR

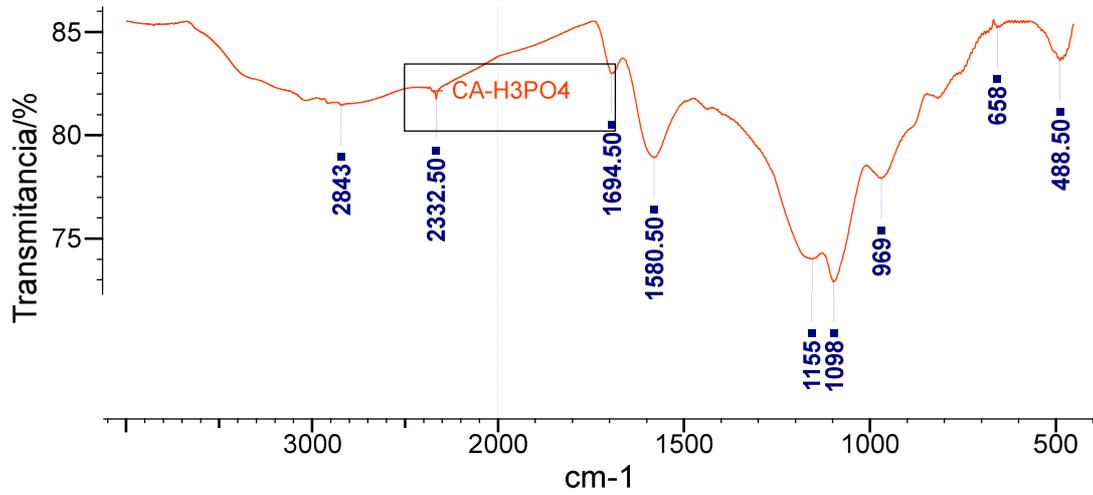


Figura A3.1. Espectro FTIR da amostra CA-H₃PO₄.

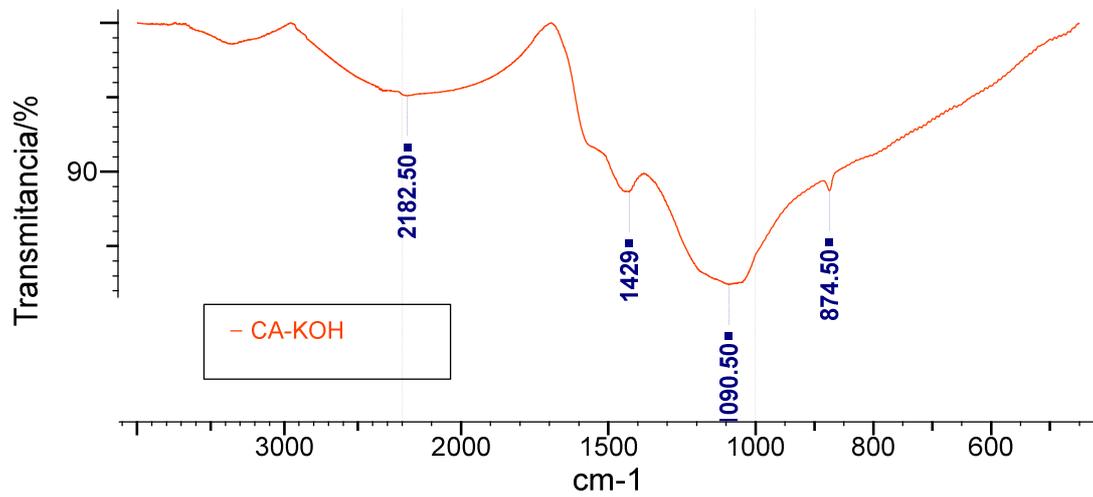


Figura A3.2. Espectro FTIR da amostra CA-KOH.

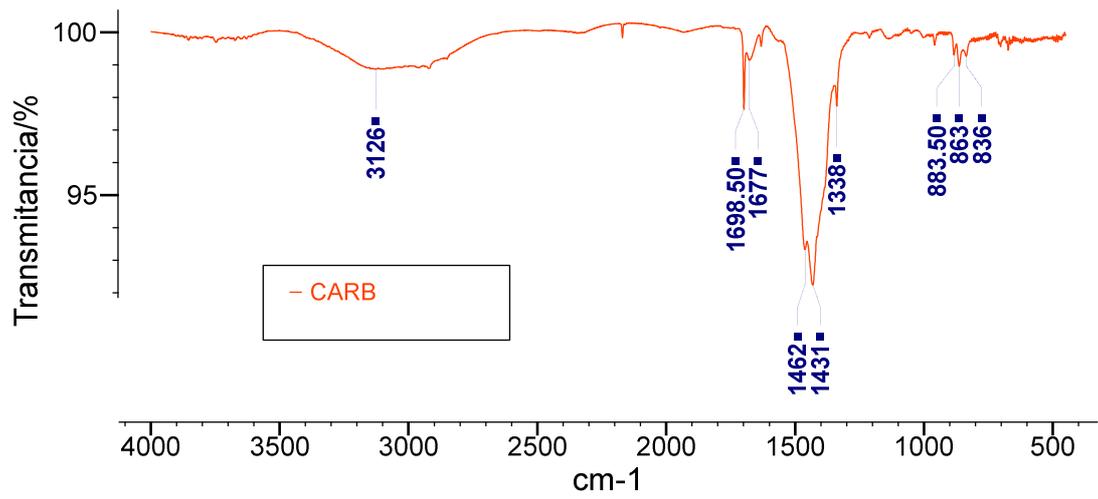


Figura A3.3. Espectro FTIR da amostra CARB.

