



UNIVERSIDADE DE ÉVORA
ESCOLA DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**ESTUDOS COMPARATIVOS DE
ADSORÇÃO DE 4-ETILFENOL EM
CARVÕES ATIVADOS NA INDÚSTRIA
VINÍCOLA**

Patrícia Maria Gomes de Almeida

Orientação: Paulo Alexandre Mira Mourão

Mestrado em Química

Área de especialização: *Materiais*

Dissertação

Évora, 2015

Esta folha foi intencionalmente deixada em branco

Dissertação realizada sob a orientação do Investigador Doutor Paulo Mourão, apresentado na Universidade de Évora, para a obtenção do Mestrado em Química.

Agradecimentos

Terminada mais uma etapa do percurso académico, vejo aprofundado o conhecimento na área de Química de Superfícies, bem como o gosto pela mesma.

O trabalho decorreu no laboratório da Cooperativa Agrícola Santo Isidro de Pegões, e apesar de todas as dificuldades que surgiram, o balanço é positivo. O Professor Paulo Mourão esteve sempre presente e foi portanto uma grande ajuda, mostrando-se sempre disponível.

No entanto, além do apoio com que contei sempre do Professor Paulo Mourão, não posso deixar de agradecer o apoio e a contribuição de algumas pessoas, tais como:

- A Professora Doutora Manuela Carrott pelos conhecimentos transmitidos ao longo de todo o percurso académico, Licenciatura e Mestrado, e por ter despoletado o meu gosto por esta área da Química.
- O Professor Doutor Peter Carrott, pelos conhecimentos transmitidos ao longo de todo o meu percurso académico.
- A Sigma-Aldrich, por ter fornecido as amostras de PSA para os ensaios em vinho.
- O Sr. Vitaliy Sobchuk, da empresa StabVida, por ter cedido o vinho livre de 4-etilfenol, utilizado nos ensaios em vinho real.
- O Eng.º Jaime Quendera, por ter permitido este estudo no laboratório da Cooperativa.
- A minha colega Inês Carvalho, por me ter apoiado em todas as tarefas, para que eu pudesse realizar os ensaios e medições que constam nesta tese.
- A todos os meus amigos, restantes colegas e familiares, muito obrigado por tudo.

Resumo

Estudos comparativos de adsorção de 4-etilfenol em carvão ativado na indústria vinícola

Compararam-se carvões ativados, comerciais e obtidos experimentalmente, na adsorção de 4-etilfenol.

Traçaram-se as isotérmicas de equilíbrio para cada carvão ativado e tratou-se os dados com os modelos de Langmuir e de Freundlich. O carvão ativado Merck foi o melhor adsorvente para a remoção do 4-etilfenol. O CA.CO₂, carvão ativado obtido a partir da cortiça, revelou ser o melhor entre os carvões preparados em laboratório.

Preparam-se soluções hidroalcoólicas e traçou-se as isotérmicas de adsorção para cada um dos carvões ativados neste novo sistema. Notou-se diminuição na capacidade de adsorção dos carvões ativados, em comparação com a fase aquosa.

Nos testes com vinho comparou-se o CA.CO₂ com o carvão ativado comercial Gota, utilizado para remover o 4-etilfenol.

Tanto o carvão ativado experimental CA.CO₂ como o carvão comercial Gota são bons adsorventes deste composto fenólico, não alterando as características do vinho. O CA.CO₂ apresenta potencial nesta área visto que, apesar de não ter sido produzido especificamente para este fim, se adapta perfeitamente.

Abstract

Comparative adsorption studies of 4-ethylphenol in activated carbon in wine industry

The following work is a comparative study between activated carbons, commercial and experimental, in the adsorption of 4-ethylphenol.

The equilibrium isotherms in liquid phase solutions for each activated carbon were obtained and the data were treated with Langmuir and Freundlich equation models. The Merck and the CA.CO₂ activated carbons were the best adsorbents.

After the liquid phase assay with 4-ethylphenol solutions, hydroalcoholic solutions assays were made.

The hydroalcoholic adsorption isotherms were obtained for each commercial and experimental activated carbon and the data were treated the same way. The adsorption capacity of the studied carbons suffers decrease with the ad of alcohol.

To conclude, tests in wine were made with CA.CO₂ and commercial activated carbon Gota, specific for removal of defects in wine.

Both activated carbons were able to remove 4-ethylphenol without damaging the wine. The experimental activated carbon CA.CO₂ shows great potential for further applications in wine treatment.

Lista de Abreviaturas

A_{BET} = área BET

a_m = área efetiva ocupada pela molécula de adsorvato

A_s = área superficial

A_{ext} = área externa

A = absorvância

C_i = concentração inicial

C_{eq} = concentração de equilíbrio

C = constante de BET

CVE = cross-validation error

FTIR = infravermelho por transformada de Fourier

GC = gas chromatography

HPLC = high performance liquid chromatography

K_L = constante de Langmuir

K_F = constante de Freundlich

$K_{2^{\text{a}} \text{ adsorção}}$ = constante de cinética de pseudo 2ª ordem.

L = constante de Avogadro ($6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

l = percurso ótico

M = massa molar do adsorvato

$m_{\text{adsorvente}}$ = massa do adsorvente

min = minutos

n_m = capacidade da monocamada

n_{ads} = quantidade adsorvida por grama de sólido

p = pressão de equilíbrio do adsorvato

p^0 = pressão de saturação do adsorvato

p/p^0 = pressão relativa

p.a. = pureza analítica

p.c.z = ponto de carga zero

PSA = amina primária/secundária

pK_a = constante de acidez, em logaritmo

PLS = partial least squares

q_e = quantidade de adsorvato no equilíbrio

q_t = quantidade de adsorvato adsorvido no tempo t

r.p.m. = rotações por minuto

R^2 = coeficiente de correlação

SEM = scanning eletron microscope

$t_{1/2}$ = tempo de meia-vida

t = tempo

UV-Vis = ultravioleta-visível

u.a. = unidades de absorvância

V_p = volume de poros

V_{mic} = volume microporoso

V = volume da solução

V_{DR} = volume poroso

λ = comprimento de onda

ϵ = absorvidade molar

% vol = grau alcoólico

Índice Geral

Agradecimentos	V
Resumo	VII
Abstract	VIII
Lista de Abreviaturas	IX
Índice Geral	XI
Índice de Anexos	XIV
Índice de Figuras	XIV
Índice de Tabelas	XVI
1 - Introdução	1
1.1 - O Vinho	2
1.1.1 - Origem da videira e do vinho	2
1.1.2 - Características da uva e do vinho	3
1.1.2.1- Determinações de alguns parâmetros nas uvas e no vinho	5
1.1.3 - Defeitos do vinho	7
1.1.3.1- Dekkera/Brettanomyces	7
1.2 - Materiais de carbono, o carvão ativado	8
1.2.1- Precursores	9
1.2.2- Produção de carvão ativado	11
1.2.3- Estrutura física e química de carvões ativados	12

1.3- A adsorção	13
1.3.1- Classificação das isotérmicas de adsorção	16
1.3.2- Características adsorptivas do carvão ativado	17
1.3.3- Adsorção em fase líquida	20
1.3.3.1- Interações adsorvente/adsorptivo	21
1.3.4- Classificação das isotérmicas	22
1.3.4.1- Equação de Langmuir	23
1.3.4.2- Equação de Freundlich	23
1.4- Espectrofotometria de ultravioleta-visível (UV-Visível)	24
1.5- Estudos cinéticos de adsorção: modelos cinéticos	25
2 – Parte Experimental	27
2.1- Reagentes	28
2.2- Equipamento e consumíveis	29
2.3- Procedimento experimental	30
2.3.1- Caracterização dos materiais porosos	30
2.3.2- Estudos de adsorção em fase líquida	31
2.3.2.1- Soluções aquosas	31
2.3.2.1.1- Estudos cinéticos de adsorção	32
2.3.2.1.2- Isotérmicas experimentais preliminares exploratórias em fase líquida	33
2.3.2.1.3- Isotérmicas em fase líquida dos carvões ativados comerciais	33

2.3.2.2- Soluções hidroalcoólicas	33
2.3.2.2.1- Estudos cinéticos de adsorção em meio hidroalcoólico	33
2.3.2.2.2- Isotérmicas hidroalcoólicas: carvões ativados experimentais e comerciais	34
2.3.2.3- Ensaio em fase líquida com vinho	34
2.3.2.3.1- Preparação da amostra por extração com PSA	35
2.3.2.3.2- Avaliação da capacidade de adsorção da fase sólida, PSA, quando isolada	35
2.3.2.3.3- Estudo do perfil físico-químico do vinho	35
3- Apresentação e Discussão de Resultados	37
3.1- Estudos de adsorção em fase líquida: soluções aquosas	38
3.1.1- Estudos cinéticos de adsorção de 4-etilfenol, em solução aquosa	38
3.1.2- Adsorção em fase líquida	41
3.1.3- Equações de Langmuir e de Freundlich	43
3.2- Estudos de adsorção em fase líquida: soluções hidroalcoólicas	48
3.2.1- Estudos cinéticos de adsorção de 4-etilfenol, em meio hidroalcoólico	48
3.2.2- Isotérmicas em fase líquida dos carvões comerciais	50
3.2.3- Equações de Langmuir e de Freundlich	52
3.3- Estudos de adsorção em fase líquida: ensaios em vinho	56
3.3.1- Teste de impacto dos carvões ativados nos restantes parâmetros físico-químicos do vinho	59
4- Conclusão	61
5- Bibliografia	65

6- Anexos	69
-----------------	----

Índice de Anexos

Anexo 1: Espectros de UV-Visível	II
Anexo 2: Curvas de calibração do 4-etilfenol	IV
Anexo 3: Cinéticas de adsorção	IX
Anexo 4: Isotérmicas em fase líquida: soluções aquosas	XIII
Anexo 5: Isotérmicas em fase líquida: soluções hidroalcoólicas	XV
Anexo 6: Valores utilizados para os modelos de Freundlich e de Langmuir	XIII

Índice de Figuras:

Figura 1.1: FTIR Winescan, modelo Flex, pertencente à Adega de Pegões	7
Figura 1.2: Interface do FTIR winescan Flex	7
Figura 1.3: Microfotografia SEM de cortiça natural	10
Figura 1.4: a) Cortiça carbonizada a 800 °C com azoto; b)Cortiça carbonizada e ativada fisicamente a 64.5% burn-off; c) Cortiça ativada quimicamente	11
Figura 1.5: Esquema apresentando os diferentes tipos de poros em um sólido quanto à forma: (T) poro de transporte, (A) poro aberto, (F) poro fechado e (G) poro tipo gaiola	15
Figura 1.6: Classificação de isotérmicas de adsorção (à esquerda) e dos ciclos de histerese (à direita)	16
Figura 1.7: Principais isotérmicas de adsorção em fase líquida, segundo a classificação de Giles e Smith (1974), adaptado de Giles	22

Figura 3.1: Espectros de UV-Vis para o 4-etilfenol, em meio ácido, básico e inalterado	38
Figura 3.2: Cinética de adsorção de 4-etilfenol em solução aquosa, com carvão ativado Merck, com meios de doseamento variados (ácido, básico e inalterado)	39
Figura 3.3: Modelo de cinética de pseudo 2ª ordem, para os doseamentos ácido, básico e inalterado	40
Figura 3.4: Isotérmicas experimentais de adsorção de 4-etilfenol nos vários carvões ativados comerciais, em soluções aquosas	41
Figura 3.5: Isotérmicas experimentais de adsorção de 4-etilfenol nos vários carvões ativados experimentais em soluções aquosas	42
Figura 3.6: Representação para o modelo de Langmuir dos sistemas carvões ativados comerciais e 4-etilfenol, em meio aquoso	43
Figura 3.7: Representação para o modelo de Freundlich dos sistemas carvões ativados comerciais e 4-etilfenol, em meio aquoso	44
Figura 3.8: Representação do modelo de Langmuir para os carvões ativados experimentais, em solução aquosa	46
Figura 3.9: Representação gráfica do modelo de Freundlich para os sistemas carvões ativados experimentais e 4-etilfenol	46
Figura 3.10: Cinética de adsorção de 4-etilfenol, em solução hidroalcoólica, com carvão ativado	48
Figura 3.11: Modelo de cinética de pseudo 2ª ordem	49
Figura 3.12: Isotérmicas experimentais de adsorção de 4-etilfenol, nos diferentes carvões ativados em soluções hidroalcoólicas	50
Figura 3.13: Isotérmicas experimentais de adsorção de 4-etilfenol, nos diferentes carvões ativados laboratoriais, em solução hidroalcoólica	51
Figura 3.14: Representação para o modelo de Langmuir dos sistemas carvões ativados comerciais e 4-etilfenol, em meio hidroalcoólico	52

Figura 3.15: Representação para o modelo de Freundlich dos carvões ativados comerciais, em solução e 4-etilfenol, em meio hidroalcoólico	53
Figura 3.16: Representação para o modelo de Langmuir dos sistemas carvões ativados experimentais e 4-etilfenol, em meio hidroalcoólico	55
Figura 3.17: Representação gráfica do modelo de Freundlich para os carvões ativados experimentais, em solução hidroalcoólica	55
Figura 3.18: Isotérmicas experimentais de adsorção de 4-etilfenol nos carvões ativados Gota e CA.CO2 em solução de vinho real	57
Figura 3.19: Representação para o modelo de Langmuir dos sistemas carvões Gota e CA.CO2 com 4-etilfenol, em solução de vinho real	57
Figura 3.20: Representação para o modelo de Freundlich dos sistemas carvões Gota e CA.CO2 com 4-etilfenol, em solução de vinho real	58

Índice de Tabelas:

Tabela 1.1: Composição das uvas e percentagem relativa dos seus constituintes	4
Tabela 1.2: Composição do vinho	5
Tabela 2.1: Caraterísticas dos diferentes reagentes utilizados	28
Tabela 2.2: Caraterísticas do composto fenólico utilizado no estudo de adsorção em fase líquida	28
Tabela 2.3: Estrutura do composto fenólico utilizado nos ensaios de adsorção em fase líquida	28
Tabela 2.4: Caraterísticas dos carvões ativados comerciais em estudo	30
Tabela 2.5: Caraterísticas dos carvões ativados produzidos em laboratório	30

Tabela 3.1: Valores obtidos pelo tratamento de resultados da cinética	40
Tabela 3.2: Parâmetros obtidos pela aplicação dos modelos de Langmuir e de Freundlich às isotérmicas experimentais, para os carvões comerciais	45
Tabela 3.3: Parâmetros obtidos pela aplicação dos modelos de Langmuir e de Freundlich às isotérmicas experimentais, para os carvões preparados em laboratório	47
Tabela 3.4: Valores obtidos pelo tratamento dos resultados da cinética, para a solução hidroalcoólica	49
Tabela 3.5: Parâmetros obtidos pela aplicação dos modelos de Langmuir e de Freundlich às isotérmicas experimentais dos carvões ativados comerciais	54
Tabela 3.6: Parâmetros obtidos pela aplicação dos modelos de Langmuir e de Freundlich às isotérmicas experimentais com carvões ativados de cortiça	56
Tabela 3.7: Parâmetros obtidos pela aplicação dos modelos de Langmuir e de Freundlich às isotérmicas experimentais, carvões ativados Gota e CA.CO ₂	58
Tabela 3.8: Parâmetros físico-químicos, comparação entre valores antes e após aplicação dos carvões ativados.....	59

Esta folha foi intencionalmente deixada em branco

1. Introdução

1.1. O vinho

O vinho é o produto obtido pela fermentação total ou parcial de uvas. A composição do vinho está diretamente ligada à uva que lhe deu origem. Sabe-se, desde 1860 e graças a Louis Pasteur, que o vinho não é produto do acaso, mas o resultado de uma fermentação produzida por organismos [1].

Durante a vinificação, as uvas esmagadas sofrem a ação de leveduras, as quais atacam principalmente os açúcares presentes na polpa, formando a partir deles etanol e dióxido de carbono. No entanto, formam-se outras substâncias durante este processo, de acordo com o tipo de uva (casta e maturação da mesma), tipo de levedura e as condições durante o processo de fermentação [1].

O mosto é o sumo da uva, o qual pode conter fragmentos de engaço e de película, no caso da vinificação de vinho tinto, ou só o sumo limpo, para o caso da vinificação de vinho branco [1].

Quando se prova vinhos encontra-se uma variedade de aromas, desde o frutado, floral, especiarias, entre muitos outros, assim como paladares que vão desde o adstringente ao encorpado. Esta grande diversidade deve-se aos numerosos compostos químicos, como álcoois, açúcares, ácidos e polifenóis, que sofrem uma infinidade de combinações, dando origem a diversas sensações olfativas e gustativas [1].

As videiras que produzem as uvas pertencem ao género *Vitis*, e existem mais de 40 espécies diferentes, sendo as mais conhecidas, e também as mais importantes, a *vitis vinífera* da Europa, *vitis labrusca*, *vitis riparia*, *vitis aestivalis* americanas e *vitis berlandieri* americana e asiática [1].

1.1.1. Origem da videira e do vinho

Segundo estudos arqueológicos, pensa-se que as plantas do género *Vitis* existiam já no período terciário. O género *vitis vinífera* surge somente na Era Quaternária, antes do aparecimento do homem na terra [2].

As origens do vinho reportam ao 5º e 6º milénios a.C. na região norte do Cáucaso (hoje Geórgia e Arménia), altura de que datam as primeiras ferramentas e recipientes rudimentares para a produção de vinho. No entanto, é provável que os povos nómadas fermentassem uvas e bagas, fazendo vinho já há 6000 – 7000 anos [2].

Apesar da controvérsia gerada em torno deste assunto, acredita-se que a vinha tenha sido cultivada pela primeira vez, na Península Ibérica no Vale do Tejo e Sado, 2 000 anos a.C., pelos Tartessos, uns dos mais antigos habitantes desta Península. Esta civilização, já bastante avançada, estabelecia negociações comerciais com outros povos. Nestas negociações já se utilizava o vinho como moeda de troca no comércio de metais [3].

No século X a.C. os fenícios apoderaram-se do comércio dos Tartessos, incluindo o vinho. Estes povos introduziram algumas castas de videiras na Lusitânia [3].

Com a chegada dos Gregos, no século VII a.C. a viticultura desenvolveu-se bastante, nomeadamente no que diz respeito às técnicas de vinificação [3].

No século VI a.C. os Celtas trouxeram para a Península Ibérica as variedades de videira que já cultivavam, bem como técnicas de tanoaria [3].

Em 194 a.C. a expansão guerreira de Roma na Península Ibérica conduziu aos primeiros contactos com os Lusitanos. Seguiram-se longos anos de guerra, da qual os Romanos saíram vitoriosos dois séculos depois, com a conquista de toda a península em 15 a.C.[3].

A romanização da Península veio modernizar a cultura da vinha, com a introdução de novas variedades de uva e com o aperfeiçoamento das técnicas de cultivo, designadamente a poda. Esta foi uma época de desenvolvimento considerável da cultura da vinha, de forma a dar resposta à necessidade de se enviar frequentemente vinho para Roma, onde o consumo aumentava e a produção própria não satisfazia a procura [3].

Seguiram-se as **invasões bárbaras** e, com elas, a decadência do Império Romano. A Lusitânia foi disputada aos romanos por Suevos e Visigodos que acabaram por vencê-los em **585 d.C.** Com o decorrer do tempo dá-se a fusão de raças e culturas, passando-se do paganismo à adoção do Cristianismo [3].

Nesta época (séculos VI e VII d.C.) observa-se grande expansão do Cristianismo, embora já fosse conhecido na Península Ibérica desde o século II. O vinho reveste-se agora de maior importância, tornando-se indispensável para o ato sagrado da comunhão e documentos canónicos da época evidenciam a obrigatoriedade da utilização do vinho genuíno da videira na celebração da missa. Este era considerado um produto não corrompido, e apenas se adicionava uma pequena porção de água [3].

Ao assimilar a civilização e religião dos romanos os “bárbaros” adotaram igualmente o vinho, visto que esta era a bebida dos povos “civilizados” [3].

1.1.2. Características da uva e do vinho

O cacho da uva é composto por uma parte lenhosa, designada engaço, e uma parte carnuda, os bagos. O bago possui uma capa de espessura variável, que é a película, e na parte interior encontra-se a polpa e as sementes (que podem variar de zero até quatro, consoante a variedade) [1].

Na tabela 1.1 encontram-se referidos os diferentes constituintes das uvas, e as respetivas percentagens em que estes surgem nas mesmas.

Tabela 1.1: Composição dos cachos das uvas e percentagem relativa dos seus constituintes [1].

	Composição dos cachos das uvas	% Relativas dos seus constituintes
Engaço	Água	70 - 80
	Matérias Lenhosas	10 - 15
	Tanino	02 - 3,5
	Matérias ácidas, minerais e nitrogenadas	04 - 07
Bago	Polpa	85 - 90
	Películas	07 - 10
	Semente	02 - 05
Película	Água	75 - 80
	Tanino	01 - 02
	Matérias ácidas, minerais e azotadas	04 - 06
	Água	70 - 80
Polpa (madura)	Açúcar	10 - 25
	Ácidos orgânicos	0,5 - 1,5
	Matérias minerais, pépticas e azotadas	04 - 07
	Água	35 - 40
	Matérias gordurosas	10 - 16
Semente	Tanino	07 - 08
	Ácidos	0,2 - 01
	Matérias minerais e azotadas	06 - 07
	Substâncias hidrocarbonadas	35

Na tabela seguinte, tabela 1.2, pode-se verificar a composição do vinho, e as percentagens em que surgem os diferentes constituintes. A constituição do vinho é muito diferente da constituição das uvas, mas a composição química e estado sanitário em que se encontram as uvas é muito importante, se não crucial, para que se produza vinhos de qualidade.

Tabela 1.2: Composição do vinho [1].

Composição do Vinho	Concentração dos seus constituintes (g/l)
Água	800 - 900
Álcool	70 – 100
Glicerol	3 – 10
Ácido tartárico	2 – 5
Ácido málico	0 – 10
Ácido láctico	1 – 5
Ácido sucínico	0,5 – 1,5
Açúcares redutores	0,5 – 5
Potássio	0,7 – 2
Substâncias azotadas	2 – 4
Compostos fenólicos	0,1 – 5
Substâncias aromáticas	> 1

1.1.2.1. Determinações de alguns parâmetros nas uvas e no vinho

A química desempenha um papel fundamental em todo o processo de vinificação, revestindo-se as determinações de vários parâmetros químicos de vital importância para a obtenção de vinhos de qualidade.

Este controlo começa na vinha. As uvas são analisadas para quando atingirem o seu ponto ideal de maturação serem colhidas, dando origem a bons vinhos devido à sua concentração ideal de açúcares redutores, e devido à sua boa condição sanitária. As uvas sãs apresentam valores próximos de zero para o ácido glucónico, glicerol ou etanol, sendo por isso possível verificar se as uvas são de boa qualidade pela sua análise química.

Durante o processo de vinificação o mosto é analisado diariamente, até se tornar vinho, por vezes várias vezes ao dia. Esta análise inclui a determinação da densidade aparente, temperatura, concentração de açúcares redutores, acidez total e acidez volátil, pH, grau alcoólico, azoto e cor (índice de polifenóis totais). Esta informação permite saber quando o mosto termina a fermentação alcoólica e passa a ser vinho e se existe algum problema com o mosto que deva ser corrigido.

Todos estes parâmetros têm de ser obtidos no mínimo tempo possível, de modo a que ainda se possa intervir. Como tal, métodos como HPLC ou GC, entre outros, não são adequados para realizar as análises durante o processo de fermentação. É necessário obter estes dados em minutos para se poder agir atempadamente.

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), nos últimos anos, tem vindo a apresentar soluções no mercado, para dar resposta a esta necessidade de rapidez

e automatização das determinações químicas. As aplicações quase exclusivas no controlo de leite deram lugar a aplicações no controlo de massas vínicas no momento da vindima, bem como no controlo de vinhos [4].

Esta tecnologia permite a determinação automatizada dos parâmetros de maior importância na caracterização de mostos, vinhos e vinagres, originando uma rápida informação sumária sobre o produto (cerca de 60 segundos), não é poluente visto que não utiliza reagentes e é versátil [4].

A metodologia de análise por FTIR não constitui um processo de análise absoluto. O valor analítico do parâmetro a determinar é obtido pela aplicação de um algoritmo em que são compensadas as contribuições de interferentes relativamente ao valor que adviria da ponderação direta das absorvâncias nos diversos comprimentos de onda [4].

É necessário realizar calibrações analíticas específicas, estabelecidas através da quantificação dos parâmetros a analisar por métodos correntes. A seleção do comprimento de onda apropriado para quantificar cada parâmetro é muito importante no desenvolvimento de novas calibrações, pelo que se deve dispor de uma grande variedade de vinhos, que possuam características tão próximas quanto possível dos vinhos que serão objeto de análise no futuro. Uma calibração implica que o aparelho leia o espectro de infravermelho de um conjunto de amostras e vinhos e os parâmetros a calibrar devem de ser quantificados nesses vinhos, para serem utilizados como valores de referência [4].

O equipamento, denominado winescan, cuja imagem surge na figura 1.1, seleciona os comprimentos de onda que apresentem, para cada parâmetro, a maior variação estatística para os valores de referência analíticos. Este também seleciona os filtros de referência de modo a obter as razões entre as absorvâncias dos filtros e as absorvâncias dos filtros de referência [4].

Depois disto, a calibração para cada parâmetro consiste no cálculo de coeficientes para cada canal selecionado através da regressão PLS ou “Partial Least Squares”, minimizando o CVE ou “Cross-validation error” [4].



Figura 1.1: FTIR winescan, modelo Flex, pertencente à Adega de Pegões.

Estudos comparativos de adsorção de 4-etilfenol em carvões ativados na indústria vinícola

A leitura do espectro de infravermelho de uma amostra de vinho permite o cálculo do resultado dos parâmetros calibrados [4].

A interface deste equipamento é bastante simples, apesar do seu complexo processo de calibração, como é visível na figura 1.2.

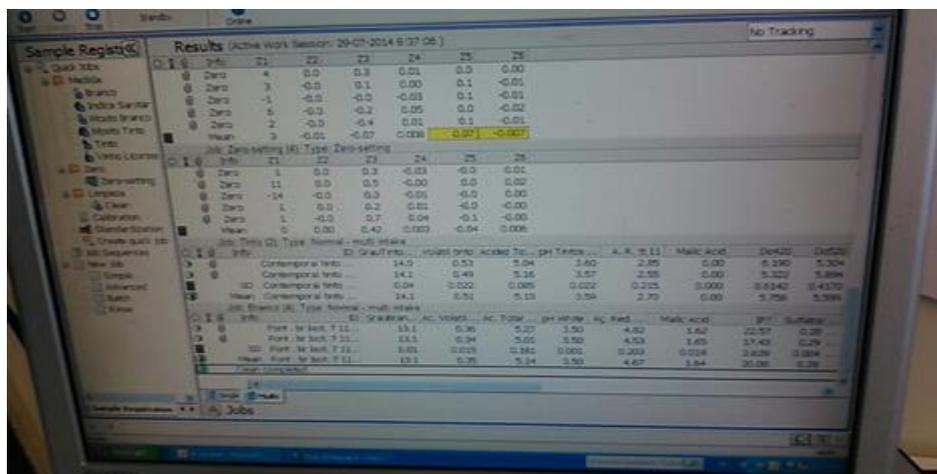


Figura 1.2: Interface do FTIR winescanFlex.

1.1.3. Defeitos do vinho

O vinho, à partida, não contém microrganismos patogénicos, no entanto este não se encontra ao abrigo de acidentes microbianos que podem depreciá-lo ou até mesmo torná-lo impróprio para consumo, durante a sua preparação e conservação.

As alterações microbianas a que o vinho está sujeito podem ser devidas a bactérias (láticas ou acéticas) ou leveduras [5].

1.1.3.1. Dekkera/Brettanomyces

A levedura *brettanomyces spp.* é a homóloga não formadora de esporos do género Dekkera, e foi descrita pela primeira vez em 1903, por Claussen, na produção de cerveja, o qual lhe atribuiu o nome (*brettanomyces* é uma alusão ao termo “British”). As cervejas clássicas inglesas passavam por uma segunda fermentação num barril, no qual a *brettanomyces* ocorre naturalmente, atribuindo características muito próprias à cerveja [6].

Nos anos 50 e 60 esta levedura foi identificada nos vinhos franceses, italianos e nos da África do Sul, mas só na década de 90 é que lhe foi atribuída a habilidade de contribuir com aromas característicos no vinho [6].

Esta é uma levedura comumente encontrada na superfície de uvas, bem como nas barricas de carvalho, sendo mais preocupante quando é encontrada em produtos fermentados, tais como vinhos, cidras, cervejas, entre outros [7]. A *brettanomyces spp.* produz dois fenóis voláteis, o 4-etilfenol e o 4-etilguaicol, entre outros compostos. Estes dois compostos voláteis, a baixas concentrações, podem conferir “caráter” aos vinhos. No entanto, quando a

concentração de 4-etilfenol excede os 620 µg/L, atribui características olfativas que fazem lembrar suor de cavalo e estábulo, fazendo com que o vinho seja rejeitado pelos consumidores [7].

Estes aromas resultam da conversão enzimática dos ácidos ferrúlico e p-coumárico em 4-vinilguaiacol e 4-vinilfenol pela hidroxicinaminadecarboxilase. Estes compostos são, posteriormente, reduzidos a 4-etilfenol e a 4-etilguaiacol, pela enzima vinilfenolredutase [7].

O 4-etilfenol (2-metoxi-4-etilfenol) e o 4-etilguaiacol (4-etil-2-metoxi-fenol) aparecem nos vinhos em diferentes quantidades e razões, dependendo da variedade de uvas e do estilo de vinho. Em média surgem numa razão de 1:10, respetivamente. Isto vai corresponder à razão do precursor ácido p-coumárico e ácido ferrúlico [8].

Ao contrário de outros microrganismos, a *brettanomyces spp.* consegue tolerar perfeitamente elevadas concentrações de etanol (14 – 14.5 % vol.) e baixas concentrações de açúcares, associados a estágios em barricas de carvalho, o que torna os vinhos tintos de maior qualidade mais suscetíveis a este flagelo. Os vinhos tintos são os mais afetados devido à sua baixa acidez, concentração de polifenóis e estágio em barricas [6].

No entanto é de salientar que não é só a *brettanomyces spp.* que é capaz de produzir estes fenóis voláteis, e que nem todas as estirpes os produzem [6].

Deste modo compreende-se que seja mais lógico quantificar os fenóis 4-etilfenol e 4-etilguaiacol do que proceder à cultura destes microrganismos, com o objetivo de testar se estamos perante uma contaminação. Determinar a presença de *brettanomyces spp.* não é conclusivo [6].

Várias abordagens já foram feitas para reduzir o conteúdo em etilfenol em vinhos, como por exemplo osmose inversa e adsorção, borras de leveduras e paredes celulares, celulose esterificada, entre outras [9].

1.2. Materiais de carbono: o carvão ativado

Do ponto de vista estrutural, os materiais de carbono formam uma família. No entanto, cada material de carbono possui uma identidade única, detendo características muito específicas [10].

Os carvões ativados são materiais de carbono que apresentam uma forma microcristalina não grafítica, e que sofreram um processamento para aumentar a porosidade. Uma vez ativados, os carvões apresentam uma rede de poros interna em forma de túneis, interligados de modo irregular. Quase todos os materiais que possuem alto teor em carbono podem ser ativados.

A maior parte dos materiais de carbono possui uma área superficial muito reduzida com valores comuns entre 10 e 15 m²/g. O processo de ativação leva a um aumento da área superficial para 800 m²/g, ou mesmo a valores muito superiores [10].

Os carvões ativados são produzidos desde a antiguidade, pelos egípcios desde 1550 a. C., com fins medicinais, sendo produzidos a partir de madeira, sangue e ossos de animais. O primeiro método de produção industrial foi registado com uma patente de R. V. Ostrelko em 1909, com a finalidade de produzir carvões para descoloração, por ativação com vapor de água e, em 1915, a Bayer registou uma patente para a produção de carvões ativados por ativação química [11].

São várias as aplicações do carvão ativado e vão desde a purificação de produtos químicos, farmacêuticos e industriais à purificação de águas para consumo humano. O aumento da poluição mundial tem colocado o carvão ativado em lugar de destaque.

Os carvões ativados produzidos atualmente apresentam-se em várias formas e tamanhos, sendo inicialmente produzidos em pó, agora encontram-se também em granulado ou em fibras, entre outros formatos [11].

1.2.1. Precursores

A procura de novos precursores para a produção de carvões ativados que sejam economicamente viáveis e que representem uma mais valia é agora um importante objetivo da investigação científica. Uma revisão de literatura nesta área permite ter uma noção da variedade de precursores destes materiais, tais como cascas de coco, cascas de arroz, eucalipto, cascas de pistacho, cascas de amendoins, pergaminho do café, cortiça, entre muitos outros [10, 11].

A variedade de precursores encontra-se relacionada com os diferentes objetivos de cada um dos materiais produzidos, tais como a retenção de metais, adsorção de compostos orgânicos, de gás natural, de compostos fenólicos, tratamento de águas, entre muitos outros. De um modo geral, a seleção do material precursor é baseada nos seguintes critérios [10, 11]:

- Baixo conteúdo de matéria inorgânica, cinza;
- Facilidade de ativação;
- Alta razão carbono fixo/cinza;
- Disponibilidade e baixo custo;
- Baixa degradação durante o armazenamento.

A cortiça é um dos materiais precursores utilizados neste trabalho experimental, na preparação dos carvões ativados em laboratório. Este é um material com grande importância económica para o nosso país, na medida em que possui múltiplas aplicações, e não param de surgir novas áreas de atuação para este material de estrutura alveolar tridimensional semelhante à de uma colmeia, cuja estrutura se encontra representada na figura 1.3 [12].

O sobreiro é uma árvore que existe há mais de 60 milhões de anos e a cortiça é utilizada há cerca de 3000 anos a. C. Portugal lidera a nível mundial a sua produção, seguido da França, Itália, Espanha e Norte de África [12].

A cortiça pode ser descrita como um tecido homogêneo de paredes celulares finas, organizadas de forma regular sem espaço entre as células. Como as paredes laterais se encontram orientadas de forma aleatória, a cortiça pode ser considerada, numa primeira aproximação, como um material transversalmente isotrópico, o que implica que todas as direções perpendiculares à direção radial são equivalentes [12].

A composição química da cortiça tem sido muito estudada e depende de fatores como origem geográfica, clima e solo, origens genéticas, idade e condições de crescimento. A estrutura celular da cortiça consiste numa fina lamela rica em lenhina, uma parede espessa secundária feita de lamelas alternadas de lenhina e suberina e uma fina terceira lamela de polissacáridos [12].

Os restos de cortiça são, geralmente desperdiçados ou utilizados como fonte de energia, devido à sua capacidade de queima elevada. No entanto, este material tem potencial como adsorvente, devido à sua boa performance e baixos custos associados [12].

Outra aplicação da cortiça é a produção de carvões ativados, utilizando este material como precursor, por meio de ativação física ou química, que mantém a estrutura alveolar, como é visível na figura 1.4. Este é um tema que ainda se apresenta pouco estudado, mas o volume de micróporos, uma característica importante, revelou ser similar ao presente num carvão ativado comercial, possuindo no entanto propriedades diferentes dos carvões ativados comuns [12].

A pouco usual composição e microestrutura da cortiça, visível na figura 1.3, pode dar origem a carvões ativados com propriedades diferentes das dos outros materiais deste género [12].

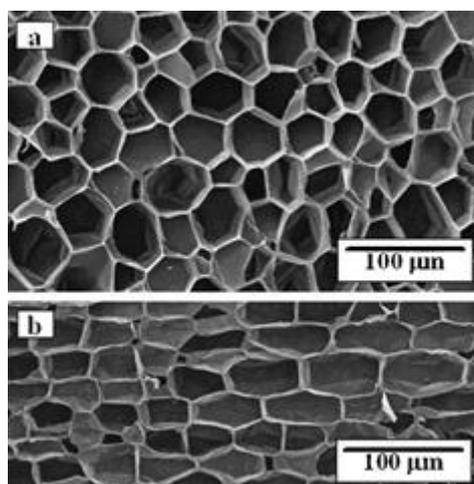


Figura 1.3: Microfotografia SEM de cortiça natural [12].

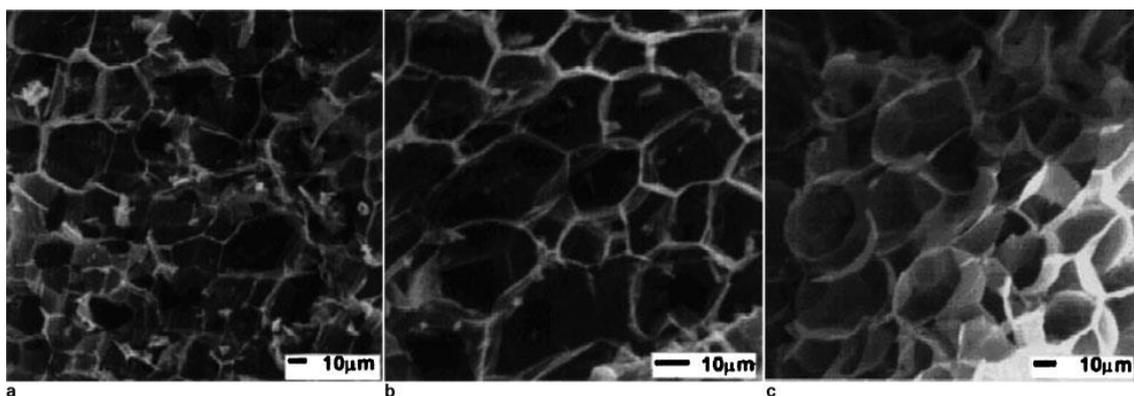


Figura 1.4: a) Cortiça carbonizada a 800 °C em fluxo de azoto; b) Cortiça carbonizada e ativada fisicamente com 64.5% burn-off; c) Cortiça ativada quimicamente [12].

1.2.2. Produção de carvão ativado

As amostras de carvão ativado presentes neste trabalho foram produzidas por ativação física com dióxido de carbono, com vapor de água e também por ativação química.

Regra geral, a ativação física é considerada como uma ativação em duas etapas: na primeira etapa a amostra é carbonizada em atmosfera inerte, de azoto ou árgon, e de seguida ativada com um gás, vapor de água ou dióxido de carbono [11,13,14]. A carbonização tem como finalidade a conversão de todo o precursor num material essencialmente de carbono com estrutura porosa rudimentar. A atmosfera inerte permite que ocorra a queima sem combustão, para que todas as matérias voláteis existentes no precursor sejam arrastadas pelo fluxo de gás, deixando as componentes menos voláteis para trás. A carbonização dos precursores dá-se numa gama de temperaturas entre os 300°C e os 1000°C, consoante o precursor em causa [14 - 16]. Obtém-se então um sólido amorfo com aspeto de carvão ativado que, no entanto, ainda possui os poros fechados, ou obstruídos por resíduos da carbonização. O carbonizado obtido nesta etapa permite calcular o rendimento da carbonização:

$$\eta_{\text{carbonização}} = \frac{m_{\text{carbonizado}}}{m_{\text{precursor}}} \times 100 \quad (1)$$

A segunda etapa deste processo consiste na ativação propriamente dita. Faz-se passar pela amostra um fluxo de gás oxidante, que tem como função desobstruir e desenvolver a estrutura porosa do carvão. São exemplos de gases utilizados o dióxido de carbono, vapor de água e até o ar. Este último é o mais reativo e como tal o que apresenta maior dificuldade de controlo da ativação, sendo seguido pelo vapor de água e, por fim do dióxido de carbono. Ao variar o gás oxidante, temperaturas e intervalos de tempo de ativação, obtém-se carvões ativados com características bastante distintas. A ativação com dióxido de carbono e com vapor de água são bastante semelhantes, numa fase inicial em que os poros obstruídos são abertos e em que se aumenta o volume microporoso. Depois, a ativação com vapor de água

permite a formação de alguma mesoporosidade, para graus de queima elevados, pois é um processo bastante mais tumultuoso na maior parte dos precursores.

É possível caracterizar esta etapa pela perda de massa sofrida durante o processo, que traduz a ativação da amostra, correspondendo ao grau de queima, dado por:

$$G. Q. = \frac{m \text{ expectável} - m \text{ amostra}}{m \text{ expectável}} \times 100 \quad (2)$$

A massa do expectável corresponde à massa de precursor, determinada com base no rendimento de carbonização descrito anteriormente.

Neste processo de ativação, em especial com o dióxido de carbono, acontecem reações de oxidação de natureza endotérmica, tais como [11]:



Como a reação é de natureza endotérmica é necessário maximizar o contato entre o carbono e o agente oxidante e a reação deve ocorrer a temperaturas elevadas para que o processo possa ser intensificado. Durante a reação forma-se monóxido de carbono, o qual é um inibidor da ativação. Para contrariar o efeito deste introduz-se oxigénio na reação [11]:



O mecanismo de gaseificação implica a adsorção inicial de dióxido de carbono, seguida da oxidação dos átomos de carbono na superfície. Formam-se complexos C(CO) e C(H) na superfície do material que são mais estáveis do que o complexo C(O) produzido durante a ativação. Os primeiros vão se tornar inibidores pois os centros ativos que poderiam adsorver oxigénio estão bloqueados com monóxido de carbono e hidrogénio [11, 17].

1.2.3. Estrutura física e química de carvões ativados

Do ponto de vista estrutural, os carvões ativados podem ser definidos como um material de carbono poroso que foi sujeito a um processo de ativação para desenvolver e aumentar a sua porosidade [11].

A sua capacidade de adsorção tem origem nos espaços existentes entre as folhas aromáticas mais ou menos organizadas que os constituem. De estrutura complexa, estas folhas aromáticas têm a sua forma devido à ação do agente ativante em contacto com o precursor [18].

A estrutura de folhas aromáticas construída vai originar orifícios e canais com diferentes formas e tamanhos, de acordo com o material de partida e com o tipo de ativação [20]. Estes orifícios e canais são designados poros.

1.3. A adsorção

O termo “adsorção” refere-se ao enriquecimento de um ou mais componentes numa camada interfacial. Pode também ser utilizado para denominar o processo no qual moléculas adsorptivas são transferidas para a camada interfacial e acumuladas nesta. Por outro lado, o termo “desadsorção” é o processo contrário, no qual a quantidade de adsorvato diminui. Ambos os termos são úteis para indicar a direção que os valores de adsorção, determinados experimentalmente, estão a tomar. Chegamos a uma situação de histerese de adsorção quando as curvas de adsorção e desadsorção não coincidem.

A relação, a temperatura constante, entre a quantidade adsorvida e a pressão de equilíbrio do gás é conhecida como isotérmica de adsorção [19].

Podemos ainda distinguir entre adsorção física (ou adsorção de Van der Waals) e adsorção química. A primeira acontece quando um gás adsorvível (o adsorptivo) entra em contato com uma superfície de um sólido (o adsorvente). As forças intermoleculares envolvidas são do mesmo tipo das que são responsáveis pela imperfeição dos gases reais na condensação de vapores. Além das forças de atração, de dispersão e das forças repulsivas de curto alcance, ocorrem ainda interações moleculares específicas, como consequência de uma geometria muito particular e de propriedades eletrónicas dos adsorptivos e dos adsorventes [19]. O mecanismo de adsorção depende do tamanho da molécula e da largura do poro.

Quanto à adsorção química, esta tem lugar apenas quando o sistema é capaz de fazer uma ligação química. Verifica-se o estabelecimento de ligações químicas entre o adsorvente e o adsorvato, por reação química, entre as espécies que causam a adesão das moléculas de adsorvato. A adsorção química é muito menos comum que a adsorção física e, devido às ligações químicas formadas, a regeneração do adsorvente para uma reutilização é muitas vezes difícil, senão impossível. Além do que foi dito anteriormente, devido, mais uma vez, às ligações químicas estabelecidas durante o processo de adsorção, no processo de desadsorção pode-se obter adsorvatos quimicamente diferentes dos inicialmente adsorvidos [19].

As diferenças nas características de adsorção estão relacionadas com os poros. É importante determinar a área e superfície internas dos poros, bem como o volume destes [19]. Classificam-se, desta forma, os poros, quanto à sua dimensão:

- Poros com largura superior a 50 nm: Macroporos.
- Poros com largura entre 2 nm e 50 nm: Mesoporos.
- Poros com largura inferior a 2 nm: Microporos.
 - Primários ou ultramicroporos: até 0.7 nm.
 - Secundários ou supermicroporos: 0.7 nm a 2.0 nm

Os microporos são considerados muito importantes no processo de adsorção, no entanto os mesoporos e os macroporos também têm a sua utilidade neste processo, visto que atuam como poros de transporte. Estes poros de maiores dimensões permitem o acesso às superfícies e microporosidade internas. Os maiores defeitos na estrutura, tais como rachas, fissuras e canais dentro do sólido levam à formação de macroporos, que podem ser tratados como uma superfície aberta [20]. Na figura 1.5 encontram-se representados os diferentes tipos de poros que podem surgir e respectivas designações destes.

Os mesoporos dão origem ao fenómeno de condensação capilar na isotérmica de adsorção/desadsorção, assinalado nesta pela presença de histerese. Os mesoporos são preenchidos na parte final da isotérmica pela formação de multicamadas. O diâmetro é tão grande que, a baixa pressão relativa, a cobertura da monocamada acontece seguida de mais camadas e o filme adsorvido atua como núcleo, após o qual acontece a condensação capilar. A histerese surge devido às diferenças no processo de preenchimento e vazamento do poro [28].

Os microporos formam-se devido a imperfeições no empilhamento das moléculas constituintes e arranjos de empacotamentos do material do *bulk* [20].

A microporosidade consiste numa série de poros interligados, mas em que cada poro apresenta um tamanho e forma diferentes, ligados numa forma completamente aleatória. Cerca de 90 % da adsorção nos carvões ativados acontece ao nível da microporosidade [20].

Os microporos proporcionam sítios de máximo potencial de adsorção para uma molécula ou átomo e, dentro de um poro, uma molécula é normalmente influenciada por aproximadamente 12 átomos do adsorvente. Devido à proximidade das paredes dos microporos pode ocorrer interação do potencial de Polanyi, como resultado da sobreposição dos campos de dispersão. Tudo isto vai dar origem a um aumento da energia potencial, reforçando a adsorção, a determinada pressão. Deste modo, compreende-se que a difusão nos ultramicroporos (diâmetro inferior a 0,7 nm) tenha uma energia de ativação significativa associada (a proximidade entre as paredes dentro do poro é ainda maior) [19, 20].

Os poros também são classificados quanto à sua forma. Utiliza-se a expressão poro aberto ou poro fechado para designar buracos em materiais sólidos, o primeiro correspondendo a buracos que comunicam com a superfície externa, e o segundo correspondendo a um buraco isolado, conforme é representado na Figura 1.5. Se um poro aberto é tal que permite o fluxo de um fluido, o poro é designado por poro de transporte, sendo que, este pode apresentar braços que não contribuem para o fenómeno de transporte [19, 20].

Estas definições não são estanques, na medida em que os mecanismos de preenchimento do poro estão dependentes da forma do poro e são influenciados pelas propriedades do adsorvato e pelas interações adsorvato – adsorvente. Todo o acesso ao volume presente nos microporos pode ser visto como espaço de adsorção e o processo que aí ocorre é o preenchimento de microporos, diferente de cobertura da superfície, como ocorre nas paredes dos macroporos e dos mesoporos. O preenchimento de microporos pode ser visto como um processo de adsorção física primário, enquanto a adsorção física em mesoporos

pode compreender duas fases, mais ou menos distintas: adsorção monocamada-multicamada e condensação capilar [19, 20].

Na adsorção em monocamada todas as moléculas adsorvidas estão em contato com a camada superficial do adsorvente. Na adsorção em multicamada o espaço de adsorção acomoda mais do que uma camada de moléculas e, como tal, nem todas as moléculas adsorvidas estão em contato direto com a camada superficial do adsorvente. Na condensação capilar o espaço residual do poro, que permanece após a adsorção em multicamada ocorrer, é preenchido pelo condensado, separado da fase gasosa pelo menisco. Muitas vezes verifica-se que a condensação capilar é acompanhada por histerese. A condensação capilar não serve para descrever o preenchimento de microporos, pois este processo não é acompanhado pela separação entre o líquido e a fase gasosa, pelo menisco [19, 20].

Na adsorção física, a capacidade da monocamada (n_m) é geralmente definida como a quantidade de adsorvato necessário para cobrir a superfície com uma camada completa de moléculas. Em alguns casos pode-se tratar de uma matriz compacta de moléculas, por outro lado pode acontecer que o adsorvato adote uma estrutura diferente. A cobertura da superfície (θ), por adsorção de multicamada e monocamada, define-se como a razão entre a quantidade adsorvida de substância e a capacidade da monocamada [19, 20].

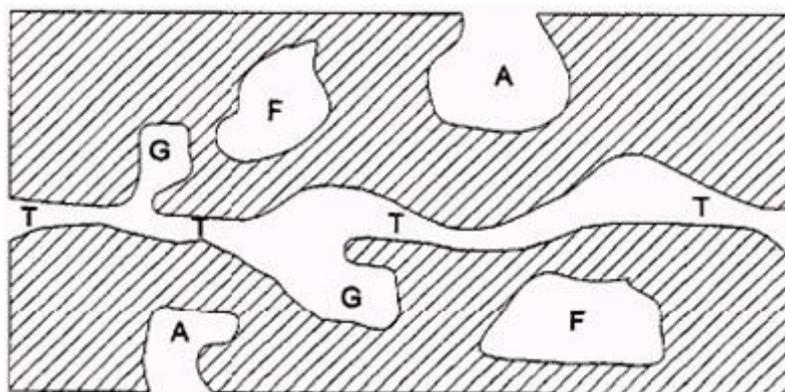


Figura 1.5: Representação dos diferentes tipos de poros quanto à sua forma: (T) poro de transporte, (A) poro aberto, (F) poro fechado e (G) poro tipo gaiola [19].

A área superficial (A_s) do adsorvente pode ser calculada através da capacidade da monocamada (n_m , em moles), se a área efetivamente ocupada pelas moléculas adsorvidas (a_m), de modo a completar uma monocamada, for conhecida.

Então temos que,

$$A_s = n_m \cdot L \cdot a_m \quad (3)$$

Em que L é a constante de Avogadro [19].

1.3.1. Classificação das isotérmicas de adsorção

Convencionalmente, as isotérmicas de adsorção apresentam a concentração adsorvida em função da pressão relativa, de forma a permitir comparações. O procedimento experimental em si consiste no uso de pressão parcial, onde a pressão é expressa no que diz respeito à pressão de vapor de saturação, a uma temperatura constante de adsorção. Esta representação gráfica facultar informação pertinente acerca do adsorvente utilizado, bem como a interação deste com o adsorvato. Permite saber informação acerca da química de superfície e dos tipos de interação envolvidos no processo de adsorção, estimar a área superficial, o volume poroso e a distribuição de tamanhos de poro e delinear o perfil de carvões utilizados em processos industriais [19].

De facto, as isotérmicas de adsorção são uma grande fonte de informação, no entanto é essencial compreender os mecanismos de adsorção envolvidos nas diferentes classes de porosidade para melhor compreender as suas formas [19].

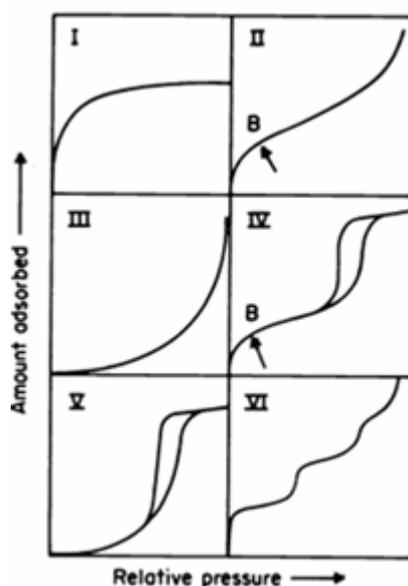


Figura 1.6: Classificação de isotérmicas de adsorção [19].