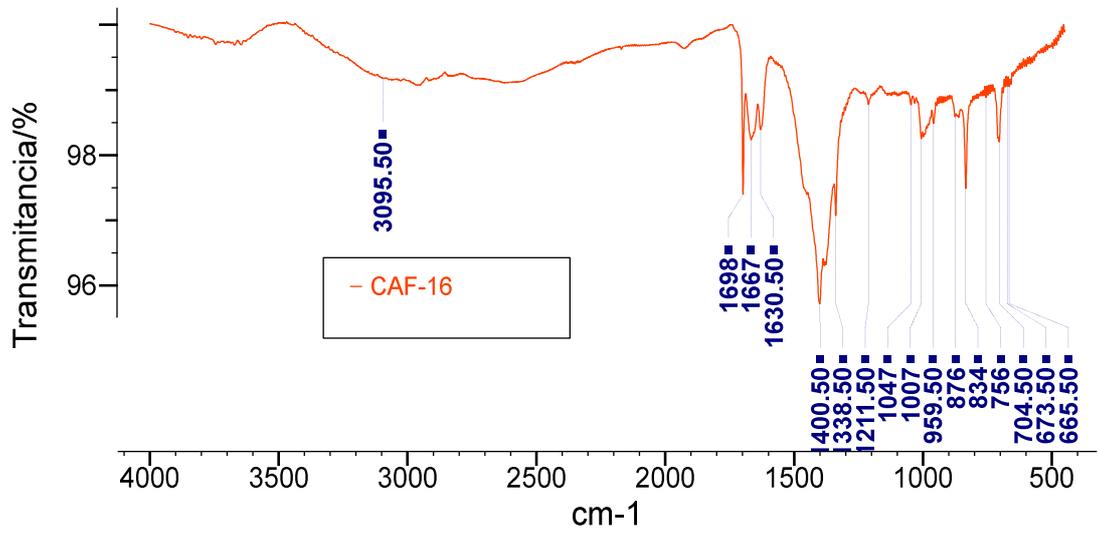


Figura A3.4. Espectro FTIR da amostra CAF-16.

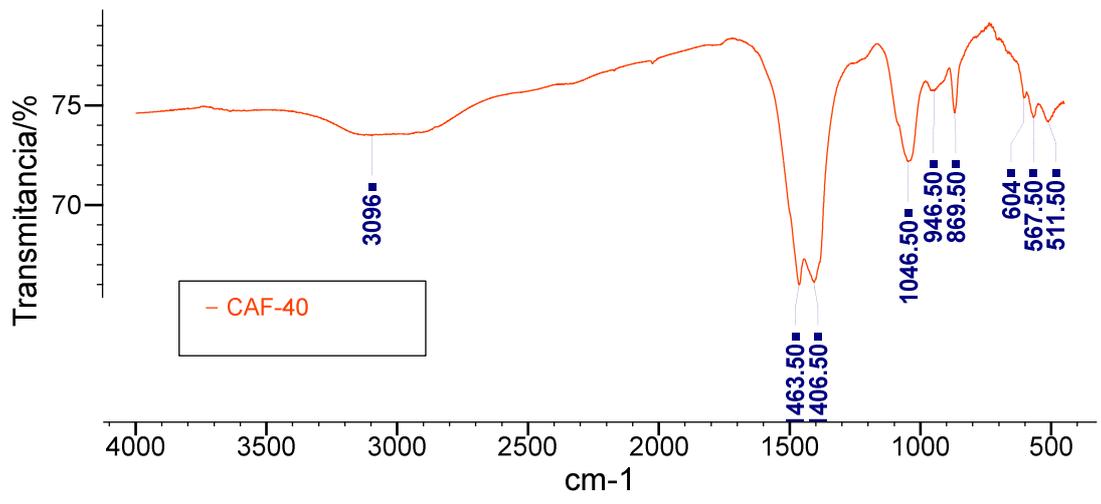


Figura A3.5. Espectro FTIR da amostra CAF-40.

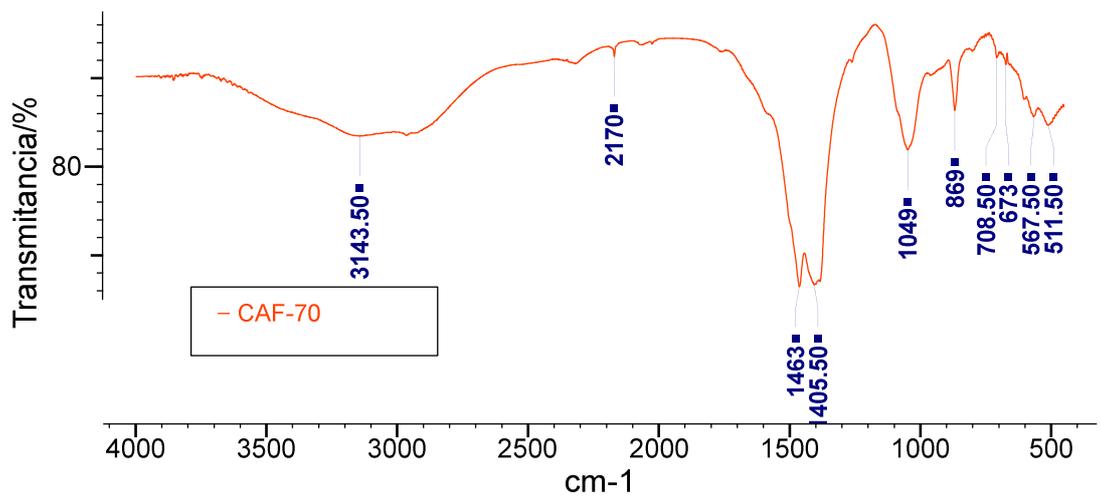


Figura A3.6. Espectro FTIR da amostra CAF-70.