Todas as isotérmicas de adsorção devem pertencer a pelo menos um tipo ou à combinação de dois tipos ou mais, das seis isotérmicas classificadas por Brunauer, Deming e Teller.

A isotérmica do tipo I é típica de adsorventes com estrutura predominantemente microporosa, em que a maioria do preenchimento dos microporos vai ocorrer a pressão relativa baixa (inferior a 0,1). O processo de adsorção fica normalmente completo a uma pressão parcial de cerca de 0,4.

A isotérmica do tipo II corresponde a uma adsorção física de gases em sólidos não porosos. Forma-se uma monocamada, seguida de multicamadas, a pressões relativas elevadas.

A isotérmica do tipo III é característica de fracas interações entre adsorvente e adsorvato, e encontra-se associada, normalmente, a adsorventes não porosos ou macroporos. As fracas interações adsorvente-adsorvato levam a baixas adsorções, a baixas pressões relativas. No entanto, uma vez que a molécula fique adsorvida num sítio de adsorção primário, a interação adsorvente-adsorvato (muito mais forte) torna-se a força condutora do processo de adsorção, fazendo acelerar o processo de adsorção a pressões relativas mais elevadas.

A isotérmica do tipo IV apresenta um ciclo de histerese, o qual se encontra associado à presença de mesoporos. Estas isotérmicas apresentam um limite de adsorção definido a pressões relativas elevadas [19-23].

A isotérmica do tipo V surge quando temos fracas interações adsorvente-adsorvato e é indicativa de sólidos mesoporosos. A sua forma deve-se aos mesmos motivos da isotérmica do tipo III.

A isotérmica do tipo VI começou por ser apenas hipotética e a sua forma deve-se à completa formação de uma monocamada antes da progressão da adsorção para uma camada subsequente. Caracteriza a adsorção em materiais extremamente homogéneos, superfícies não porosas onde a capacidade da monocamada corresponde à altura do degrau [19-23].

O estudo da estrutura física de um carvão assenta essencialmente na adsorção de azoto a 77 K e na posterior análise das isotérmicas obtidas por métodos como:

- Brunauer-Emmett-Teller, BET
- Dubinin – Radushkevich, DR
- Método α_s

Segundo a IUPAC, a aplicação de cada um destes métodos está relacionada com o tipo de isotérmica obtida, as quais podem ser de vários tipos, consoante o material em estudo e o tipo de adsorção que esse material possibilita, não esquecendo a(s) molécula(s) a adsorver.

As propriedades adsortivas que os carvões ativados apresentam não estão apenas relacionadas com a rede porosa que estes apresentam, mas também com os grupos funcionais presentes na sua superfície. Os heteroátomos presentes na sua superfície definem as características de afinidade do material. Estes átomos formam centros ativos que, conjuntamente com a matéria inorgânica presente no carvão, influenciam o tipo de interação [21-23].

1.3.2. Características adsortivas do carvão ativado

A aplicação industrial dos materiais de carbono baseia-se principalmente nas suas propriedades texturais e na sua natureza química, o que faz com que a sua caracterização seja de grande importância [10].

A caracterização de carvões ativados é possível através da combinação de várias técnicas, tais como a microscopia eletrónica de transmissão (TEM), que permite uma perceção textural dos materiais, a difração de raios-X vai refletir o grau de grafitação em termos de

empilhamento dos constituintes básicos, ou ainda a espectroscopia Raman, que reflete o seu grau de orientação [10].

Além das técnicas que nos permitem conhecer melhor a estrutura destes materiais, existem outras que contribuem com informação acerca das suas propriedades químicas, tais como a espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier, ou ainda a determinação do ponto de carga zero.

De um modo geral, existem vários métodos, que por si só, a informação obtida é insuficiente, mas quando combinada permite obter informação acerca do comportamento do material em estudo, bem como uma boa perceção da sua química superficial.

A caracterização textural de um material de carbono tem por objetivo a obtenção de informação no que diz respeito à sua área superficial, volume poroso e tamanho de poro. Brunauer-Emmett-Teller (BET) descrevem uma metodologia para determinar a área superficial através da análise da isotérmica de adsorção de moléculas de azoto [18, 19].

Os carvões ativados apresentam isotérmicas do tipo I, que são características de materiais sólidos essencialmente microporosos com áreas superficiais internas bastante baixas. O máximo de adsorção é determinado pelo volume microporoso acessível, em vez da área superficial interna [18, 19].

A área superficial é usualmente determinada com recurso ao modelo BET, no entanto hoje em dia sabe-se que este modelo é muito simplificado e os resultados obtidos permite essencialmente uma comparação entre os diferentes materiais do mesmo tipo ou entre tipos diferentes.

O modelo BET é traduzido pela seguinte equação, na sua forma linear,

$$\frac{p}{n_{ads}(p^o - p)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{(C-1)}{n_m C} \frac{p}{p^o} \quad (4)$$

Nesta equação p e p^o representam, respetivamente, pressão de equilíbrio e pressão de saturação do adsorativo à temperatura de adsorção. A capacidade adsorptiva é representada por n_{ads} e a capacidade da monocamada por n_m , e C constante da BET relacionada com a energia de adsorção na primeira camada.

Através da linearização da equação de BET, traça-se o seguinte gráfico, que apresenta uma gama linear para baixas pressões relativas a p/p^o menor que 0,30.

$$\frac{p}{n_{ads}(p^o - p)} \text{ vs } \frac{p}{p^o} \quad (5)$$

A área superficial específica S_{BET} (m^2/g), é calculada pela seguinte expressão:

$$S_{BET} = n_m L a_m \quad (6)$$

Nesta equação L é o número de Avogadro e a_m é a área da molécula de adsorvato na monocamada completa.

A Teoria do Preenchimento Volúmico de Microporos (TVFM), proposta por Dubinin, surge no seguimento das limitações da teoria BET e tendo em conta que se trata de sólidos microporosos. Os microporos podem ser caracterizados pela equação DR na sua forma linear:

$$\log(n_{ads}) = \log(n_{mic}) - \left[2.303 \left(\frac{RT}{E_0 \beta} \right)^2 \right] \log^2 \left(\frac{p^o}{p} \right) \quad (7)$$

Nesta equação, n_{mic} é a capacidade dos microporos, R a constante dos gases ideais, T a temperatura de adsorção, E_0 a energia característica de adsorção, e β o coeficiente de afinidade do adsorvato.

A equação DR representa-se graficamente por,

$$\log(n_{ads}) \text{ vs } \log^2 \left(\frac{p^o}{p} \right) \quad (8)$$

A aplicação da equação DR é limitada a uma gama de pressões relativas, onde se verifica linearidade.

De modo a obter o volume microporoso disponível ao adsorvato V_0 substitui-se n_{ads} por V , volume de adsorvato nos microporos e n_{mic} por V_0 , na equação anterior. Pela equação da reta da representação gráfica obtém-se V_0 e E_0 , respetivamente a partir da sua ordenada na origem e do seu declive [21].

O método α_s consiste na comparação entre a isotérmica realizada e uma isotérmica padrão ou referência. Esta isotérmica de referência é realizada num material de referência não poroso com uma estrutura superficial semelhante à do carvão em análise, o que torna determinante a escolha deste material. A interação entre adsorvente e adsorvato é semelhante, podendo ser definida uma quantidade adsorvida reduzida por,

$$\alpha_s = \frac{n_{ads(ref)}}{n_{ads(ref) p/p^o = 0.4}} \quad (9)$$

Obtém-se uma zona linear numa gama restrita de valores de α_s pela representação gráfica da quantidade adsorvida pela amostra experimental em função do valor de α_s para a isotérmica padrão, à mesma pressão relativa. O volume microporoso e a área externa obtém-se diretamente da ordenada na origem e do declive da representação gráfica. O volume $V\alpha_s$ é

calculado partindo do pressuposto que as densidades para o adsorvato e para o adsorvativo no estado líquido são iguais,

$$V_{as} = n_{mic} \cdot M / \rho \quad (10)$$

Onde M é a massa molar do adsorvativo e ρ a densidade do adsorvato à temperatura de adsorção.

A partir da razão das áreas externas experimental, S_{ext} , e de referência, S_{ref} , podemos calcular a área externa do sólido (m^2/g) através da seguinte equação

$$S_{ext} = d_{as} \times \left(\frac{S_{ref}}{n_{ads(ref) p / p^o = 0.4}} \right) \quad (11)$$

A interação adsorvente/adsorvato na adsorção física acontece em função da afinidade da superfície do sólido e da sua adsorvidade. O caráter não polar da superfície do carvão ativado é fator preponderante na adsorção de moléculas não polares por um mecanismo não específico, podendo a sua capacidade de adsorção aumentar com a modificação adequada da natureza química da superfície do carvão, desde que esta modificação leve a um aumento na interação entre superfície e adsorvato [19].

As propriedades dos carvões ativados dependem das suas estruturas porosas e dos grupos químicos presentes nas suas superfícies. As propriedades físicas são descritas pela sua área superficial e porosidade, enquanto as propriedades químicas dependem da presença ou não de grupos ácidos ou básicos na sua superfície [20].

1.3.3. Adsorção em fase líquida

As aplicações dos carvões ativados em adsorção em fase líquida são extensas, chegando mesmo aos milhares de casos em que estes materiais de carbono foram utilizados [28].

A adsorção em fase líquida é relativamente simples, do ponto de vista experimental, na medida em que as técnicas analíticas podem ser facilmente adaptadas para medir mudanças na concentração em soluções, por mais complexas que estas sejam. No entanto, pode ocorrer adsorção competitiva entre o solvente e o soluto. Além disso, o soluto pode mudar quimicamente ou ainda alterar a sua concentração na solução. Assim, como a concentração de uma molécula ácida varia em função do pH da solução, pode dar-se a adsorção de uma molécula não-dissociada e um ião associado.

O carvão ativado é um material único, no que diz respeito à sua microporosidade variável. É um material anfotérico e essencialmente hidrofóbico que adsorve espécies de soluções aquosas, aparentemente ignorando a água [20].

Estes materiais são amplamente utilizados para tratamento de águas residuais industriais e municipais, podendo atuar sobre diferentes contaminantes num só tratamento, ou de forma

mais específica, como parte de um determinado tratamento. É muito importante a remoção de metais pesados destas águas, tais como o chumbo, cobre, cobalto e mercúrio, entre muitos outros, provenientes de indústrias tais como a do papel, de tintas, vestuário ou detergentes. Além destes, existem ainda outros compostos como os pesticidas, que resultam da atividade agrícola, ou compostos aromáticos e compostos orgânicos clorados ou halogenados, provenientes da atividade industrial [28].

A indústria alimentar e de bebidas também encontra aplicações variadas para estes materiais de carbono. Nesta área de atuação o carvão ativado é utilizado como desodorizante e descolorante de xaropes, dextrose e frutose, purificante de ácidos orgânicos e aminoácidos de processos fermentativos, para descafeinar o chá ou o café, para remover a água ou antropogénicos de óleos alimentares, remoção de micotoxinas em bebidas, entre muitas outras aplicações.

Os carvões ativados são muito utilizados na indústria farmacêutica como descolorantes e ainda como purificantes, removendo proteínas e outros contaminantes orgânicos. Encontram também aplicação como suporte para catalisadores metálicos, ou podem eles mesmos serem usados como catalisadores [28].

1.3.3.1. Interações adsorvente/adsortivo

Neste trabalho experimental utilizaram-se como adsorventes carvões ativados e como adsortivo o 4-etilfenol. O conhecimento das interações entre adsorvente e adsortivo é muito importante, e nestas interações encontram-se fundamentalmente envolvidas forças de dispersão entre eletrões π do adsorvente e do adsortivo e ligações por pontes de hidrogénio [14, 18, 29].

As isotérmicas que são obtidas permitem descrever, de forma quantitativa, a adsorção de solutos por sólidos, a temperatura constante. Assim, uma isotérmica de adsorção permite saber a quantidade adsorvida de um certo soluto na superfície, interna e externa, do adsorvente, em função da concentração de equilíbrio do soluto.

Para obter os dados de adsorção, adiciona-se uma quantidade conhecida do soluto ao sistema que contém uma quantidade conhecida de adsorvente. Admite-se que a diferença entre a quantidade adicionada e a remanescente na solução se encontra adsorvida na superfície adsorvente, e pode ser determinada pela seguinte expressão:

$$n_{ads} = \left(\frac{C_i - C_{eq}}{m_{adsorvente}} \right) V \quad (12)$$

Nesta expressão n_{ads} é a quantidade adsorvida por unidade de massa do adsorvente, C_i a concentração inicial, C_{eq} é a concentração de equilíbrio, $m_{adsorvente}$ a massa do adsorvente e V volume de solução contendo o adsortivo [18].

1.3.4. Classificação das isotérmicas

Existem 18 formas possíveis de isotérmicas, segundo a classificação de Giles e Smith, para processos de adsorção a partir de fase líquida [30]. Observa-se a isotérmica linear essencialmente para sistemas a baixas concentrações, nos quais temos a quantidade adsorvida a aumentar linearmente com a concentração, o que mostra um valor constante de coeficiente de partição do adsorvido na fase aquosa e na fase adsorvida, como é visível na figura 1.7. A isotérmica L (Langmuir) apresenta uma curvatura côncava a baixas concentrações que é provocada pelo aumento brusco da quantidade adsorvida (existe uma forte afinidade entre o adsorvato e o adsorvente). Após este aumento verifica-se a formação de um patamar bem definido, que corresponde à formação de uma monocamada ou preenchimento dos microporos. A isotérmica F (Freundlich) é comum para superfícies heterogêneas e, a baixas concentrações, apresenta uma forte afinidade entre o adsorvato e o adsorvente não se verificando, no entanto, a formação de uma monocamada, como na referida anteriormente. A isotérmica H (High Affinity) tem como característica principal uma forte adsorção de adsorvato a baixas concentrações, atingindo a formação de uma monocamada a concentrações muito baixas. A isotérmica S (Sigmoidal) tem uma curvatura convexa a baixas concentrações que se deve à fraca afinidade entre o adsorvente e o adsorvato, seguida da formação de uma monocamada. A isotérmica SW (Stepwise) apresenta uma curvatura côncava a baixas concentrações, a qual é provocada pela forte interação entre o adsorvato e o adsorvente. Ao aumentar a concentração de equilíbrio a curva apresenta-se sob a forma de degraus, indicativo da formação de várias monocamadas, ou de ocorrência de uma mudança da disposição das moléculas que estão na monocamada. [25].

Apesar de existirem 18 formas possíveis de isotérmicas, existem 6 isotérmicas de maior relevância, que se encontram representadas na figura 1.7. As restantes isotérmicas são, na verdade, variações destas 6 isotérmicas principais.

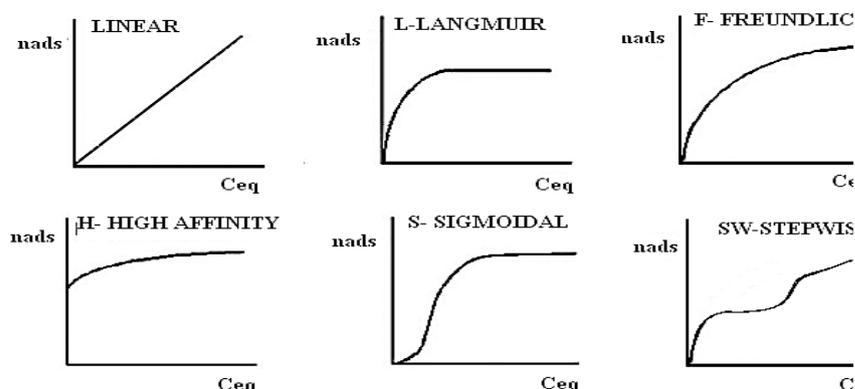


Figura 1.7: Principais Isotérmicas de Adsorção em fase líquida, segundo a classificação de Giles e Smith (1974), adaptado de Giles [30].

1.3.4.1. Equação de Langmuir

A equação de Langmuir foi inicialmente utilizada para descrever a adsorção de gases por sólidos e baseia-se em três suposições [18, 19, 21 – 23, 31 – 33]:

- A superfície de adsorção é homogénea, isto é, a adsorção é constante e independente da extensão da cobertura da superfície (não há interações específicas);
- A adsorção ocorre em sítios específicos, sem interação entre as moléculas do soluto;
- A adsorção torna-se máxima quando uma monocamada cobre totalmente a superfície do adsorvente.

A forma mais comum da equação de Langmuir é:

$$\frac{C_{eq}}{n_{ads}} = \frac{1}{n_m K_L} + \frac{C_{eq}}{n_m} \quad (13)$$

Nesta expressão K_L é a constante de Langmuir, a qual se relaciona com a energia de adsorção, C_{eq} é a concentração de equilíbrio do soluto, n_{ads} é o número de moles adsorvidas por grama de sólido e n_m é a capacidade da monocamada. Assim, fazendo a representação gráfica de C_{eq}/n_{ads} vs C_{eq} é possível através do declive e ordenada da origem determinar, respetivamente, a capacidade da monocamada e a constante de Langmuir.

1.3.4.2. Equação de Freundlich

A equação de Freundlich começou por ser uma correlação empírica de dados experimentais e só muito mais tarde foi derivada matematicamente por Appel (1973). Esta constitui um tratamento válido quando não existe interação apreciável entre as moléculas de adsorvato [18, 19, 21 – 23, 31 – 33].

A expressão de Freundlich, que se pode observar de seguida, é aplicável a soluções muito diluídas. Esta é uma equação exponencial e, conseqüentemente, assume que a concentração de adsorvato que aumenta corresponde a um aumento da quantidade de adsorvato na superfície do adsorvente. A forma mais conhecida desta equação é a seguinte (Freundlich, 1906):

$$n_{ads} = K_F C_{eq}^{1/n_F} \quad (14)$$

Nesta equação n_{ads} representa a quantidade adsorvida por grama de sólido poroso, K_F a constante de Freundlich, C_{eq} a concentração de equilíbrio e n_F o expoente de Freundlich.

A equação de Freundlich sugere que a energia de adsorção decresce logarithmicamente, à medida que a superfície vai sendo coberta pelo soluto. Este fato vem diferenciar claramente a equação de Freundlich da equação de Langmuir. O modelo de Freundlich pode ser derivado teoricamente, se considerar que o decréscimo na energia de adsorção com o aumento da superfície coberta pelo soluto é devido à heterogeneidade da superfície.

Por meio da equação de Freundlich é possível determinar o expoente de Freundlich e a constante de Freundlich e como tal a equação na forma linear é reorganizada aplicando-lhe logaritmos neperianos:

$$\ln(n_{ads}) = \ln(K_F) + \left(\frac{1}{n}\right) \ln(C_{eq}) \quad (15)$$

Desta forma, pela representação gráfica de $\ln(n_{ads})$ vs. $\ln(C_{eq})$, obtém-se o declive e o valor da ordenada da origem que correspondem ao expoente e constante de Freundlich, respetivamente.

1.4. Espectrofotometria de ultravioleta-visível (UV-Visível)

Desde o século XVII que a absorção da radiação por várias substâncias tem sido estudada. Os primeiros trabalhos nesta área, por comparação visual, foram realizados por Bouger (1729) e Lambert (1760), tendo Beer (1852) elaborado uma lei que ainda hoje é a base do tratamento quantitativo da absorção de energia [35].

Esta lei designa-se por Lei de Lambert-Beer e diz que uma determinada substância, a um certo comprimento de onda, tem uma determinada absorvância. Esta vai ser diretamente proporcional à concentração da espécie absorvente.

A expressão seguinte traduz o que foi dito anteriormente:

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C \quad (16)$$

Nesta expressão ϵ é absorvidade molar (que depende apenas do tipo de substância e da energia do feixe incidente), l a largura da célula e C a concentração da solução. Esta expressão corresponde à equação fundamental da espectrofotometria [35].

1.5. Estudos cinéticos de adsorção: modelos cinéticos

O estudo cinético permite estudar o processo de adsorção de um composto em solução, em termos cinéticos (velocidade) o qual segue normalmente 4 etapas diferentes [36, 37]:

- Transporte das moléculas do soluto desde o meio da solução para a fronteira externa do filme do sólido;
- Transporte das moléculas de soluto desde a fronteira externa do filme para a superfície do sólido;
- Transporte das moléculas de soluto desde a superfície do adsorvente até aos sítios ativos intraparticulares;
- Interação das moléculas de soluto com os sítios disponíveis na superfície interna.

As duas primeiras etapas descrevem a resistência da transferência de massa externa, e as duas etapas seguintes descrevem o modelo de difusão intraparticula.

A velocidade de adsorção depende das propriedades estruturais do adsorvente (porosidade, área específica e tamanho da partícula), propriedades do adsorvato (concentração, tamanho molecular), e do tipo de interações entre o adsorvato e os sítios ativos do adsorvente.

A importância de conhecer o tipo de modelo cinético que caracteriza o sistema de adsorção em estudo prende-se com a possibilidade de prever a etapa ou mecanismo limitante do processo de adsorção.

Existem variados modelos de cinética que podem ser usados para explicar o mecanismo de adsorção. Neste caso, aplicou-se dois modelos de cinética: modelo cinético de pseudo 1ª ordem e modelo cinético de pseudo 2ª ordem.

O modelo cinético de pseudo 1ª ordem é descrito pela equação de Lagergren e baseia-se na capacidade de adsorção do sólido, segundo a equação, na sua forma linearizada:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_L}{2,303} t \quad (17)$$

Em que:

- k_L : constante cinética de 1ª ordem (min^{-1})
- q_e : quantidade de adsorvato no equilíbrio (mg g^{-1})
- q_t : quantidade de adsorvato adsorvido pela superfície no tempo t (mg g^{-1})

A constante de velocidade pode ser obtida através do declive da reta do gráfico de $\log(q_e - q_t)$ vs t .

O modelo cinético de pseudo 2ª ordem baseia-se também na capacidade de adsorção do sólido, e é descrito pela seguinte expressão:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t$$

(18)

Em que:

- K: constante cinética de 2ª ordem
- q_e : quantidade de adsorbato no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
- q_t : quantidade de adsorbato adsorvido no momento t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)

A velocidade inicial da adsorção é obtida quando q_t/t é aproximadamente zero:

$$h_0 = k \cdot q_e^2$$

(19)

Onde h_0 é a velocidade inicial de adsorção, expressa em $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ [37].

No presente trabalho exploramos a possibilidade de correção ou atenuação do defeito referido nesta introdução teórica, a *Brett*, ou mais conhecido como cheiro de suor de cavalo ou estábulo, conferido pelo 4-etilfenol produzido por esta levedura.

Os materiais de carbono, nomeadamente os carvões ativados, serão apresentados como resposta possível a este problema, e serão testados no sentido de adsorverem o composto fenólico causador do desagradável cheiro, que surge em vinhos tintos.

2. Parte Experimental

2.1. Reagentes

As principais características dos reagentes utilizados e do composto fenólico estudado na adsorção em fase líquida estão apresentados nas tabelas 2.1 e 2.2. A estrutura do composto fenólico em estudo encontra-se representada na tabela 2.3.

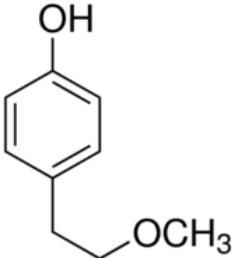
Tabela 2.1: Características dos diferentes reagentes utilizados.

Reagente	Fórmula Molecular	M (g/mol)	Pureza (%)	Marca
Hidróxido de Sódio	NaOH	39,997	-	Panreac
Ácido Clorídrico	HCl	36,461	-	Fisher Scientific
Acetonitrilo	C ₂ H ₃ N	41,053	-	SDS
Cloreto de Sódio p.a.	NaCl	58,44	-	GPR Rectapur
Etanol Absoluto	C ₂ H ₅ OH	46,07	≥ 99,9	Merck

Tabela 2.2: Características do composto fenólico utilizado no estudo de adsorção em fase líquida.

Composto	Fórmula Molecular	M (g/mol)	Pureza (%)	Marca
4-etilfenol	C ₈ H ₁₀ O	122,16	97	Acros Organics

Tabela 2.3: Estrutura do composto fenólico utilizado nos ensaios de adsorção em fase líquida.

Composto	Estrutura
4-etilfenol	

2.2. Equipamentos e consumíveis

Espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier

- Espectrómetro WineScan TM Flex fabricado pela Foss, que permite a leitura do espectro de 926 a 5012 cm^{-1} , controlado pelo software Winisi 1.61.

Espectrofotometria de UV-Vis

- Espectrofotómetro de ultravioleta-visível de feixe simples, da Marca Zuzi, modelo 4201/50, da Adega de Pegões.
- Espectrofotómetro de feixe duplo UV-Vis Spectrophotometer, Thermo, Nicolet Evolution 300, do grupo de Química de Superfícies, da Universidade de Évora.

Adsorção em fase líquida

- Banho termostático da marca P Selecta, modelo Prescisdig.

Equipamento comum

- Balança analítica da marca Radwag.
- Placa de agitação e de aquecimento da Velp Scientifica.
- Micropipetas de volume variável da AHN Biotechnologie GmbH.

2.3. Procedimento experimental

2.3.1. Caracterização dos materiais porosos

Tabela 2.4: Características dos carvões ativados comerciais em estudo.

Materiais Comerciais	Material Precursor	Tipo de ativação	Área superficial (m²/g)	Volume microporoso (cm³/g)	pH pcz
Norit SX Plus	Vegetal	Física com vapor de água	1100	0,31	7,47
VWR	-	-	868	0,36	10,63
DCL GDC	-	-	927	0,35	9,52
Merck	-	-	1150	0,27	8,48
Norit S-51	Lignite	Física com vapor de água	650	0,20	6,03
Gota	Vegetal, madeira	-	-	-	10,00

Os carvões ativados foram produzidos e caracterizados no laboratório do Grupo de Química de Superfícies do Centro de Química de Évora.

Tabela 2.5: Características dos carvões ativados produzidos em laboratório.

Material de carbono	Material precursor	Tipo de ativação	Área Superficial (m²/g)	Volume microporoso (cm³/g)	pH pcz
CA.H2O	Cortiça	Física com vapor de H ₂ O	528	0,23	7,52
CA.CO2	Cortiça	Física com CO ₂	343	0,14	10,02
CA.H3PO4	Cortiça	Química com H ₃ PO ₄	561	0,23	2,01

2.3.2. Estudos de adsorção em fase líquida

2.3.2.1. Soluções aquosas

Curvas de calibração

Preparou-se 200 ml de uma solução-mãe de 4-etilfenol de concentração 1 mmoldm^{-3} . A partir desta solução preparou-se uma solução de 100 ml de concentração $0,7 \text{ mmoldm}^{-3}$. Com esta última solução realizou-se um varrimento no espectrofotómetro de ultravioleta-visível, para comprimentos de onda entre 215 nm e 400 nm. Este varrimento foi efetuado em meio ácido, básico e inalterado, de modo a verificar qual o meio mais adequado para dosear o composto fenólico.

- **Traçado da curva de calibração de 4-etilfenol em meio neutro**

Preparou-se 200 ml de uma solução-mãe de 4-etilfenol de concentração 1 mmoldm^{-3} . Com esta solução, prepararam-se 10 soluções de volume final de 50 ml, com concentrações entre 0,01 e $0,1 \text{ mmoldm}^{-3}$.

Para o traçado da respetiva curva de calibração fez-se primeiro uma leitura com água destilada, de forma a estabelecer uma *baseline*, um branco a pH neutro. De seguida procedeu-se à leitura das absorvâncias de cada solução no espectrofotómetro de UV-Visível a 220 nm. A partir dos dados obtidos, foi traçada a curva de calibração de Abs vs. C.

- **Traçado da curva de calibração de 4-etilfenol em meio básico**

Preparou-se 200 ml de uma solução-mãe de 4-etilfenol de concentração 1 mmoldm^{-3} . Por diluição desta solução preparou-se 9 soluções de volume final de 50 ml, com concentrações entre 0,01 e $0,7 \text{ mmoldm}^{-3}$. A curva de calibração foi traçada em meio básico e como tal foi adicionado a cada solução 5 ml de NaOH 0.5 M.

Para o traçado da respetiva curva de calibração foi preparado um branco em meio básico (45 ml de água destilada e 5 ml de NaOH 0.5 M) tal como nas soluções. De seguida procedeu-se à leitura das absorvâncias de cada solução no espectrofotómetro de UV-Visível a 237 nm. A partir dos dados obtidos, foi traçada a curva de calibração de Abs vs. C, que se encontra no anexo 1.

- **Traçado da curva de calibração de 4-etilfenol, em meio ácido**

Preparou-se 200 ml solução-mãe de 4-etilfenol de concentração 1 mmoldm^{-3} . Por diluição, desta preparou-se 9 soluções de 50 ml com concentrações entre 0,01 e $0,9 \text{ mmoldm}^{-3}$.

A curva de calibração foi traçada em meio ácido e como tal foi adicionado a cada solução 5 ml de HCl 0,5 M.

Para o traçado da respetiva curva de calibração foi preparado um branco em meio ácido tal como nas soluções (45 ml de água destilada com 5 ml de HCL 0,5 M). De seguida procedeu-se à leitura das absorvâncias de cada solução no espectrofotómetro de UV-Visível, a 219 nm. A partir dos dados obtidos, foi traçada a curva de calibração de Abs vs. C.

2.3.2.1.1. Estudos cinéticos de adsorção

O estudo da cinética de adsorção do 4-etilfenol em carvão ativado Merck realizou-se nos intervalos de 1, 2, 6, 8, 12, 24, 48 e 72 horas. Todos os ensaios foram efetuados no banho termostaticado a 25 °C.

Preparou-se uma solução de concentração rigorosamente conhecida, de 2 mmoldm⁻³. As suspensões foram preparadas com cerca de 0,05 g de material adsorvente e 10 ml de solução de 4-etilfenol, para cada um dos intervalos. As suspensões foram tapadas com parafilme e colocadas, de seguida, no banho termostaticado a 25 °C, durante o intervalo de tempo correspondente, para cada suspensão.

Após o término do intervalo de tempo previsto para cada solução, estas foram retiradas do banho e filtradas, utilizando para tal papel de filtro da Filter-Lab. A partir deste filtrado realizaram-se as diluições que se consideraram necessárias e determinou-se a concentração de equilíbrio, por análise de UV-Vis. Os doseamentos foram realizados em meio ácido, básico e inalterado, a 219 nm, 237 nm e a 220 nm, respetivamente.

2.3.2.1.2. Isotérmicas experimentais preliminares exploratórias em fase líquida

O estudo de adsorção em fase líquida foi efetuado para as amostras de carvão ativado Merck, DCL GDC, VWR, Norit S-51 e Norit SX Plus com o composto fenólico 4-etilfenol. Todos os ensaios foram efetuados em meio termostaticado a 25 °C.

Prepararam-se soluções com concentrações rigorosas entre 0.5 e 7 mmoldm⁻³, de 4-etilfenol. As suspensões foram preparadas com cerca de 0,05 g de amostra, rigorosamente pesado em contacto com 10 ml de cada uma das soluções mencionadas anteriormente de 4-etilfenol. De seguida foram tapadas com parafilme e colocadas num banho termostaticado a 25 °C durante 24 horas. Após este período de tempo, cada suspensão foi filtrada usando o papel de filtro Filter-Lab. Com o filtrado obtido, efetuaram-se as diluições necessárias, de forma a determinar a concentração de equilíbrio por análise UV-Visível a 219 nm, para o 4-etilfenol em meio ácido, e a 237 nm em meio básico.

2.3.2.1.3. Isotérmicas em fase líquida dos carvões ativados comerciais e dos carvões ativados preparados em laboratório

O estudo de adsorção em fase líquida foi efetuado para cada amostra de carvão ativado em estudo (carvão ativado Merck, VWR, DCL GDC, Norit SX Plus, Norit S-51, CA.CO₂, CA.H₃PO₄ e CA.H₂O) com o composto fenólico 4-etilfenol. Todos os estudos foram efetuados em meio termostaticado a 25 °C. Prepararam-se soluções com concentrações rigorosas entre 0,5 e 20 mmoldm⁻³, de 4-etilfenol. As suspensões foram preparadas com cerca de 0,025 g de amostra, rigorosamente pesado em contacto com 25 ml de cada uma das soluções mencionadas anteriormente de 4-etilfenol. De seguida foram tapadas com rolhas de borracha e colocadas num banho termostaticado a 25 °C durante 72 horas. Após este período de tempo, cada suspensão foi filtrada usando o papel de filtro Filter-Lab. Com o filtrado obtido, efetuou-se as diluições necessárias, de forma a determinar a concentração de equilíbrio por análise UV-Visível para o 4-etilfenol, ao comprimento de onda de 237 nm, em meio básico.

2.3.2.2. Soluções hidroalcoólicas

- **Traçado da curva de calibração de 4-etilfenol, em meio hidroalcoólico, em pH básico**

Preparou-se 250 ml solução-mãe de 4-etilfenol de concentração 20 mmoldm⁻³. Por diluição, desta preparou-se 1 solução de 250 ml com concentração 1 mmoldm⁻³. A partir desta última solução preparou-se 10 soluções com concentrações entre 0,01 e 0,3 mmoldm⁻³. A cada uma destas soluções adicionou-se etanol absoluto de modo a que ficassem com 13 % vol.

A curva de calibração foi traçada em meio básico e como tal foi adicionado a cada solução 5 ml de NaOH 1 M.

Para o traçado da respetiva curva de calibração foi preparado um branco em meio básico tal como nas soluções (6,5 ml de etanol absoluto, 38,5 ml de água destilada com 5 ml de NaOH 1 M).

De seguida procedeu-se à leitura das absorvâncias de cada solução no espectrofotómetro de UV-Visível, a 237 nm. A partir dos dados obtidos, foi traçada a curva de calibração.

2.3.2.2.1. Estudos cinéticos de adsorção

O estudo da cinética de adsorção do 4-etilfenol em carvão ativado Merck realizou-se nos intervalos de 1, 2, 6, 8, 12, 24, 48, 72 e 96 horas. Todos os ensaios foram efetuados em banho termostaticado a 25 °C.

Preparou-se uma solução de concentração rigorosamente conhecida, de 2 mmoldm⁻³, com 13 % de etanol absoluto e pH de 3,30, de modo a simular o perfil físico-químico de um vinho. As suspensões foram preparadas com cerca de 0,025 g de material adsorvente e 25 ml

de solução de 4-etilfenol, para cada um dos intervalos. As suspensões foram tapadas com rolhas de borracha e colocadas, de seguida, no banho termostatizado, a 25 °C, durante o intervalo de tempo correspondente.

Decorrido o intervalo de tempo previsto para cada solução, estas foram retiradas do banho e filtradas, utilizando para tal papel de filtro da Filter-Lab. A partir deste filtrado realizaram-se as diluições que se consideraram necessárias e determinou-se a concentração de equilíbrio, por análise de UV-Vis. Os doseamentos foram realizados em meio ácido, básico e inalterado, a 219 nm, 237 nm e a 220 nm, respetivamente.

2.3.2.2.2. Isotérmicas hidroalcoólicas: carvões ativados comerciais e carvões ativados preparados em laboratório

O estudo de adsorção em fase líquida com soluções hidroalcoólicas foi efetuado para a adsorção de 4-etilfenol em cada amostra de carvão ativado em estudo (Carvão ativado Merck, VWR, DCL GDC, Norit SX Plus, Norit S-51, CA.CO₂, CA.H₂O, CA.H₃PO₄ e Gota). Todos os estudos foram efetuados a 25 °C.

Prepararam-se soluções hidroalcoólicas com concentrações rigorosas entre 0,25 e 20 mmoldm⁻³, de 4-etilfenol, com 13 % de etanol absoluto e com pH 3,30. O pH nestas soluções foi baixado para este valor com o auxílio de HCl 0.5 M, e com o intuito de aproximar o pH das soluções hidroalcoólicas do pH do vinho. As suspensões foram preparadas com cerca de 0,025 g de amostra, rigorosamente pesado em contacto com 25 ml de cada uma das soluções mencionadas anteriormente de adsorptivo. De seguida foram tapadas com rolhas de borracha e colocadas no banho a 25 °C durante 48 horas. Após este período de tempo, cada suspensão foi filtrada usando o papel de filtro Filter-Lab. Com o filtrado obtido, efetuou-se as diluições necessárias, de forma a determinar a concentração de equilíbrio por análise UV-Visível para o 4-etilfenol, ao comprimento de onda de 237 nm, em meio básico.

2.3.2.3. Ensaio em fase líquida com vinho

O estudo de adsorção em fase líquida com vinho tinto foi efetuado para as amostras de carvão ativado CA.CO₂ e Gota (carvão comercial). Todos os estudos foram efetuados a temperatura controlada a 25 °C.

O carvão ativado Gota é um carvão comercial que tem o intuito de remover defeitos no vinho, nomeadamente o causado pelo 4-etilfenol, que confere características olfativas de suor de cavalo ou cabedal ao vinho. Este é um defeito que vai depreciar vinhos de garrafeira, na medida em que a levedura que produz o composto fenólico em causa é não competitiva e desenvolve-se lentamente.

Prepararam-se soluções de vinho tinto dopadas com 4-etilfenol, com concentrações rigorosas entre 0,5 e 30 mmoldm⁻³, de 4-etilfenol. As suspensões foram preparadas com cerca de 0,025 g de amostra de carvão ativado, rigorosamente pesado em contacto com 25 ml de

cada uma das soluções mencionadas anteriormente de vinho dopado com 4-etilfenol. De seguida foram tapadas com rolhas de borracha e colocadas num banho termostático a 25 °C durante 48 horas. Após este período de tempo, cada suspensão foi filtrada usando o papel de filtro Filter-Lab. Com o filtrado obtido, efetuou-se a preparação da amostra, com recurso a extração por fase sólida de d-space (dispersiva) com PSA. Após preparação da amostra, realizou-se as medições no UV-Vis, a 237 nm, com doseamento básico.

2.3.2.3.1. Preparação da amostra por extração com PSA

Adicionou-se 2,5 ml de acetonitrilo a 5 ml de amostra (vinho tinto) e agitou-se até ficar homogéneo. Deixou-se repousar até ser evidente a separação de fases (vinho por baixo e acetonitrilo por cima). Adicionou-se 2 g de cloreto de sódio e agitou-se manualmente até quase dissolver todo o sal. Deixou-se repousar até ser evidente a separação de fases. Centrifugou-se de seguida, a 2000 rpm, durante 10 min. Retirou-se da camada de acetonitrilo 1 ml e colocou-se dentro de um tubo de centrífuga, que continha 150 mg de PSA, agitou-se e deixou-se em contacto por 5 min. Centrifugou-se então a amostra com a PSA a 4000 rpm, durante 10 min.

Depois de a amostra estar em condições de ser analisada (de aspeto limpo e transparente), realizou-se as diluições necessárias, de forma a determinar a concentração de equilíbrio por análise UV-Visível para o 4-etilfenol, ao comprimento de onda de 237 nm, em meio básico.

2.3.2.3.2. Avaliação da capacidade de adsorção da fase sólida, PSA, quando isolada

De forma a perceber o impacto que a PSA teria na adsorção do nosso composto 4-etilfenol em vinho, realizaram-se testes de “branco” para cada uma das concentrações em estudo.

O teste de adsorção para a PSA foi realizado com soluções de vinho com concentrações em 4-etilfenol entre 0,5 e 30 mmoldm⁻³. De um modo geral, realizou-se todo o processo de preparação de amostra descrito anteriormente em cada uma das soluções de vinho dopadas com o composto.

2.3.2.3.3. Estudo do perfil físico-químico do vinho

Para ter noção do impacto que estes materiais de carbono adsorventes têm na amostra em estudo, o vinho, realizou-se o traçado do perfil físico-químico deste com recurso ao equipamento Winescan.

Assim, centrifugou-se a amostra de vinho em causa e adicionou-se a mesma ao aparelho, cerca de 20 ml. Aguardou-se aproximadamente 1 min e determinaram-se os parâmetros principais deste produto:

Estudos comparativos de adsorção de 4-etilfenol em carvões ativados na indústria Vinícola

- Acidez total
- Acidez volátil
- pH
- Açúcar redutor
- Grau alcoólico
- Sulfatos
- Índice de polifenóis totais.

Preparou-se suspensões de vinho de 25 ml com carvão ativado Gota e CA.CO₂, cerca de 0,025 g pesados rigorosamente. Devidamente rolhados colocaram-se no banho a 25 °C, durante 48 horas.

Passado o tempo de equilíbrio, filtrou-se as suspensões e adicionou-se o filtrado ao aparelho Winescan, cerca de 20 ml, para nova leitura dos parâmetros do vinho descritos acima neste ponto.

Apresentação e Discussão de Resultados

3.1. Estudos de adsorção em fase líquida: soluções aquosas

A quantificação do 4-etilfenol é feita com recurso a espectrofotometria de UV-Vis, que permite identificar o comprimento de onda característico deste composto, e através de uma curva de calibração determinar a concentração no meio em estudo.

Ao analisar o espectro de UV-Vis do 4-etilfenol é possível verificar que este apresenta um pico de absorção para o meio básico aos 237 nm, para o meio ácido aos 219 nm e para o meio inalterado aos 220 nm, como é visível na figura 3.1.

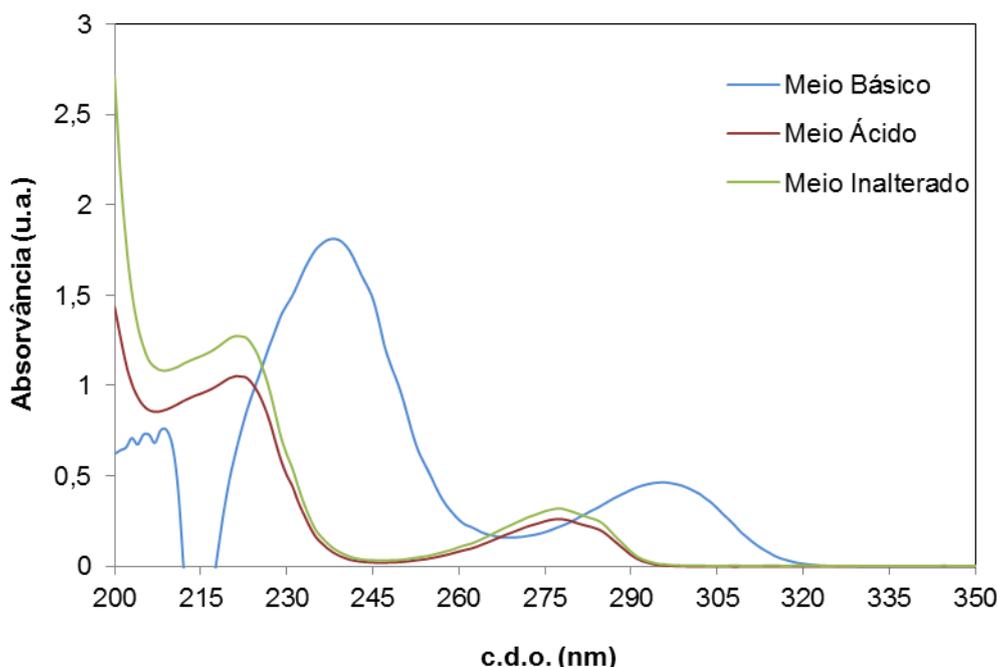


Figura 3.1: Espectros de UV-Vis para o 4-etilfenol, em meio ácido, básico e inalterado.

No meio básico existe outro pico de absorvância por volta dos 300 nm, que também poderia ser considerado.

Os espectros de UV-Vis para o 4-etilfenol a diferentes doseamentos e concentrações encontram-se no anexo 1.

3.1.1 Estudos cinéticos de adsorção de 4-etilfenol, em solução aquosa

A figura 3.2 representa a cinética de adsorção para o sistema carvão ativado Merck e composto 4-etilfenol, nos doseamentos a diferentes pH, para um tempo de equilíbrio de até 72 horas.

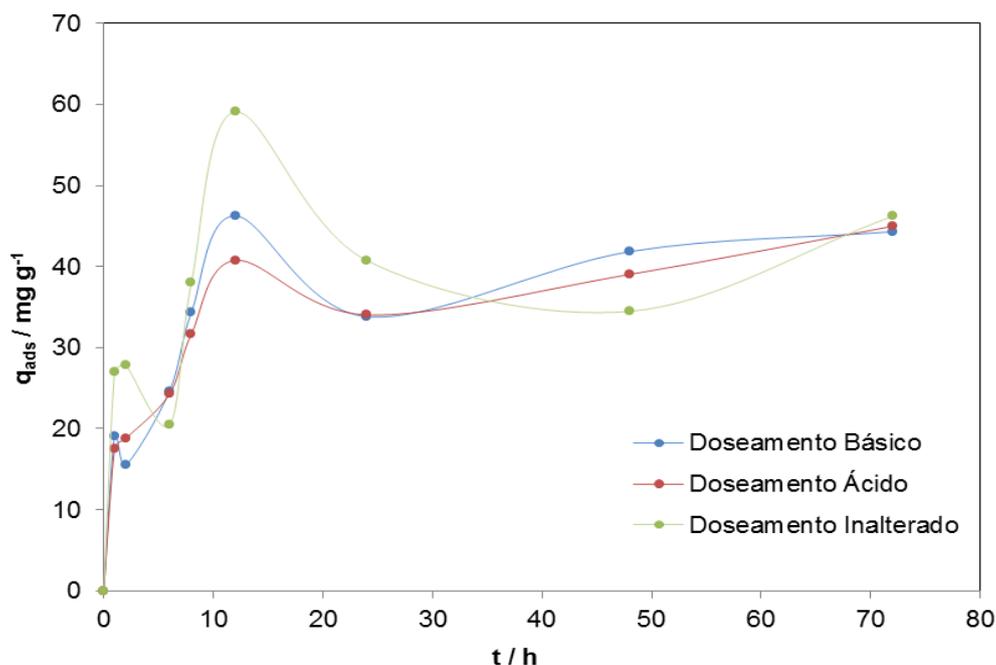


Figura 3.2: Estudos cinéticos de adsorção de 4-etilfenol em solução aquosa, com carvão ativado Merck, com meios de doseamento a pH variados (ácido, básico e inalterado).

Pela observação dos estudos cinéticos realizados verifica-se que obtemos uma adsorção significativa ao fim de 10 horas, aproximadamente, e que a partir daqui existe um incremento na adsorção pontual, seguindo-se uma ligeira diminuição para valores que com o evoluir do estudo sofrem ligeiro incremento, até se tornar mais estável.

A adsorção é bastante rápida no início do processo de adsorção, o que revela a elevada afinidade entre adsorvente e adsorvato e que se trata de um sólido macroporoso.

A decisão de tempos de equilíbrio de 72 horas surge na tentativa de contabilizar ao máximo a adsorção para este composto, no entanto nesta altura a adsorção pode-se considerar completa. Prolongar o tempo de equilíbrio não trás vantagens, na medida em que o material de carbono poderia estar a retirar outros compostos da solução o que na prática é indesejável, visto que a aplicação final do carvão ativado será remover este defeito do vinho em concreto.

O tempo mínimo de contato do carvão ativado com o vinho é um ponto de relevo neste estudo.

Pretende-se contabilizar a quantidade de 4-etilfenol que o carvão ativado consegue retirar do vinho, antes de começar a prejudicar as características naturais e desejadas desta bebida.

Os modelos de cinética de pseudo 1ª ordem e de pseudo 2ª ordem foram aplicados ao sistema carvão ativado Merck e 4-etilfenol, verificando-se que o de 1ª ordem não permite estudar este sistema, enquanto o modelo de pseudo 2ª ordem descreve com boa linearidade

a velocidade de adsorção do composto fenólico em estudo pelo carvão ativado escolhido para o ensaio, como é visível na figura seguinte, figura 3.3.

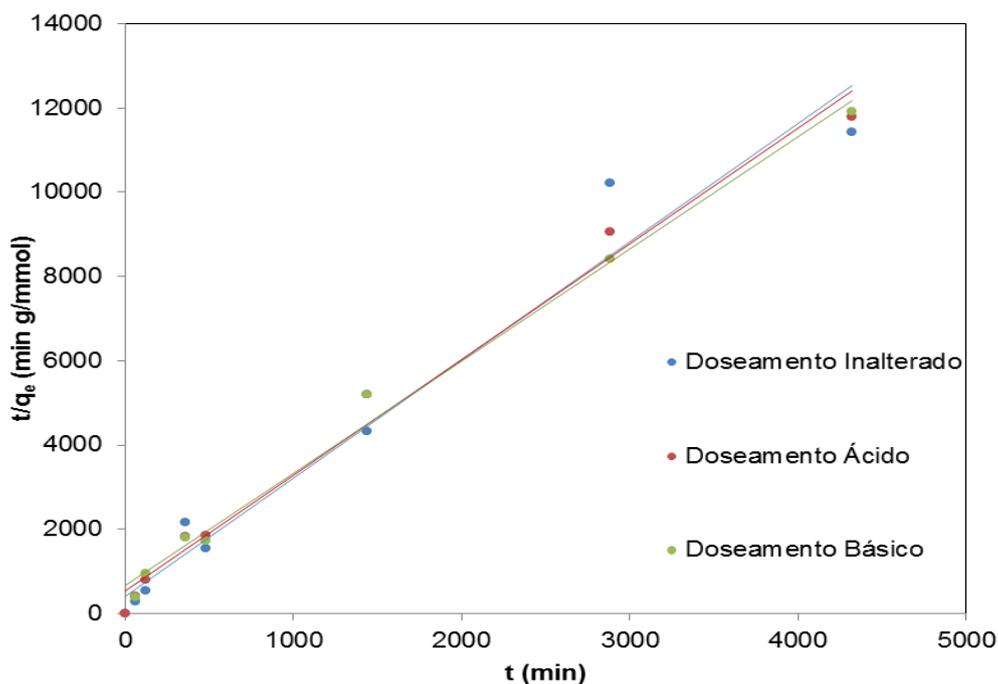


Figura 3.3: Modelo de cinética de pseudo 2ª ordem, para os doseamentos ácido, básico e inalterado.

O modelo de cinética de pseudo 1ª ordem não se adequa ao sistema, e como tal não será considerado neste trabalho.

No que diz respeito ao modelo de pseudo 2ª ordem, observa-se uma boa linearidade, podendo-se afirmar que este modelo da cinética pode ser utilizado para descrever o sistema.

Verifica-se pela figura 3.3 que o pH do meio não influencia muito a velocidade a que decorre a adsorção.

Os dados obtidos pela aplicação do modelo de cinética de pseudo 2ª ordem encontram-se em baixo, na tabela 3.1 e pela análise destes valores tem-se que o coeficiente de correlação é próximo de 1.

Tabela 3.1: Valores obtidos pelo tratamento dos resultados da cinética.

Doseamento	2ª Ordem		
	q_e (mg g^{-1})	$K_{2^{\text{a}}\text{adsorção}}$ (min g/mmol)	R^2
Básico	0,37483	0,01089	0,9927
Ácido	0,36380	0,01392	0,9875
Inalterado	0,35638	0,01892	0,9649

3.1.2. Adsorção em fase líquida

De um modo geral, os carvões ativados comerciais testados para a adsorção de 4-etilfenol mostraram-se bons adsorventes do composto fenólico, como é visível na figura 3.4.

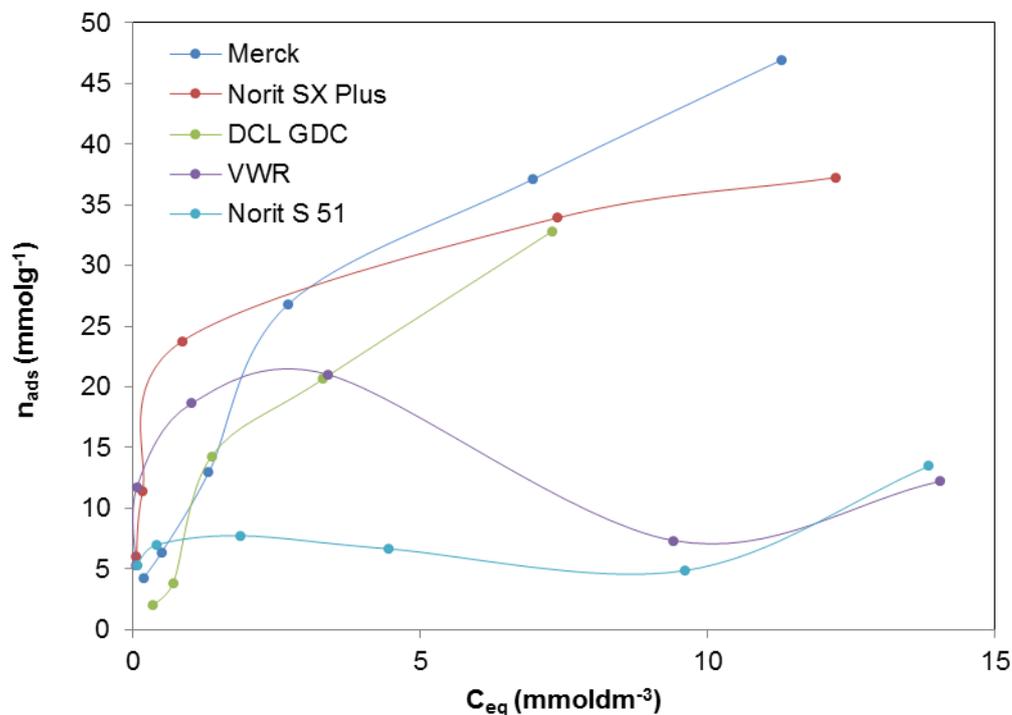


Figura 3.4: Isotérmicas experimentais de adsorção de 4-etilfenol nos vários carvões ativados comerciais, em soluções aquosas.

O carvão ativado Merck apresenta maior capacidade de adsorção para este composto, enquanto o carvão ativado Norit S-51 é o que adsorve menos.

Os carvões ativados VWR e o Norit SX Plus apresentam uma adsorção considerável na gama de concentrações de equilíbrio iniciais, o que é indicativo da elevada afinidade entre adsorvente e adsorvato.

Os carvões ativados comerciais apresentam isotérmicas difíceis de classificar, mas que parecem ser essencialmente indicativo de formação de uma monocamada.

Os carvões Norit S-51 e VWR apresentam adsorções menores para concentrações de equilíbrio mais elevadas, enquanto os restantes três carvões parecem atingir um patamar, com a adsorção a aumentar rapidamente de início e depois mais lentamente com o aumento da concentração de equilíbrio.

Os carvões ativados preparados em laboratório apresentam adsorções muito inferiores, quando comparados com os carvões ativados comerciais. Estes adsorvem na ordem dos $2,5 \text{ mmol g}^{-1}$, na melhor das hipóteses. Os resultados mostram que a afinidade entre adsorvente e adsorvato é menor quando comparada com os carvões comerciais. Há formação de um degrau, para o CA.CO₂, que se deve à formação de várias camadas ou mudança de disposição das moléculas presentes na monocamada.

No entanto, esta situação de menor adsorção é um ponto a favor destes materiais, visto que para o nosso objetivo final não pretendemos adsorção exaustiva, mas sim seletiva. Não queremos alterar a matriz do vinho, apenas diminuir a concentração do composto 4-etilfenol de modo a que a concentração seja inferior ao limite de deteção do nariz humano, sem retirar os restantes compostos.

Na figura 3.5 encontram-se representadas as isotérmicas experimentais para os carvões ativados preparados em laboratório, a partir de cortiça. Nestes sistemas as concentrações adsorvidas são muito inferiores, quando em comparação com os carvões ativados comerciais.

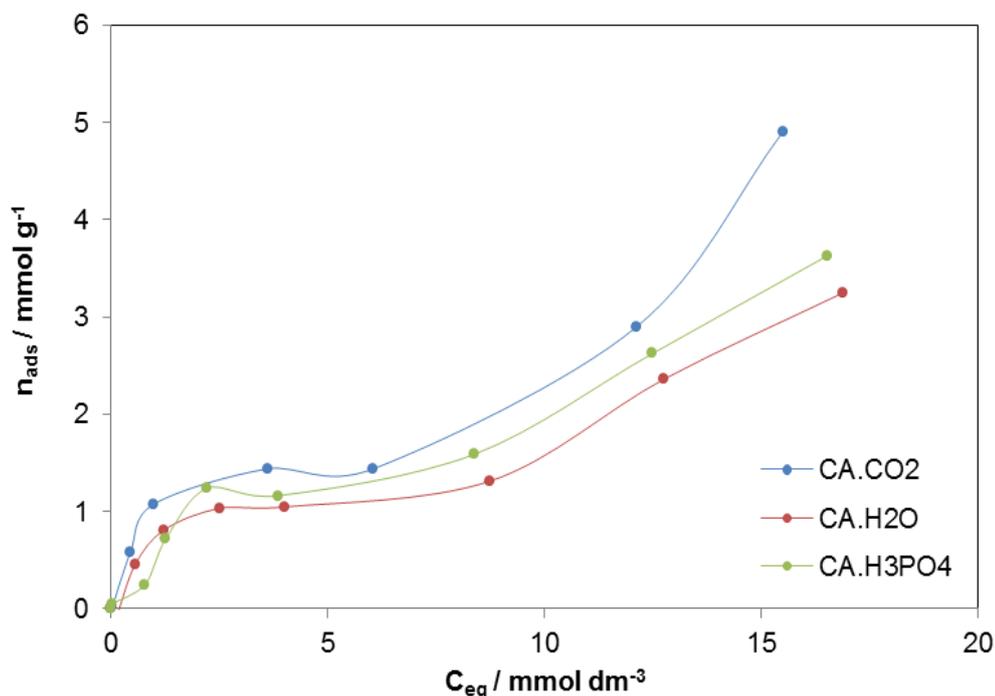


Figura 3.5: Isotérmicas experimentais de adsorção de 4-etilfenol nos vários carvões ativados preparados em laboratório, em soluções aquosas.

O carvão ativado preparado em laboratório que melhor adsorve o composto 4-etilfenol é, como esperado devido ao seu carácter básico, o preparado por ativação física com dióxido de carbono (CA.CO₂), na medida em que o pKa do 4-etilfenol é de 10,00.

O carvão ativado que apresenta pior desempenho na adsorção deste fenol é o carvão ativado fisicamente com vapor de água (CA.H₂O).

Seria de esperar que o carvão ativado quimicamente com ácido fosfórico fosse apresentar mais fraca adsorção, devido ao seu carácter ácido, no entanto, a sua performance foi muito similar à do carvão CA.H₂O, de carácter neutro, sendo até ligeiramente superior.

Os carvões CA.H₂O e CA.H₃PO₄ são muito semelhantes em termos estruturais.

3.1.3 Equações de Langmuir e de Freundlich

Ao aplicar as equações de Langmuir e de Freundlich às isotérmicas obtidas nos diferentes carvões comerciais foi possível obter diferentes parâmetros de adsorção, de forma a compreender um pouco melhor o mecanismo de adsorção destes materiais de carbono.

Os valores dos parâmetros obtidos por estes modelos encontram-se nas tabelas 3.2 e 3.3 e as representações gráficas apresentam-se de seguida, nas figuras 3.6 e 3.7.

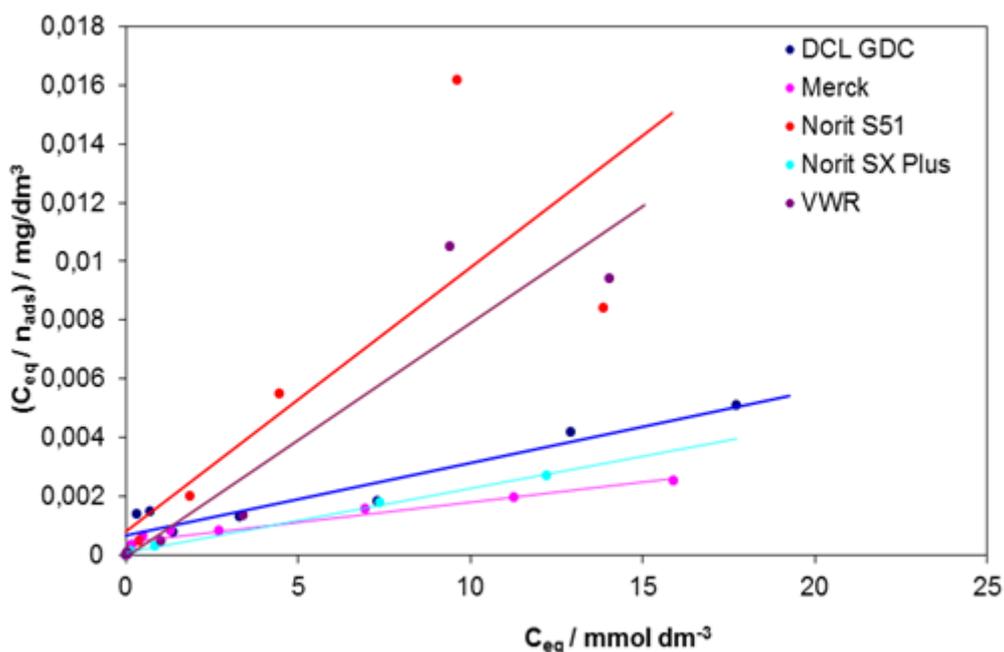


Figura 3.6: Representação para o modelo de Langmuir dos sistemas carvões ativados comerciais e 4-etilfenol, em meio aquoso.

Pelas figuras 3.6 e 3.7 e pela tabela 3.2 podemos verificar que as isotérmicas em fase líquida podem ser analisadas recorrendo às equações, na sua forma linearizada, de Langmuir e de Freundlich.

No entanto, o modelo de Freundlich é aquele que parece se adaptar melhor à generalidade dos carvões comerciais.

Na figura que se segue, figura 3.7, verifica-se que quase todos os pontos são incluídos sem esforço na linearidade do modelo.

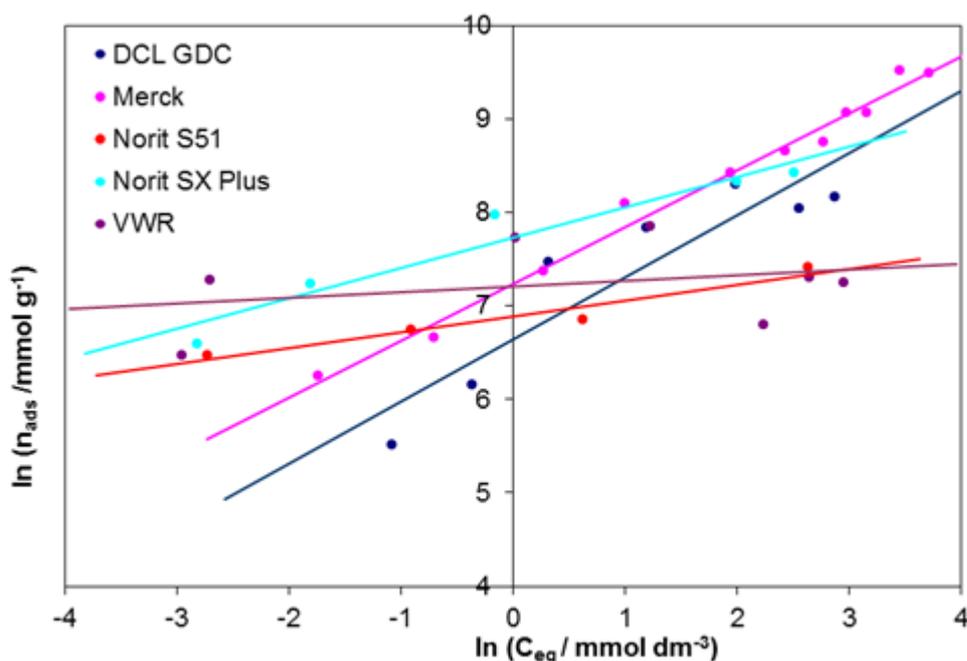


Figura 3.7: Representação para o modelo de Freundlich dos sistemas carvões ativados comerciais e 4-etilfenol, em meio aquoso.

Para os carvões ativados comerciais verifica-se que se adaptam melhor ao modelo de Freundlich, de um modo geral. No entanto o modelo de Langmuir também apresenta boa correlação, embora seja necessário desprezar alguns pontos para melhorar esta linearidade.

Pela tabela 3.2 verifica-se que o carvão ativado Merck apresenta a K_L mais baixa de todos os carvões comerciais, o que significa que tem menor interação entre adsorvato e adsorvente. Este material apresenta a maior capacidade de adsorção, bem como a maior n_{mL} .

O carvão VWR segue o modelo de Langmuir, na medida em que o coeficiente de correlação deste material, no modelo de Freundlich, é mais baixo e o n_F é elevado, indicativo de isotérmica de Langmuir.

O carvão Norit S-51 é o material que apresenta menor capacidade de monocamada.

Tabela 3.2: Parâmetros obtidos pela aplicação dos modelos de Langmuir e de Freundlich às isotérmicas experimentais, para os carvões comerciais.

Carvão Ativado	Langmuir			Freundlich		
	n_{mL} (mmol g^{-1})	K_L ($\text{dm}^3 \text{mmol}^{-1}$)	Equação da reta	n_F	K_F (mmol dm^{-3})	Equação da reta
Merck	10,0	0,2	$Y=0,0001x+0,0006$ $R^2= 0,9912$	1,6	17,3	$Y=0,6083x+7,2386$ $R^2= 0,9863$
DCL GDC	3,3	1,5	$Y=0,0003x+0,0002$ $R^2= 0,9477$	1,5	4,4	$Y=0,6643x+6,6389$ $R^2= 0,8407$
VWR	2,5	8,0	$Y=0,0004x+0,00005$ $R^2= 0,9989$	16,7	16,2	$Y=0,06x+7,2092$ $R^2= 0,9290$
Norit S-51	1,7	0,8	$Y=0,0006x+0,0008$ $R^2= 0,8944$	5,9	7,7	$Y=0,1683x+6,8837$ $R^2= 0,9417$
Norit SX Plus	5,0	2,0	$Y=0,0002x+0,0001$ $R^2= 0,9979$	3,1	3,1	$Y=0,325x+7,7298$ $R^2= 0,9335$

Estes modelos foram aplicados também aos carvões ativados preparados em laboratório, e estes também podem ser melhor compreendidos recorrendo a estas equações, o que é visível pelas figuras 3.8 e 3.9

Para estes materiais não é tão evidente a sua adequação a um modelo ou outro, apresentado em ambos uma boa linearidade e coeficientes de relação perto de 1.

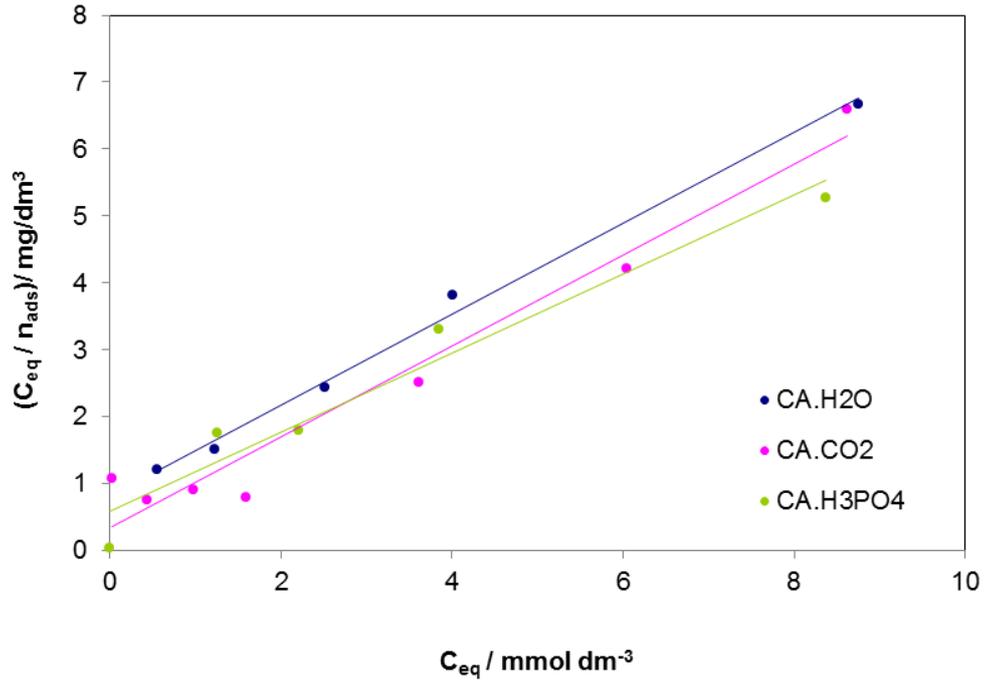


Figura 3.8: Representação do modelo de Langmuir para os carvões ativados preparados em laboratório, em solução aquosa.

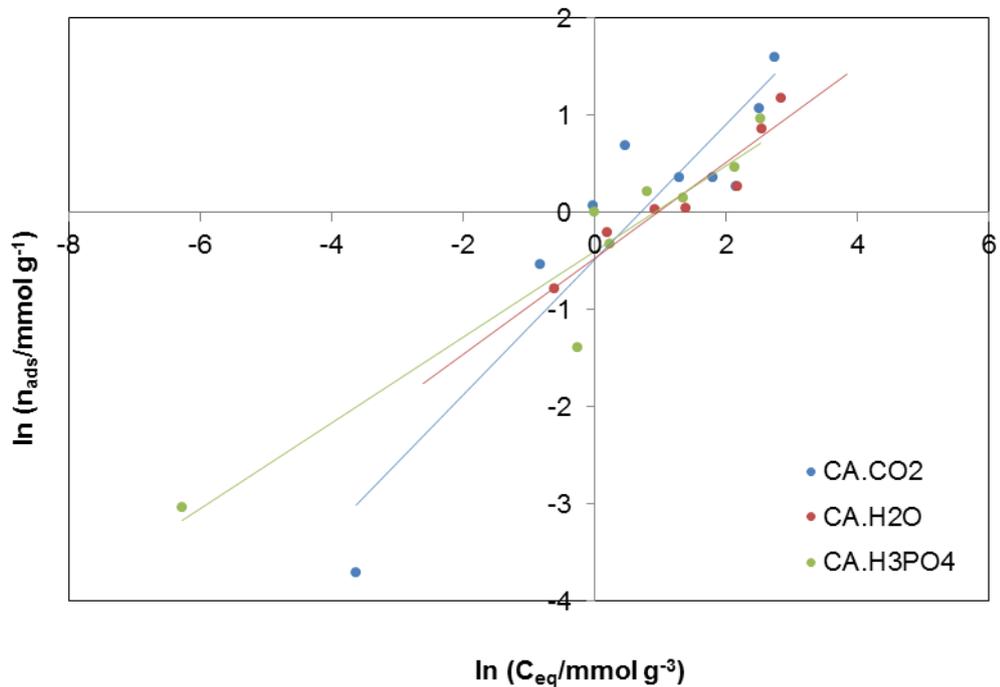


Figura 3.9: Representação gráfica do modelo de Freundlich para os sistemas carvões ativados preparados em laboratório e 4-etilfenol.

Estudos comparativos de adsorção de 4-etilfenol em carvões ativados na indústria vinícola

A capacidade da monocamada (n_{mL}) é muito inferior para estes materiais, quando em comparação com os carvões ativados comerciais. Significa que os sítios de adsorção são em menor número para estes carvões ativados, ou poderão não estar disponíveis.

Tabela 3.3: Parâmetros obtidos pela aplicação dos modelos de Langmuir e de Freundlich às isotérmicas de 4-etilfenol para os carvões preparados em laboratório.

Carvão Ativado	Langmuir			Freundlich		
	n_{mL} (mmol g^{-1})	K_L ($\text{dm}^3 \text{mmol}^{-1}$)	Equação da reta	n_F	K_F (mmol dm^{-3})	Equação da reta
CA.CO2	1,5	1,3	$Y=0,6614x+0,4998$ $R^2= 0,9725$	1,4	0,3	$Y=0,6968x-0,4814$ $R^2= 0,8603$
CA.H3PO4	1,7	1,0	$Y=0,5915x+0,5767$ $R^2= 0,9511$	2,3	0,4	$Y=0,4415x-0,4552$ $R^2= 0,9178$
CA.H2O	1,5	0,8	$Y=0,679x+0,8116$ $R^2= 0,9939$	2,0	0,3	$Y=0,4958x-0,4706$ $R^2= 0,9097$

Os carvões ativados apresentam capacidades de monocamadas semelhantes entre si, e parecem ser bastante semelhantes de um modo geral, estruturalmente.

3.2. Estudos de adsorção em fase líquida: Soluções hidroalcoólicas

3.2.1. Estudos cinéticos de adsorção de 4-etilfenol, em meio hidroalcoólico

Os estudos cinéticos foram conduzidos para as soluções hidroalcoólicas, tal como para as soluções aquosas. O carvão ativado utilizado foi o carvão comercial Merck, e as soluções de 4-etilfenol de concentração rigorosamente conhecida foram preparadas com etanol e acidificadas até pH 3.50, para que fossem similares às soluções hidroalcoólicas utilizadas nos ensaios posteriores com os restantes carvões. A sua cinética encontra-se representada na figura 3.10.

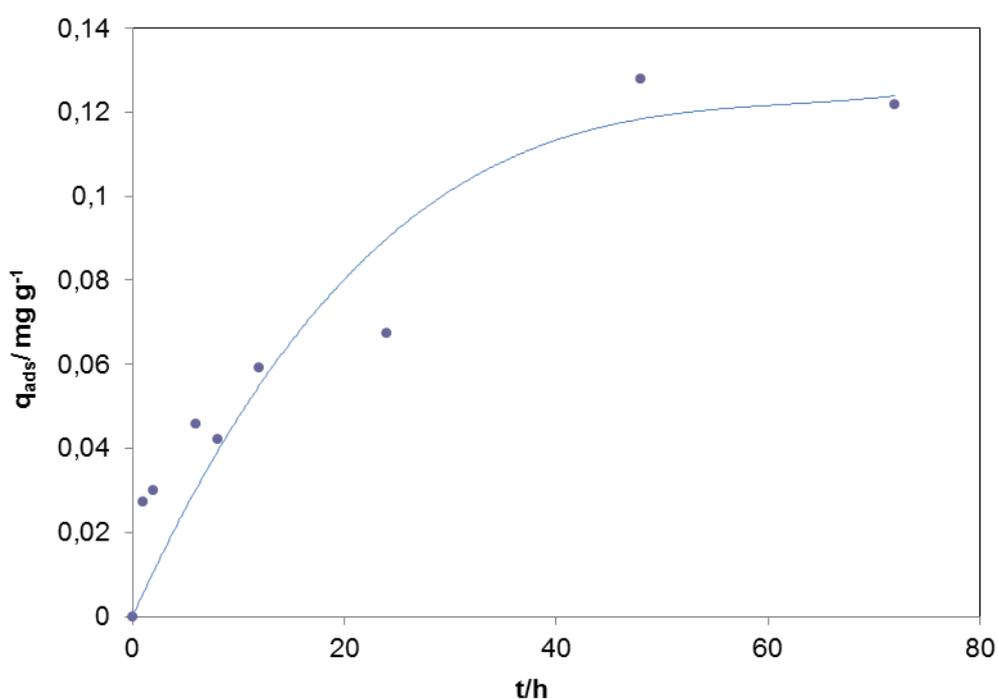


Figura 3.10: Cinética de adsorção de 4-etilfenol, em solução hidroalcoólica, com carvão ativado Merck.

Verifica-se, pela observação da figura 3.10 uma adsorção significativa ao fim de 20 horas, mas que tende a estabilizar após as 48 horas de contacto.

No meio hidroalcoólico já não se observa uma adsorção tão rápida no início, quando em comparação com a adsorção em solução aquosa. Neste meio, devido à presença do álcool, a adsorção é mais lenta, como se verifica pela sua constante de 2ª ordem, que é cerca de 10 vezes inferior à constante obtida para as soluções aquosas. Esta realidade pode ser explicada pela presença de mais de uma espécie que compete pelos centros activos, nomeadamente o etanol, tornando a adsorção do 4-etilfenol mais demorada.

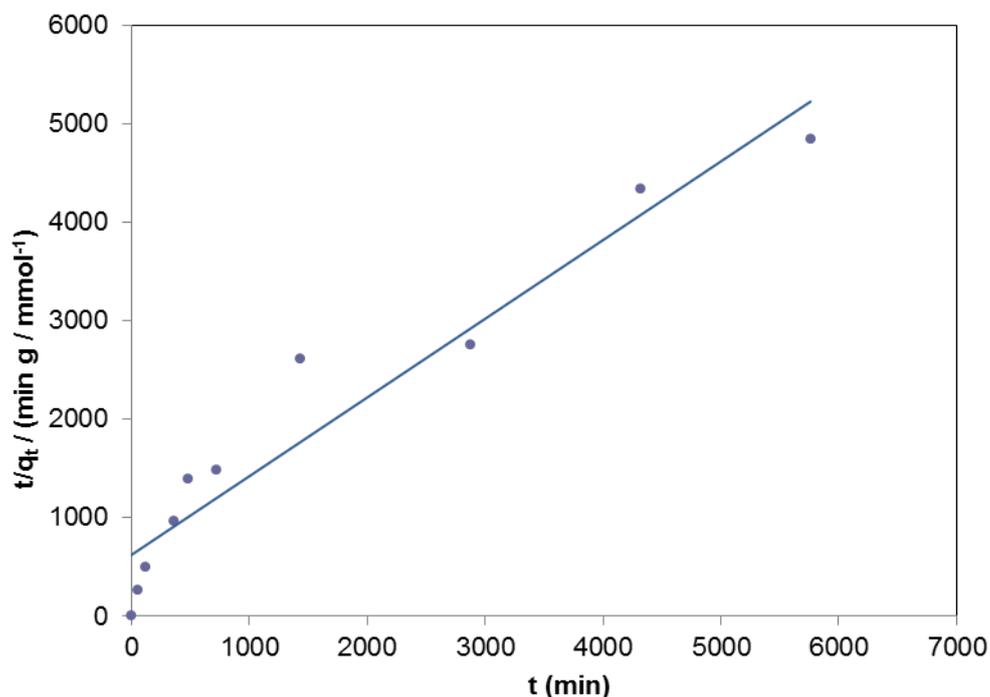


Figura 3.11: Modelo de cinética de pseudo 2ª ordem.

Em meio hidroalcoólico, tal como em meio aquoso, o modelo de cinética de pseudo 1ª ordem não se aplica.

O modelo de pseudo 2ª ordem aplica-se, mas apresenta agora menor linearidade. Esta situação é refletida pelo coeficiente de correlação obtido, muito próximo de 1.

Tabela 3.4: Valores obtidos pelo tratamento dos resultados da cinética, para a solução hidroalcoólica.

Doseamento	2ª Ordem		
	q_e (mg/g)	$K_{2^{\text{a}}\text{adsorção}}$ (min g/mmol)	R^2
Básico	1,2531	0,00102	0,9304

Pela contante de 2ª ordem, verifica-se que, para as soluções hidroalcoólicas, a adsorção é muito mais difícil e lenta, cerca de 10 vezes mais lenta.

3.2.2. Isotérmicas em fase líquida dos carvões comerciais

A figura 3.12, representada de seguida, mostra as isotérmicas de adsorção experimentais para os diferentes carvões ativados comerciais, em meio hidroalcoólico, e a pH ácido, similar ao de um vinho tinto.

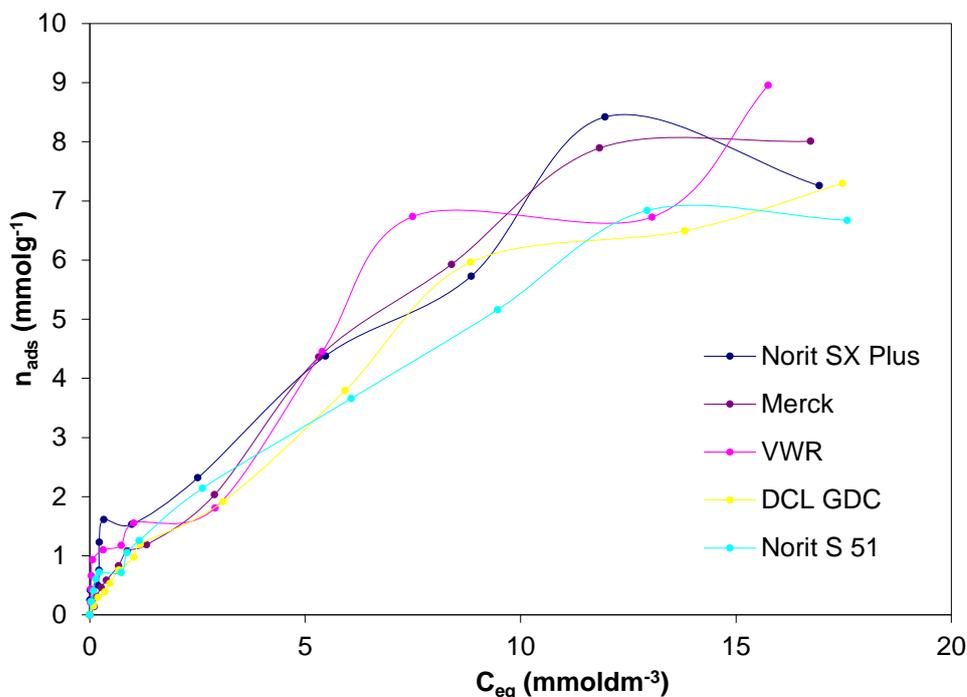


Figura 3.12: Isotérmicas experimentais de adsorção de 4-etilfenol, nos diferentes carvões ativados em soluções hidroalcoólicas, doseamento básico.

As isotérmicas de 4-etilfenol obtidas dos carvões ativados comerciais em fase líquida, com soluções hidroalcoólicas, são do tipo Freundlich, características de superfícies heterogéneas.

Nota-se um acentuado decréscimo na capacidade de adsorção de 4-etilfenol. O pH de adsorção em que se realizaram os ensaios é o mesmo, sendo a grande diferença entre as soluções aquosas e as soluções hidroalcoólicas a presença do etanol, de forma a simular as condições de um vinho de grau alcoólico 13%. A explicação desta diferença reside neste detalhe, pois a atividade adsortiva sofre limitações quando na presença de solventes orgânicos, tais como o etanol e o metanol. O etanol também adsorve, provavelmente até mais depressa que o 4-etilfenol.

Neste meio hidroalcoólico as diferenças de capacidade de adsorção dos vários carvões comerciais não diferem tanto entre si como em solução aquosa. Não existe uma adsorção a concentrações de equilíbrio mais baixas tão evidente em nenhum dos casos, o que parece revelar uma menor afinidade com o adsorvivo nestas condições experimentais. A adsorção aumenta com o aumento das concentrações de equilíbrio de forma gradual e

parece atingir um patamar em todos os casos, exceto no carvão VWR, onde se forma um degrau perto da concentração 7 mmoldm^{-3} , e depois volta a verificar-se um incremento.

O carvão Norit S-51 continua a ser o material com pior desempenho, como é visível na figura 3.12.

Na figura 3.13 encontram-se representadas as isotérmicas experimentais em solução hidroalcoólica, obtidas pelos carvões ativados preparados em laboratório. As condições são semelhantes às realizadas para os carvões ativados comerciais, para melhor podermos comparar o desempenho entre estes grupos de materiais de carbono.

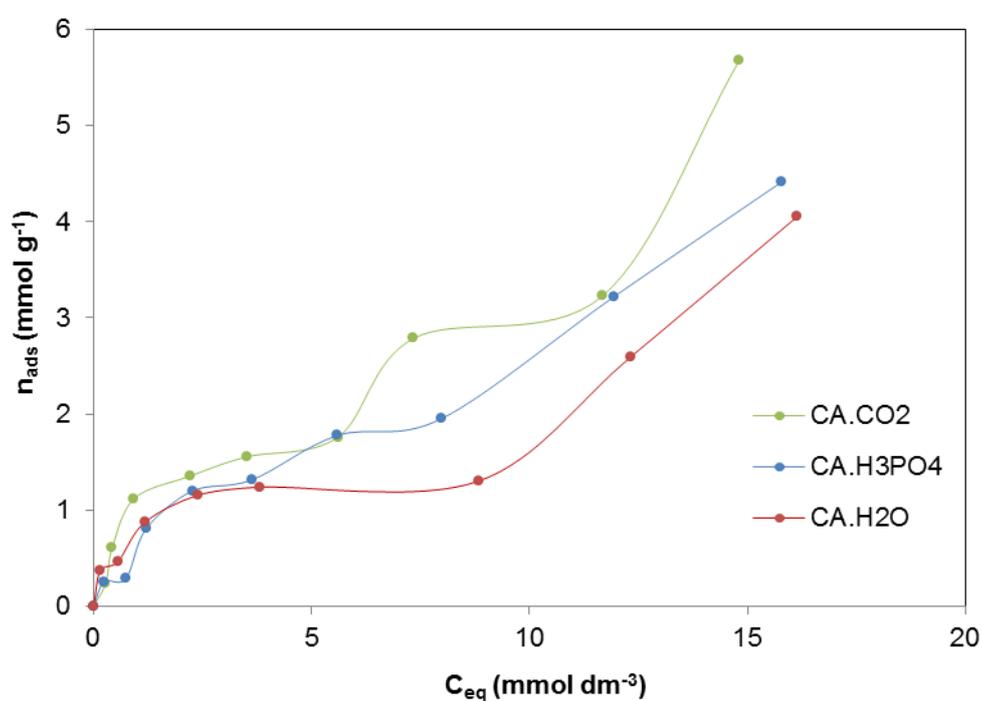


Figura 3.13: Isotérmicas experimentais de adsorção de 4-etilfenol, nos diferentes carvões ativados preparados em laboratoriais, em solução hidroalcoólica, doseamento básico.

Verifica-se que para estes não houve decréscimo da capacidade adsorptiva, ao contrário do que aconteceu com os carvões ativados comerciais.

O carvão CA.CO2 continua a ser o melhor adsorvente de 4-etilfenol.

3.2.3. Equações de Langmuir e de Freündlich

Para uma melhor compreensão do processo de adsorção dos sistemas carvões ativados comerciais e soluções de 4-etilfenol, aplicou-se, mais uma vez, os modelos de Langmuir e de Freündlich. Neste caso, as soluções de 4-etilfenol são hidroalcoólicas, e com pH a rondar os 3.50, similar ao de um vinho real.

Na figura que se segue, figura 3.14, podemos verificar que o modelo de Langmuir se aplica para descrever estes sistemas.

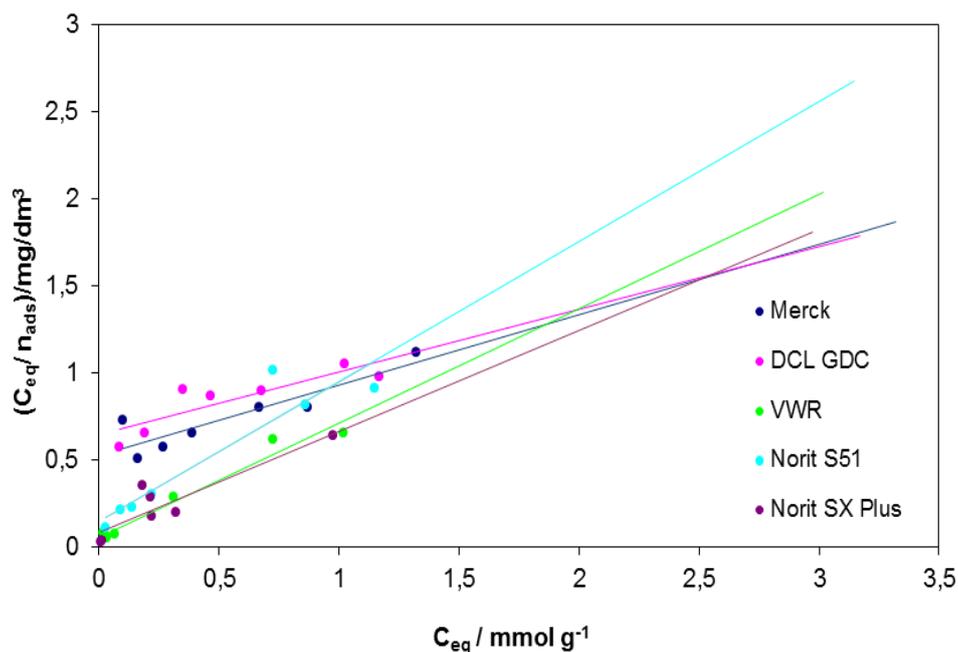


Figura 3.14: Representação para o modelo de Langmuir dos sistemas carvões ativados comerciais e 4-etilfenol, em meio hidroalcoólico.

Este modelo permite estudar os sistemas e obter os dados que se encontram na tabela 3.5, de forma a podermos comparar estes sistemas com soluções hidroalcoólicas com os sistemas estudados anteriormente, sem a presença do etanol e a pH inalterado (cerca de 6.00).

A figura 3.15 representa a aplicação do modelo de Freündlich para os sistemas carvões ativados comerciais e soluções hidroalcoólicas de 4-etilfenol, a pH 3.50.

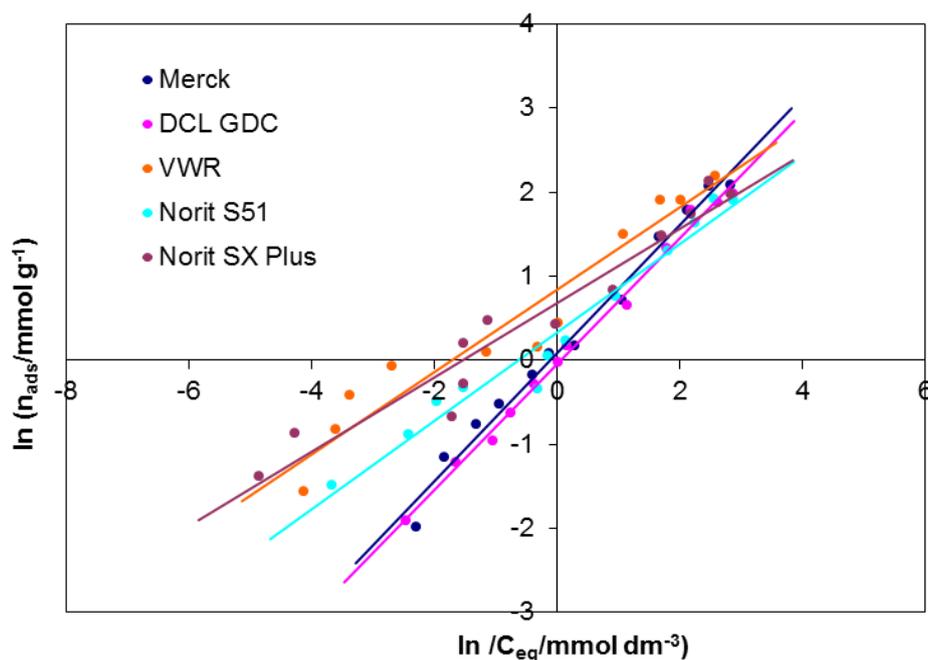


Figura 3.15: Representação para o modelo de Freundlich dos carvões ativados comerciais, em solução e 4-etilfenol, em meio hidroalcoólico.

Ao aplicar os modelos de Langmuir e de Freundlich às isotérmicas dos ensaios em soluções hidroalcoólicas verifica-se que as constantes, de ambos os modelos, descem drasticamente, com descida mais acentuada para o modelo de Langmuir.

O carvão ativado Merck continua a seguir o modelo de Freundlich e apresenta a maior n_{mL} e o menor K_L .

Com a introdução do etanol, os carvões parecem adaptar-se mais ao modelo de Freundlich, em geral, mas ambos os modelos, linearizados, se revelam úteis para descrever a adsorção destes materiais no meio hidroalcoólico.

Tabela 3.5: Parâmetros obtidos pela aplicação dos modelos de Langmuir e de Freundlich às isotérmicas experimentais dos carvões ativados comerciais.

Carvão Ativado	Langmuir			Freundlich		
	n_{mL} (mmol g ⁻¹)	K_L (dm ⁻³ mmol ⁻¹)	Equação da reta	n_F	K_F (mmol dm ⁻³)	Equação da reta
Merck	3,20	0,55	Y=0,31241x+0,566 R ² = 0,9101	1,31	1,21	Y=0,7629x+0,0834 R ² = 0,9856
DCL GDC	3,20	0,47	Y=0,3128x+0,6677 R ² = 0,9328	1,34	0,90	Y=0,7485x-0,0448 R ² = 0,9941
VWR	1,85	6,40	Y=0,5391x+0,0843 R ² = 0,9851	2,04	6,88	Y=0,4905x+0,8374 R ² = 0,9314
Norit S 51	1,25	5,44	Y=0,803x+0,1476 R ² = 0,8733	1,90	2,15	Y=0,5269x+0,332 R ² = 0,9661
Norit Sx Plus	2,49	3,16	Y=0,4015x+0,127 R ² = 0,9203	2,28	4,32	Y=0,4333x+0,6226 R ² = 0,8920

Os carvões ativados preparados em laboratório a partir de cortiça apresentam um comportamento em meio hidroalcoólico muito semelhante ao comportamento em meio aquoso.

De fato, ao contrário do que se verificou com os vários carvões ativados comerciais testados, os carvões ativados preparados pelo Professor Investigador Paulo Mourão não sofreram qualquer decréscimo na sua capacidade adsorvente, para o composto fenólico 4-etilfenol, quando em meio hidroalcoólico.

Estes materiais apresentam, portanto, o perfil desejado para este tipo de problema, visto que não só removem o 4-etilfenol indesejado, mas também deixam intato o conteúdo em etanol.

Num vinho, seja ele branco, rosé ou tinto, é sempre desejável que se mantenha o seu conteúdo em etanol. Este composto é determinante a nível de qualidade, para um vinho, e é sujeito a uma apertada legislação. Como tal, um material adsorvente, para ter utilidade nesta área de atuação, deverá sempre respeitar o conteúdo em etanol.

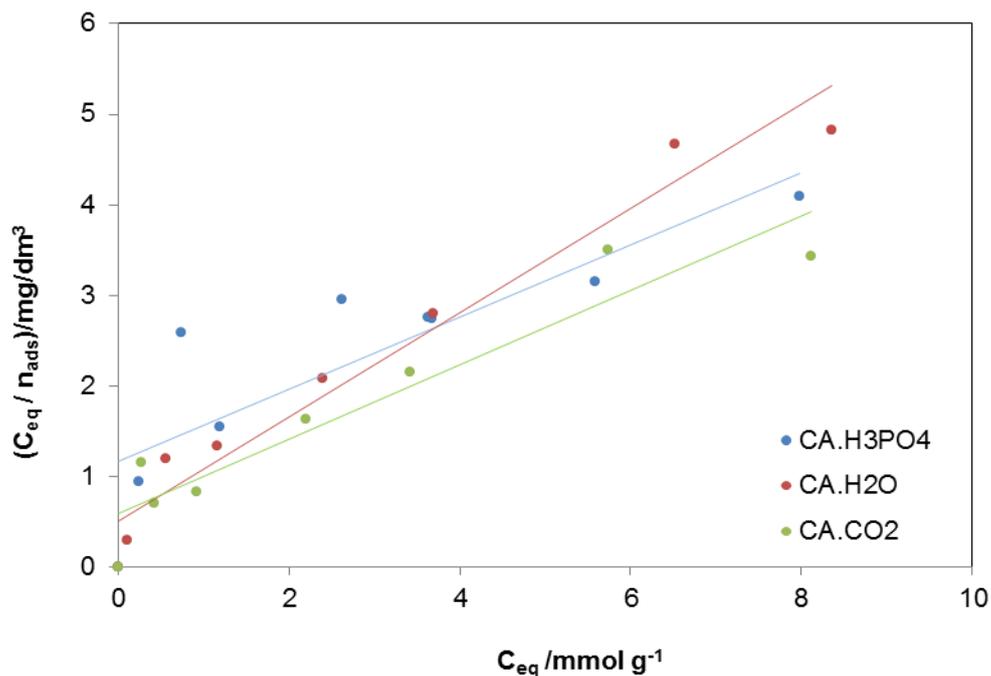


Figura 3.16: Representação para o modelo de Langmuir dos sistemas carvões ativados preparados em laboratório e 4-etilfenol, em meio hidroalcoólico.

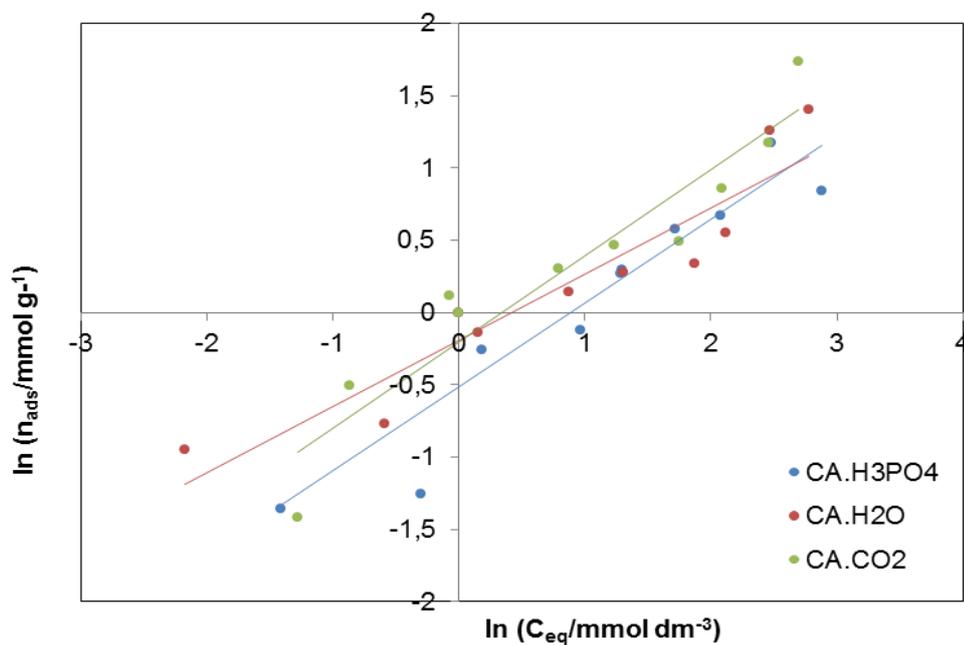


Figura 3.17: Representação gráfica do modelo de Freundlich para os carvões ativados preparados em laboratório, em solução hidroalcoólica.

Os carvões ativados preparados em laboratório seguem a tendência dos carvões comerciais, em solução hidroalcoólica, na medida em que os resultados experimentais

parecem ajustar-se melhor ao modelo de Freundlich, como é visível pelas figuras 3.16 e 3.17.

Tabela 3.6: Parâmetros obtidos pela aplicação dos modelos de Langmuir e de Freundlich às isotérmicas experimentais com carvões ativados de cortiça, preparados em laboratório

Carvão Ativado	Langmuir			Freundlich		
	n_{mL} (mmol g ⁻¹)	K_L (dm ⁻³ mol ⁻¹)	Equação da reta	n_F	K_F (mmol dm ⁻³)	Equação da reta
CA.CO2	2,43	0,70	Y=0,4117x+0,5905 R ² = 0,8981	1,65	0,58	Y=0,6078x- 0,2371 R ² = 0,9037
CA.H3PO4	2,52	0,34	Y=0,3976x+1,175 R ² = 0,7241	1,62	0,25	Y=0,6170x- 0,6070 R ² = 0,9234
CA.H2O	1,74	1,12	Y=0,5753x+0,5117 R ² = 0,9589	2,14	0,60	Y=0,4671x- 0,2242 R ² = 0,8949

3.3. Estudos de adsorção em fase líquida: Ensaio em vinho real

Os ensaios em vinho real foram realizados com os carvões Gota, carvão amplamente utilizado na área vitivinícola, produzido para corrigir defeitos do vinho, de carácter básico, e carvão ativado preparado em laboratório CA.CO2, também de carácter básico, material obtido no Laboratório de Química de Superfícies da Universidade de Évora, tendo como precursor a cortiça.

A observação das isotérmicas experimentais obtidas para estes materiais, representadas pela figura 3.18, mostra que são bastante semelhantes em termos de capacidade de adsorção.

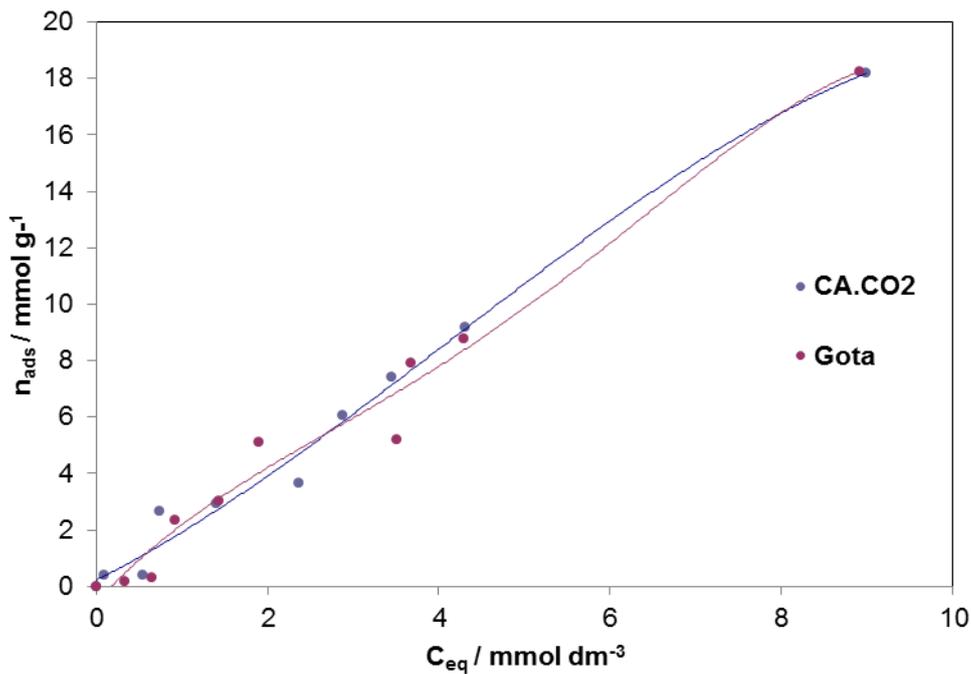


Figura 3.18: Isotérmicas experimentais de adsorção de 4-etilfenol nos carvões ativados Gota e CA.CO2 em solução de vinho real.

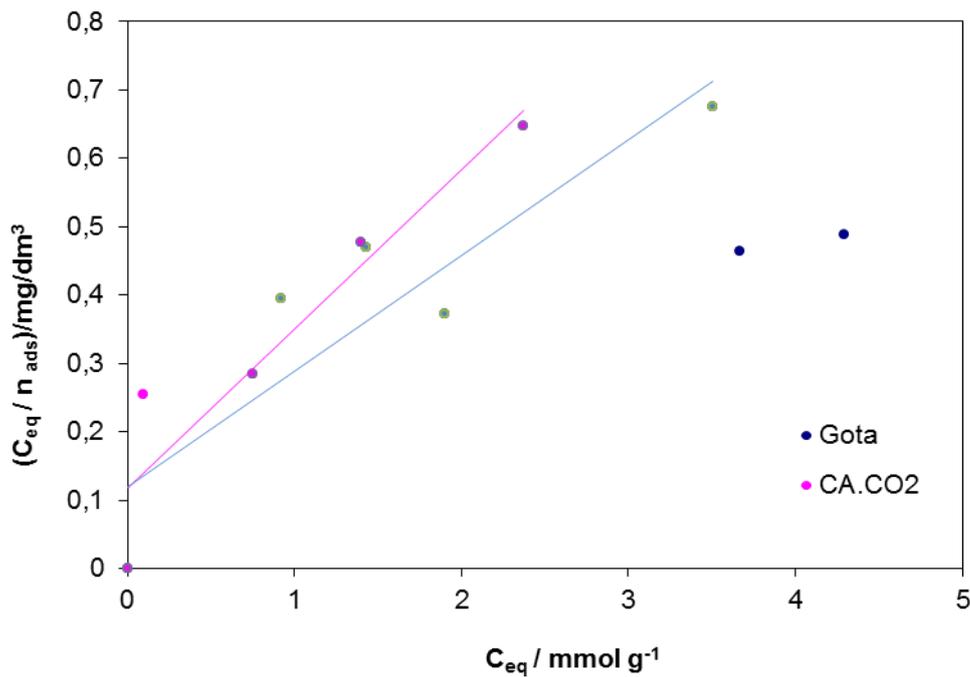


Figura 3.19: Representação para o modelo de Langmuir dos sistemas carvões Gota e CA.CO2 com 4-etilfenol, em solução de vinho real.

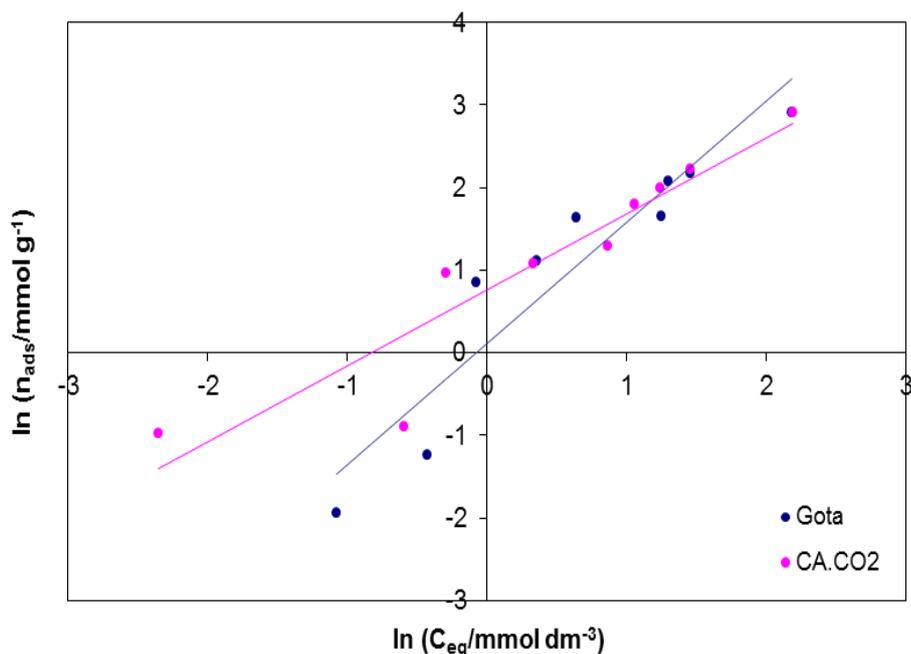


Figura 3.20: Representação para o modelo de Freundlich dos sistemas carvões Gota e CA.CO2 com 4-etilfenol, em solução de vinho real.

Tabela 3.7: Parâmetros obtidos pela aplicação dos modelos de Langmuir e de Freundlich às isotérmicas experimentais, carvões ativados Gota e CA.CO2.

Carvão Ativado	Langmuir			Freundlich		
	n_{mL} (mmol g ⁻¹)	K_L (dm ⁻³ mmol ⁻¹)	Equação da reta	n_F	K_F (mmol dm ⁻³)	Equação da reta
CA.CO2	4,3	2,0	Y=0,2325x+0,1180 R ² = 0,8801	1,0	4,5	Y=1,0339x+0,649 7 R ² = 0,9636
Gota	5,9	1,4	Y=0,1692x+0,1199 R ² = 0,8072	1,1	7,5	Y=0,8782x+0,875 9 R ² = 0,9416

Estes carvões são bastante semelhantes entre si, em termos de capacidade adsorptiva, e os resultados obtidos com ambos adaptam-se melhor ao modelo de Freundlich para descrever o seu processo de adsorção, como é possível verificar pelas figuras 3.19 e 3.20, bem como pela tabela 3.7.

O carvão Gota apresenta uma capacidade da monocamada ligeiramente superior ao carvão CA.CO2. No entanto, em termos de potencial de adsorção, esta diferença não se revelou muito marcante.

O carvão ativado experimental CA.CO2 revela-se um adsorativo igualmente bom, quando comparado com o carvão ativado comercial Gota, desenhado para este fim.

3.3.1. Teste de impacto dos carvões nos restantes parâmetros físico-químicos do vinho

Tabela 3.8: Parâmetros físico-químicos, comparação entre valores antes e após aplicação dos carvões ativados.

		Parâmetro físico-químico					
		% vol	Acidez Volátil (g/l, expresso e ácido acético)	Acidez Total (g/l, expresso em ácido tartárico)	pH	Açúcar Redutor (g/l)	Índice de Polifenóis total (cor)
Material Adsorvente	Análise inicial	13,70	0,64	4,93	3,53	3,07	52,95
CA.CO2	Após adsorção	13,60	0,65	4,81	3,57	3,00	43,60
Gota	Após adsorção	13,60	0,67	4,75	3,53	3,00	44,80

Na tabela 3.8 ao compararmos a análise inicial do vinho em teste e a análise após o banho, com cada um dos carvões em estudo, verifica-se que o impacto que os carvões têm na matriz do vinho é mínimo, em ambos os casos.

Os parâmetros analisados são aqueles que têm maior relevo na indústria do vinho, visto que definem a qualidade e características desta bebida.

O índice de polifenóis totais aqui reveste-se de maior importância, na medida em que este parâmetro define a cor do vinho e, como o defeito em estudo só surge em vinhos tintos, requer especial atenção.

Os carvões ativados são muito utilizados na indústria vitivinícola e, em todos os casos, verifica-se sempre um decréscimo de cor. Neste caso verifica-se que, de facto, perdeu-se um pouco de cor do vinho, mas este decréscimo encontra-se dentro do aceitável, segundo os valores obtidos e segundo a observação e prova organoléptica do vinho. O impacto na cor não é detetável ao olho humano e, por isso podemos afirmar que estes carvões são apropriados.

É de salientar que o carvão Gota é um carvão “desenhado” para este fim, corrigir defeitos no vinho sem alterar a matriz do mesmo de forma significativa, e que o CA.CO2 apresenta um desempenho tão bom quanto este carvão comercial.

Esta folha foi intencionalmente deixada em branco

4. Conclusão

4. Conclusão

O 4-etilfenol, adsorativo em estudo, é de grande interesse para a indústria vinícola, pois trata-se de um subproduto de uma levedura, a *Brettanomyces sp*, comum em vinhos tintos de garrafeira. Estes vinhos de qualidade superior são os mais atacados pela levedura devido ao lento desenvolvimento da mesma, revelando a sua presença maioritariamente nestes casos, visto que os restantes vinhos são consumidos rapidamente.

A levedura, por si só, não apresenta riscos para a saúde humana, nem as concentrações de 4-etilfenol comumente encontradas são tóxicas, mas o seu cheiro é extremamente desagradável e seria muito interessante conseguir remover este odor sem prejudicar a matriz do vinho.

No seguimento desta necessidade de correcção encontrada nos vinhos tintos, testou-se as capacidades adsorativas de carvões ativados, comerciais e outros preparados em laboratório.

Os estudos de adsorção realizados com os carvões ativados comerciais revelaram que é possível remover este composto fenólico de soluções aquosas e, mesmo quando se adiciona o álcool a estas soluções, os valores obtidos continuam a ser promissores, embora mais baixos. No entanto, não se pretende uma adsorção exaustiva, pois não é de todo interessante remover compostos naturais da matriz do vinho, em especial a cor e o álcool do mesmo.

Os testes com carvões ativados experimentais, preparados a partir de desperdícios de cortiça, revelaram uma capacidade de adsorção inferior, quando em comparação com os carvões ativados comerciais mais comuns. No entanto este fato vem favorecer estes materiais experimentais, que se mostram assim mais seletivos em relação ao que adsorvem, havendo potencial para os mesmos na aplicação em vinhos.

Dos carvões ativados experimentais escolheu-se o material que apresentou melhores resultados, o CA.CO2. Este carvão de carácter básico foi então testado em simultâneo com um carvão ativado comercial comum no mercado para remover defeitos dos vinhos, tais como o 4-etilfenol.

O carvão Gota, comercializado pela empresa AZ3Oeno, apresenta bons resultados na remoção de defeitos, sem interferir na matriz dos vinhos. O carvão ativado experimental CA.CO2 revelou ser igualmente bom, na medida em que as quantidades adsorvidas de 4-etilfenol foram praticamente as mesmas que este carvão comercial. Os testes realizados ao vinho revelaram que o 4-etilfenol foi removido sem prejudicar a cor do vinho e sem alterar nenhum dos parâmetros químicos chave deste alimento.

Estes carvões ativados feitos a partir de cortiça mostram potencial para várias aplicações, tais como indústria alimentar, tratamento de água ou purificação de gases. A continuação dos estudos de adsorção destes materiais poderá levar à sua otimização, de modo a aumentar a sua capacidade de adsorção ou a afiná-la, torna-la mais seletiva e rigorosa, fazendo com que possam vir a ser produzidos para comercialização futura. São materiais adsorativos com

Estudos comparativos de adsorção de 4-etilfenol em carvões ativados na indústria vinícola

porosidade semelhante aos carvões ativados comerciais e com uma estimativa de custo de produção da mesma ordem de grandeza.

Esta folha foi intencionalmente deixada em branco

5. Bibliografia

5. Bibliografia

1. Pinho, M. P. G., Manual de Enologia, Manual do Formando, Cincork Centro de Formação Profissional da Indústria da Cortiça, 2004.
2. Dominé, A., Vinhos, H. F. Ullmann, 2010.
3. <http://ivv.min-agricultura.pt>, consultado a 25 de Janeiro de 2015.
4. Moreira J. L., Marcos A. M., Barros P., Potencialidades da Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) na análise de vinhos, Instituto da Vinha e do Vinho, Unidade Laboratorial de Gaia – Laboratório Vitivinícola, Vila Nova de Gaia, Portugal.
5. M. Cecília S. R. Gomes, Microbiologia de vinhos, DRAP Centro (1960).
6. D. Wedral, R. Shewfelt, J. Frank, The Challenge of Brettanomyces in wine, LWT – Food Science and Technology 43 (2010) 1474-1479, USA.
7. R. Suárez, J. A. Suárez-Lepe, A. Morata, F. Calderon, The production of 4-ethylphenols in wine by yeasts of the genera Brettanomyces and Dekkera: A review, Food Chemistry 102 (2007) 10-21.
8. Chatonnet, P., Dubourdieu, D., Boidron, J., & Pons, M. The origin of ethylphenols in wines. Journal of the Science of Food and Agriculture, 60, (1992), 165 e 178.
9. R. Larcher, C. Puecher, S. Rohregger, M. Malacarne, G. Nicolini, 4-thylphenol and 4-ethylguaicol depletion in wine using esterified cellulose, Food Chemistry, 132 (2012), 2126-2130, Italy.
10. Kenneth S. W. Sing, Adsorption by carbons, Elsevier, 2008, UK.
11. H. Marsh, E. A. Heintz and F. R. R. (Eds), Introduction to Carbon Technologies, Universidad de Alicante, 1997.
12. S. P: Silva, M. A. Sabino, E. M. Fernandes, V. M. Correlo, L. F. Boesel, and R. L. Reis, Cork: properties, capabilities and applications, International Materials Review, (2005), vol. 50, n.6.
13. Z. Hu, M. P. Srinivasan and Y. Ni, Carbon, 39 (2001), 877-886.

14. P. A. M. Mourão, P. J. M. Carrott and M. M. L. Ribeiro Carrott, *Carbon*, 44 (2006) 2422-2429.
15. A. M. Warhurst, G. D. Fowler, G. L. McConnachie and S. J. T. Pollard, *Carbon*, 35 (1997), 1039-1045.
16. C. A. Toles, W. E. Marshall and M. M. Johns, *Carbon*, 35 (1997), 1407-1414.
17. R. C. Bansal and M. Goyal, *Activated Carbon Adsorption*, Taylor & Francis, 2005.
18. P. A. M. Mourão, “Desenvolvimento de Carvões Activados a partir da Cortiça”, Tese de Doutoramento, Universidade de Évora, 2005.
19. K. S. W. Sing, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (recommendations 1984), vol. 57 (1985), issue 4, 603-619.
20. McEnaney, B. *Carbon* (1988), 26, 267.
21. M. M. L. Ribeiro Carrott, Apontamentos da disciplina de Química de Superfícies, Universidade de Évora, 2006.
22. F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, “Adsorption by Powders and Porous Solids”, Academic Press, London, 1999.
23. 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 – an Integrated Course”, Eds. José L. Figueiredo, Mariette M. Pereira e Joaquim Faria, Imprensa da Universidade de Coimbra, 2008, p. 83-105.
24. Brunauer, S.; Deming, L.S.; Deming, W.S.; Teller, E. *JACS* 1940, 62, 1723; Kiselev, A.V. *J. Colloid Interface Sci.* 1968, 28, 430; Halsey, G.D. *J. Chem. Phys.* 1948, 16, 931; Kratschmer, W.; Rathousky, J.; Zukal, A. *Carbon*, 37 (1999), 301.
25. International Union of Pure and Applied Chemistry, Recommendations for the Characterization of porous solids, *Pure and Applied Chemistry*, 66 (1994), 1739-1758.
26. Moreno-Castilla, C., Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials, *Carbon*, 42 (2004), 83-94.

27. Activated carbon, Harry Marsh and Francisco Rodríguez-Reinoso, Elsevier Science, 2006.
28. www.chemvironcarbon.com, consultado a 23 de Maio de 2015.
29. L. B. Radovic, C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla, in Chemistry and Physics of Carbon 27, Marcelo Dekker, New York, 2001.
30. GILES, C.H.; MACEWAN, T.H.; NAKHWA, S.N.; SMITH, D. Studies in adsorption. A system of classification of solution adsorption isotherms and use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. Journal Chemical Society, London, v. 11,(1960) p. 3973.
31. M. M. L. Ribeiro Carrott, A. J. E. Candeias, P. J. M. Carrott, P. I. Ravikovitch, A. V. Neimark, A. D. Sequeira, Micropor. Mesopor. Mater., 47 (2001) 323-337.
32. S. H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, J. Phys. Chem. B., 106 (2002) 4640-4646.
33. S. S. Rosatto, R. S. Freire, N. Durán, L. T. Kubota, Química Nova, 24 (2001) 77-86.
34. I. A. Mezzari, Utilização de Carvões Adsorventes para o Tratamento de Efluentes Contendo Pesticidas, Tese de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 2002.
35. A. N. Vaz, Apontamentos da disciplina Métodos Instrumentais de Análise, Universidade de Évora, 2005.
36. Hameed, B.H., Ahmad, A.A. e Aziz, N., Isotherms, kinetics and thermodynamics of acid dye adsorption on activated palm ash, Chemical Engineering Journal, 133, (2007) 195-203.
37. Liu, Y., Liu, Y-J, Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics, Separation and Purification Technology, 61, (2008), 229-242.

Anexos

Anexo 1: Espectros de UV-Visível.

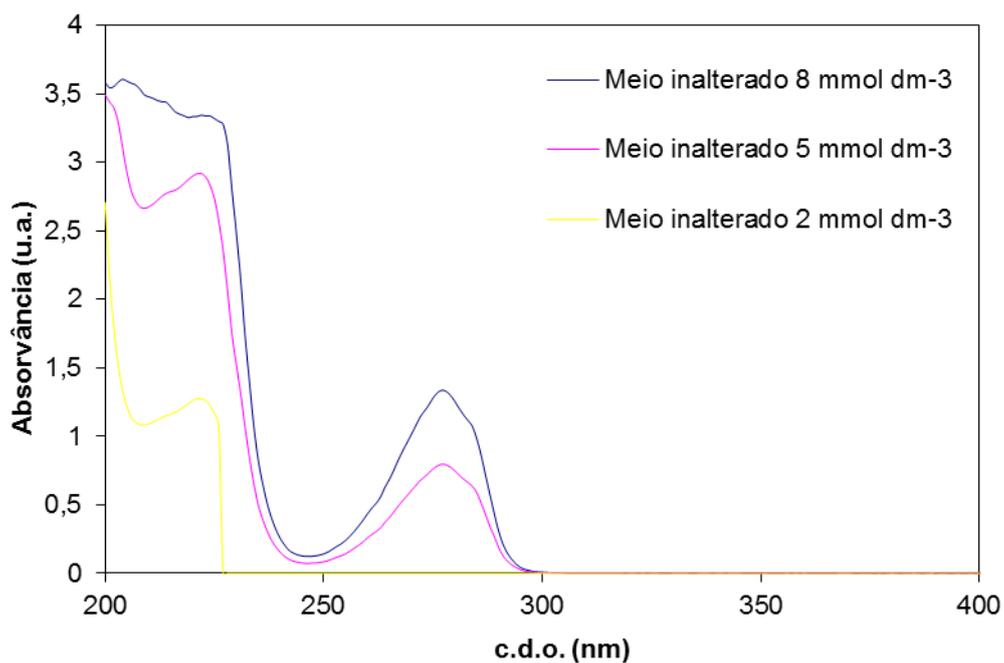


Figura 1: Espectro de UV-Visível para o 4-etilfenol, em pH inalterado.

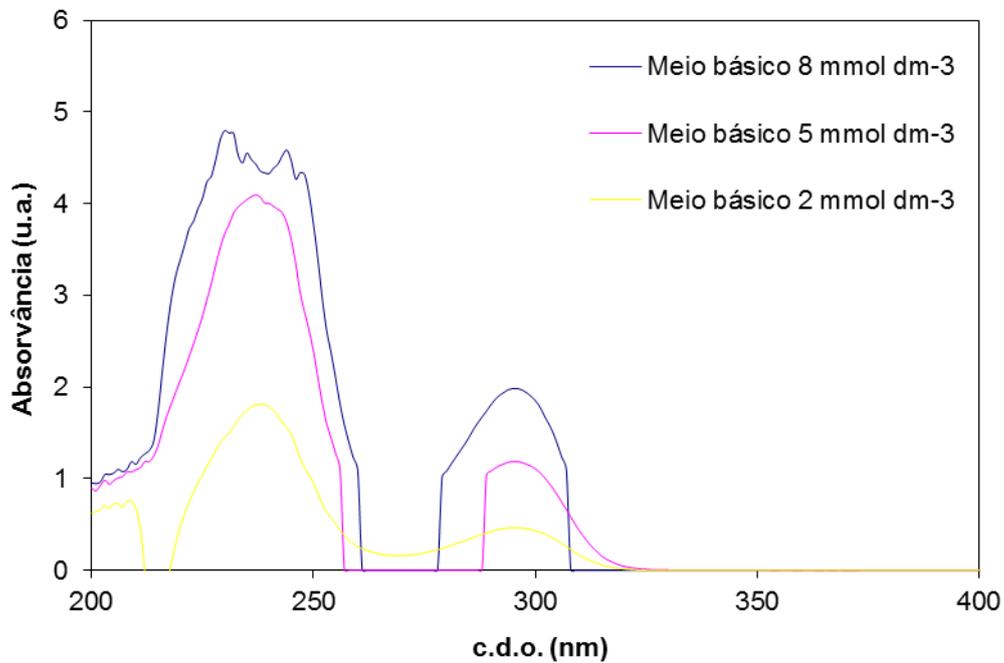


Figura 2: Espectro de UV-Visível para o 4-etilfenol, em pH básico.

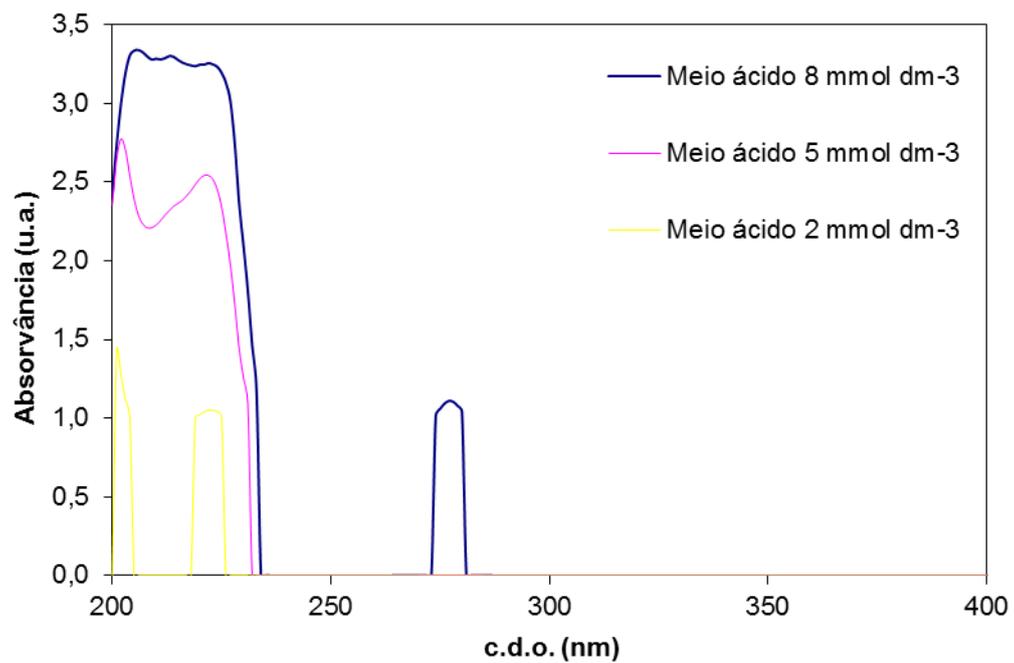


Figura 3: Espectro de UV-Visível para o 4-etilfenol, em pH ácido.

Anexo 2: Curvas de calibração do 4-etilfenol.

Tabela 1: Dados utilizados na curva de calibração do 4-etilfenol, em pH inalterado.

Concentração de 4-etilfenol (mol/dm ³)	Absorvância (u.a.)
0,000000	0,0000
0,000098	0,0486
0,000197	0,1665
0,000295	0,2672
0,000393	0,3253
0,000491	0,4327
0,000590	0,5357
0,000688	0,6496
0,000786	0,7265
0,000885	0,8222
0,000982	0,9017

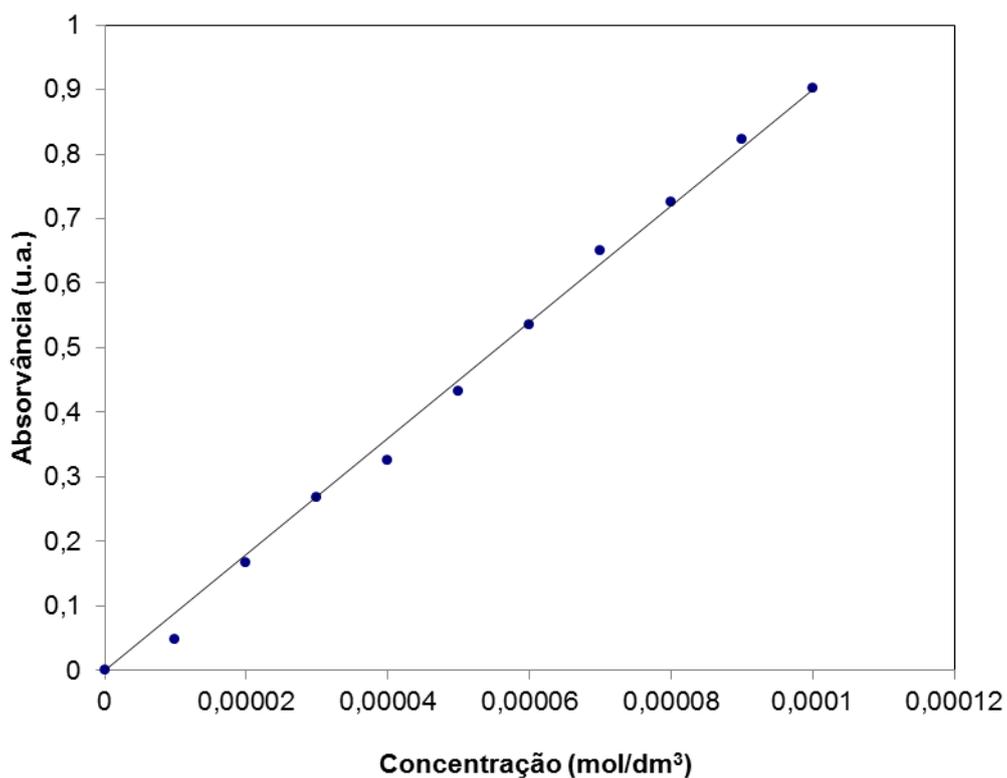


Figura 4: Curva de calibração para o 4-etilfenol, em pH inalterado.

Estudos comparativos de adsorção de 4-etilfenol em carvões ativados na indústria vinícola

Tabela 2: Dados utilizados na curva de calibração do 4-etilfenol, em pH ácido.

Concentração de 4-etilfenol (mol/dm³)	Absorvância (u.a.)
0,000000	0,0000
0,000011	0,0370
0,000032	0,1750
0,000053	0,3040
0,000075	0,4630
0,000096	0,5900
0,000107	0,6460
0,000213	1,3100
0,000532	2,5900
0,000745	2,7320

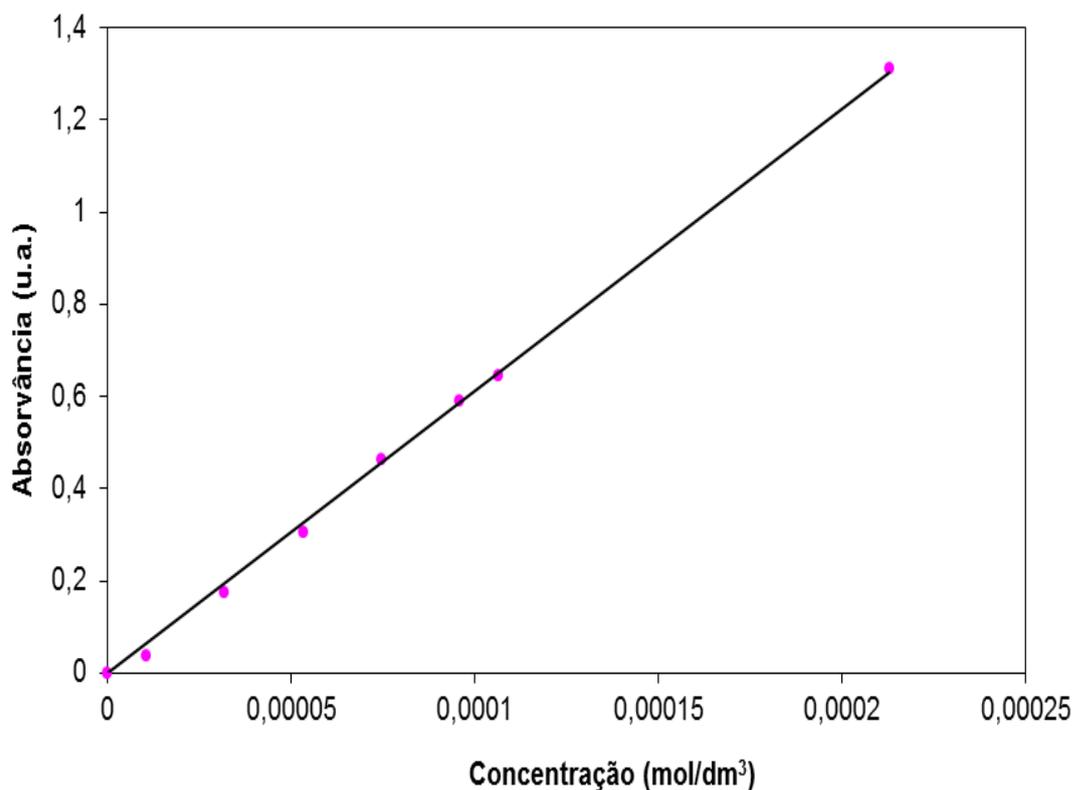


Figura 5: Curva de calibração para o 4-etilfenol, doseamento a pH ácido.

Estudos comparativos de adsorção de 4-etilfenol em carvões ativados na indústria vinícola

Tabela 3: Dados utilizados na curva de calibração do 4-etilfenol, em pH básico.

Concentração de 4-etilfenol (mol/dm³)	Absorvância (u.a.)
0,000000	0,0000
0,000010	0,0630
0,000031	0,2440
0,000051	0,4290
0,000072	0,6620
0,000920	0,8620
0,00102	0,9070
0,00205	1,8520

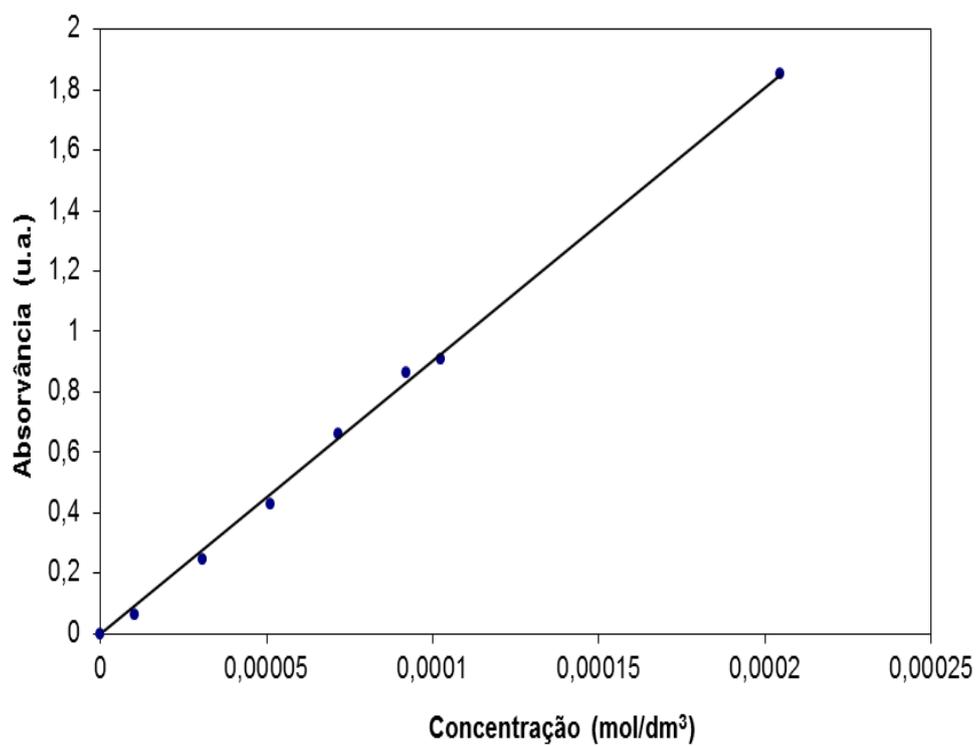


Figura 6: Curva de calibração para o 4-etilfenol, doseamento a pH básico.

Estudos comparativos de adsorção de 4-etilfenol em carvões ativados na indústria vinícola

Tabela 4: Dados utilizados na curva de calibração do 4-etilfenol, em pH básico, com soluções hidroalcoólicas.

Concentração de 4-etilfenol (mol/dm³)	Absorvância (u.a.)
0,000000	0,0000
0,000099	0,1000
0,000030	0,2660
0,000049	0,4670
0,000069	0,7260
0,000089	0,9360
0,000099	1,0130
0,000135	1,3350
0,000169	1,6200
0,000249	2,3650
0,000199	1,8690
0,000299	2,7510

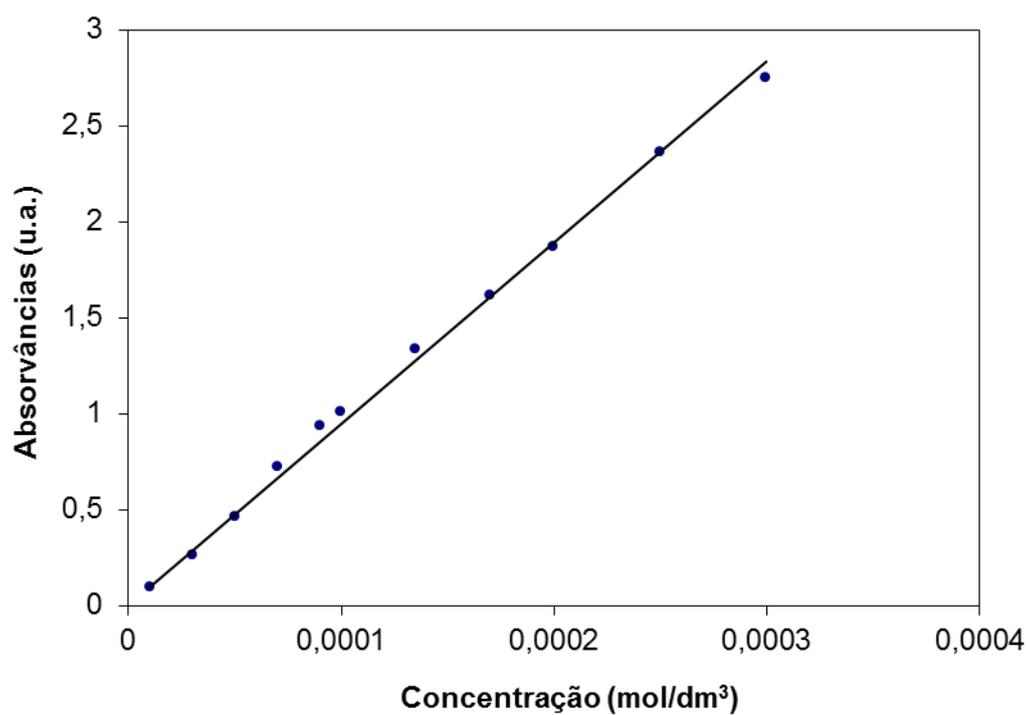


Figura 7: Curva de calibração para o 4-etilfenol, em solução hidroalcoólica, com doseamento a pH básico.

Estudos comparativos de adsorção de 4-etilfenol em carvões ativados na indústria vinícola

Tabela 5: Dados obtidos pelo traçado das curvas de calibração do 4-etilfenol, nos vários pH de trabalho.

pH	Curva de Calibração	Coefficiente de Correlação
Inalterado	$Y=8996,9 x$	0,9958
Ácido	$Y= 6117,6 x$	0,9986
Básico	$Y= 9029,5 x$	0,9982
Básico (soluções hidroalcoólicas)	$Y= 9461,7 x$	0,9962

Anexo 3: Estudos cinéticos de adsorção.

Tabela 6: Valores da cinética de adsorção para o meio aquoso, com doseamento a pH inalterado.

Tempo de equilíbrio (horas)	Quantidade adsorvida (mg/g)
0	0
1	26,9835
2	27,8161
6	20,4557
8	37,9962
12	59,0651
24	40,7548
48	34,4672
72	46,2122

Tabela 7: Valores da cinética de adsorção para o meio aquoso, com doseamento a pH ácido.

Tempo de equilíbrio (horas)	Quantidade adsorvida (mg/g)
0	0
1	17,5510
2	18,7799
6	24,2488
8	31,6699
12	40,7610
24	34,0353
48	39,0294
72	44,9600

Tabela 8: Valores da cinética de adsorção para o meio aquoso, com doseamento a pH básico.

Tempo de equilíbrio (horas)	Quantidade adsorvida (mg g⁻¹)
0	0,0000
1	19,1432
2	15,5056
6	24,6210
8	34,3129
12	46,2521
24	33,8207
48	41,8380
72	44,2991

Estudos comparativos de adsorção de 4-etilfenol em carvões ativados na indústria vinícola

Tabela 9: Valores da cinética de adsorção para o meio hidroalcoólico, com doseamento a pH básico.

Tempo de equilíbrio (horas)	Quantidade adsorvida (mg g ⁻¹)
1	0,0273
2	0,0299
6	0,0458
8	0,0422
12	0,0592
24	0,0675
48	0,1279
72	0,1219
96	0,1452

Tabela 10: Aplicação da equação de pseudo 1ª ordem à cinética de adsorção, com doseamento a pH ácido.

Tempo (min)	C _{eq} (mmol/g)	log (q _e -q _t)	q _e -q _t
0	0	0	0
60	0,1432	-	-1,9033
120	0,1532	-	-1,8933
360	0,1978	-	-1,8487
480	0,2583	-	-1,7882
1440	0,2776	-	-1,7689
2880	0,3183	-	-1,7282
4320	0,3667	-	-1,6798

Tabela 11: Aplicação da equação de pseudo 1ª ordem à cinética de adsorção, com doseamento a pH básico.

Tempo (min)	C _{eq} (mmol/g)	log (q _e -q _t)	q _e -q _t
0	0	0	0
60	0,1567	-	-1,8898
120	0,1269	-	-1,9196
360	0,2015	-	-1,8450
480	0,2809	-	-1,7656
1440	0,2769	-	-1,7696
2880	0,3425	-	-1,7040
4320	0,3626	-	-1,6839

Estudos comparativos de adsorção de 4-etilfenol em carvões ativados na indústria vinícola

Tabela 12: Aplicação da equação de pseudo 1ª ordem à cinética de adsorção, com doseamento a pH inalterado.

Tempo (min)	C_{eq} (mmol/g)	$\log (q_e - q_t)$	$q_e - q_t$
0	0	0	0
60	0,2209	-	-1,8261
120	0,2277	-	-1,8193
360	0,1675	-	-1,8795
480	0,3110	-	-1,7359
1440	0,3336	-	-1,7134
2880	0,2821	-	-1,7648
4320	0,3783	-	-1,6687

Tabela 13: Aplicação da equação de pseudo 2ª ordem à cinética de adsorção, com doseamento a pH ácido.

Tempo de equilíbrio (min)	$t \text{ (min)}/C_{eq} \text{ (mmol/dm}^3\text{)}$
0	0,0000
60	419,1212
120	783,3903
360	1820,1300
480	1858,1670
1440	5187,0870
2880	9046,7290
4320	11780,0700

Tabela 14: Aplicação da equação de pseudo 2ª ordem à cinética de adsorção, com doseamento a pH básico.

Tempo de equilíbrio (min)	$t \text{ (min)}/C_{eq} \text{ (mmol/dm}^3\text{)}$
0	0,0000
60	382,8836
120	945,4107
360	1786,1810
480	1708,8870
1440	5201,2600
2880	8409,1130
4320	11912,9100

Estudos comparativos de adsorção de 4-etilfenol em carvões ativados na indústria vinícola

Tabela 15: Aplicação da equação de pseudo 2ª ordem à cinética de adsorção, com doseamento a pH inalterado.

Tempo de equilíbrio (min)	$t \text{ (min)}/C_{eq} \text{ (mmol/dm}^3\text{)}$
0	0,0000
60	271,6327
120	527,0040
360	2149,8950
480	1543,2290
1440	4316,3090
2880	10207,4200
4320	11419,7300

Tabela 16: Aplicação da equação de pseudo 1ª ordem à cinética de adsorção, com doseamento a pH básico, para as soluções hidroalcoólicas.

Tempo de equilíbrio (min)	$\log (q_e - q_t)$	$q_e - q_t$
0	0	0
60	-	-1,8226
120	-	-1,8014
360	-	-1,6709
480	-	-1,7007
720	-	-1,5614
1440	-	-1,4933
2880	-	-0,9984
4320	-	-1,0481
5760	-	-0,8571

Tabela 17: Aplicação da equação de pseudo 2ª ordem à cinética de adsorção, com doseamento a pH básico, para as soluções hidroalcoólicas.

Tempo de equilíbrio (min)	$t \text{ (min)}/C_{eq} \text{ (mmol/dm}^3\text{)}$
0	0
60	268,5545
120	490,6848
360	959,7891
480	1389,9290
720	1485,6460
1440	2605,2690
2880	2749,0460
4320	4329,2060
5760	4844,8220

Anexo 4: Isotérmicas experimentais de 4-etilfenol nos diferentes carvões ativados, em fase líquida: soluções aquosas

Tabela 18: Valores para a isotérmica de adsorção em fase líquida, para o carvão ativado Norit S-51.

C_{eq} (mmol/dm ³)	n_{ads} (mmol/g)
0	0
0,0659	643,7225
0,4050	851,2097
1,8639	945,4053
4,4552	813,0968
9,6074	593,7165
13,8593	1647,0010

Tabela 19: Valores para a isotérmica de adsorção em fase líquida, para o carvão ativado Norit SX Plus.

C_{eq} (mmol/dm ³)	n_{ads} (mmol/g)
0	0
0,0598	731,2810
0,1639	1388,7300
0,8511	2902,4640
7,3814	4144,1450
12,2266	4550,9790
17,9523	3185,0180

Tabela 20: Valores para a isotérmica de adsorção em fase líquida, para o carvão ativado DCL GDC.

C_{eq} (mmol/dm ³)	n_{ads} (mmol/g)
0	0
0,3406	245,9345
0,6966	468,0155
1,3669	1746,2940
3,3025	2520,8440
7,3005	4011,3210
12,9180	3102,6070

Estudos comparativos de adsorção de 4-etilfenol em carvões ativados na indústria vinícola

Tabela 21: Valores para a isotérmica de adsorção em fase líquida, para o carvão ativado Merck.

C_{eq} (mmol/dm ³)	n_{ads} (mmol/g)
0	0
0,1764	518,4031
0,4956	777,2583
1,3161	1581,3100
2,7078	3280,4100
6,9494	4531,4270
11,2852	5733,8510

Tabela 22: Valores para a isotérmica de adsorção em fase líquida, para o carvão ativado VWR.

C_{eq} (mmol/dm ³)	n_{ads} (mmol/g)
0	0
0,0521	640,5089
0,0668	1436,9190
1,0211	2278,3730
3,4000	2566,5780
9,4025	897,2483
14,0429	1491,3470

Tabela 23: Valores para a isotérmica de adsorção em fase líquida, para os carvões ativados preparados em laboratório.

CA.H2O		CA.CO2		CA.QUI	
C_{eq} (mmol/dm ³)	n_{ads} (mmol/g)	C_{eq} (mmol/dm ³)	n_{ads} (mmol/g)	C_{eq} (mmol/dm ³)	n_{ads} (mmol/g)
0	0	0	0	0	0
0,1191	-0,0690	0,0264	0,0247	0,0019	0,0482
0,5476	0,4539	0,4416	0,5833	0,7741	0,2472
1,2238	0,8118	0,9729	1,0731	1,2570	0,7174
2,5118	1,0351	3,6126	1,4384	2,2150	1,2408
4,0024	1,0472	6,0513	1,4389	3,8452	1,1626
8,7546	1,3135	8,6273	1,3073	8,3670	1,5851
12,758	2,3595	12,1269	2,8964	12,5035	2,6249
16,9112	3,2499	15,5158	4,9079	16,5458	3,6306

Anexo 5: Isotérmicas experimentais em fase líquida: soluções hidroalcoólicas

Tabela 24: Valores para a isotérmica de adsorção em fase líquida, solução hidroalcoólica para o carvão ativado Norit S-51.

C_{eq} (mmol/dm ³)	n_{ads} (mmol/g)
0	0
0,0252	0,2246
0,0888	0,4107
0,1400	0,6092
0,2193	0,7220
0,7271	0,7142
0,8608	1,0530
1,1478	1,2575
2,6148	2,1403
6,0708	3,6601
9,4645	5,1585
12,9364	6,8376
17,5867	6,6720

Tabela 25: Valores para a isotérmica de adsorção em fase líquida, soluções hidroalcoólicas, para o carvão ativado Norit SX Plus.

C_{eq} (mmol/dm ³)	n_{ads} (mmol/g)
0	0
0,0078	0,2520
0,0137	0,4188
0,1798	0,5084
0,2149	0,7540
0,2185	1,2308
0,3229	1,6107
0,9745	1,5315
2,5091	2,3174
5,4705	4,3781
8,8515	5,7261
11,9640	8,4203
16,9314	7,2571

Estudos comparativos de adsorção de 4-etilfenol em carvões ativados na indústria vinícola

Tabela 26: Valores para a isotérmica de adsorção em fase líquida, soluções hidroalcoólicas, para o carvão ativado DCL GDC.

C_{eq} (mmol/dm ³)	n_{ads} (mmol/g)
0	0
0,0847	0,1473
0,1934	0,2943
0,3488	0,3851
0,4645	0,5345
0,6785	0,7593
1,0247	0,9734
1,1689	1,1938
3,0967	1,9152
5,9271	3,7932
8,8356	5,9615
13,8136	6,4936
17,4704	7,2970

Tabela 27: Valores para a isotérmica de adsorção em fase líquida, soluções hidroalcoólicas, para o carvão ativado Merck.

C_{eq} (mmol/dm ³)	n_{ads} (mmol/g)
0	0
0,1006	0,1381
0,1599	0,3144
0,2663	0,4644
0,3871	0,5884
0,6658	0,8327
0,8693	1,0853
1,3222	1,1838
2,8980	2,0326
5,3162	4,3589
8,3970	5,9273
11,8372	7,8945
16,7306	8,0084

Estudos comparativos de adsorção de 4-etilfenol em carvões ativados na indústria vinícola

Tabela 28: Valores para a isotérmica de adsorção em fase líquida, soluções hidroalcoólicas, para o carvão ativado VWR.

C_{eq} (mmol/dm ³)	n_{ads} (mmol/g)
0	0
0,0160	0,2087
0,0273	0,4372
0,0336	0,6626
0,0680	0,9310
0,3130	1,0977
0,7271	1,1768
1,0167	1,5513
2,9128	1,8095
5,3944	4,4513
7,4934	6,7341
13,0526	6,7258
15,7477	8,9535

Tabela 29: Valores para a isotérmica de adsorção em fase líquida, soluções hidroalcoólicas, para os carvões ativados preparados em laboratório.

CA.H2O		CA.QUI		CA.CO2	
C_{eq} (mmol/dm ³)	n_{ads} (mmol/g)	C_{eq} (mmol/dm ³)	n_{ads} (mmol/g)	C_{eq} (mmol/dm ³)	n_{ads} (mmol/g)
0	0	0	0	0	0
0,1136	0,3872	0,2439	0,2569	0,2785	0,2416
0,5559	0,4642	0,7388	0,2856	0,4214	0,6043
1,1679	0,8700	1,1996	0,7726	0,9285	1,1194
2,3970	1,1546	2,6190	0,8865	2,2068	1,3528
3,6886	1,3192	3,6695	1,3382	3,4180	1,5898
6,5189	1,3949	3,6276	1,3137	5,7336	1,6337
8,3547	1,7300	5,5910	1,7764	8,1117	2,3586
11,8689	3,5191	7,9848	1,9526	11,6681	3,2262
16,1388	4,0545	11,9323	3,2198	14,8071	4,9000

Anexo 6: Valores utilizados para os modelos de Freundlich e Langmuir

Tabela 30: Valores obtidos para os modelos de Langmuir e de Freundlich, para o carvão ativado comercial Norit S-51, em solução aquosa.

Langmuir		Freundlich	
C_{eq} (mmol/dm ³)	C_{eq}/n_{ads}	$\ln(n_{ads})$	$\ln(C_{eq})$
0,0658951	0,000102	-2,7196909	6,46726778
0,4049689	0,000476	-0,903945	6,74665847
1,8638906	0,001972	0,622666	6,85161371
4,455238	0,005479	1,4940805	6,70085012
9,607398	0,016182	2,2625334	6,38640192
13,859334	0,008415	2,6289589	7,40671144

Tabela 31: Valores obtidos para os modelos de Langmuir e de Freundlich, para o carvão ativado comercial Norit SX Plus, em solução aquosa.

Langmuir		Freundlich	
C_{eq} (mmol/dm ³)	C_{eq}/n_{ads}	$\ln(C_{eq})$	$\ln(n_{ads})$
0	0	0	0
0,059804	0,00999	-2,81668	1,78946617
0,163907	0,014418	-1,80845	2,43081327
0,851099	0,035821	-0,16123	3,1679836
7,381361	0,217586	1,998958	3,52412017
12,22659	0,328193	2,503613	3,61776592

Tabela 32: Valores obtidos para os modelos de Langmuir e de Freundlich, para o carvão ativado comercial DCL GDC, em solução aquosa.

Langmuir		Freundlich	
C_{eq} (mmol/dm ³)	C_{eq}/n_{ads}	$\ln(C_{eq})$	$\ln(n_{ads})$
0	0	0	0
0,34055	0,16915741	-7,98495	-1,40269
0,696606	0,18182588	-7,26929	-0,75925
1,366948	0,09562328	-6,59517	0,557496
3,302508	0,16003941	-5,71307	0,924594
7,300515	0,22232849	-4,91981	1,389121
12,91798	0,50862383	-4,34914	1,132243

Estudos comparativos de adsorção de 4-etilfenol em carvões ativados na indústria vinícola

Tabela 33: Valores obtidos para os modelos de Langmuir e de Freündlich, para o carvão ativado comercial Merck, em solução aquosa.

Langmuir		Freündlich	
C_{eq} (mmol/dm ³)	C_{eq} / n_{ads}	$\ln(C_{eq})$	$\ln(n_{ads})$
0	0	0	0
0,176405908	0,04156948	-1,734967646	1,44542142
0,495597763	0,07789202	-0,701990643	1,85044107
1,316056629	0,10166854	0,274639863	2,56067725
2,707791129	0,1008361	0,996133221	3,29039211
6,949443491	0,18734585	1,938661583	3,61346048
11,28523174	0,24043246	2,423494945	3,84881101
0,176405908	0,04156948	-1,734967646	1,44542142
0,495597763	0,07789202	-0,701990643	1,85044107

Tabela 34: Valores obtidos para os modelos de Langmuir e de Freündlich, para o carvão ativado comercial VWR, em solução aquosa.

Langmuir		Freündlich	
C_{eq} (mmol/dm ³)	C_{eq} / n_{ads}	$\ln(n_{ads})$	$\ln(C_{eq})$
0	0	0	0
0,052052	0,00442518	-2,95552	2,46492516
0,066818	0,0035826	-2,70578	2,92588501
1,021097	0,04860058	0,020878	3,04499729
3,399967	0,46290411	1,223766	1,99400101
9,402514	0,7701838	2,240977	2,5021032

Tabela 35: Valores obtidos para o modelo de Langmuir, para os carvões ativados experimentais, em solução aquosa.

CA.H2O		CA.CO2		CA.H3PO4	
C_{eq} (mmol/dm ³)	C_{eq}/n_{ads}	C_{eq} (mmol/dm ³)	C_{eq}/n_{ads}	C_{eq} (mmol/dm ³)	C_{eq}/n_{ads}
0,5476	1,2065	0,0264	1,0699	0,0019	0,0391
1,2238	1,5074	0,4416	0,7571	0,7741	3,1316
2,5118	2,4266	0,9729	0,9066	1,2570	1,7521
4,0024	3,8219	1,5903	0,7972	2,2150	1,7850
8,7546	6,6654	3,6126	2,5116	3,8452	3,3074
-	-	6,0513	4,2055	8,3670	5,2784

Estudos comparativos de adsorção de 4-etilfenol em carvões ativados na indústria vinícola

Tabela 36: Valores obtidos para o modelo de Freundlich, para os carvões ativados experimentais, em solução aquosa.

CA.H2O		CA.CO2		CA.H3PO4	
ln (C _{eq})	ln (n _{ads})	ln (C _{eq})	ln (n _{ads})	ln (C _{eq})	ln (n _{ads})
-0,6021	-0,7899	-3,6346	-3,7022	0	0
0,2019	-0,2085	-0,8173	-0,5391	-6,2750	-3,0325
0,9210	0,0345	-0,0275	0,0706	-0,2560	-1,3976
1,3869	0,0461	0,4640	0,6906	0,2287	-0,3321
2,1696	0,2727	1,2844	0,3635	0,7953	0,2158
2,5462	0,8585	1,8003	0,3639	1,3468	0,1507
2,8280	1,1786	2,1549	0,2690	2,1243	0,4607
-	-	2,4954	1,0635	2,5260	0,9650
-	-	2,7419	1,5909	-	-

Tabela 37: Valores obtidos para os modelos de Langmuir e Freundlich, para o carvão ativado comercial Norit SX Plus, em solução hidroalcoólica.

Langmuir		Freundlich	
C _{eq} (mmol/dm ³)	C _{eq} /n _{ads}	ln (n _{ads})	ln (C _{eq})
0,0078	0,0309	-1,3782	-4,8543
0,0137	0,0328	-0,8704	-4,2875
0,1798	0,3536	-0,6764	-1,7159
0,2149	0,2850	-0,2824	-1,5376
0,2185	0,1775	0,2077	-1,5209
0,3229	0,2005	0,4767	-1,1305
0,9745	0,6363	0,4262	-0,0259
2,5091	1,0827	0,8405	0,9199
5,4705	1,2495	1,4766	1,6994
8,8515	1,5458	1,7450	2,1806
11,9640	1,4209	2,1306	2,4819
16,9314	2,3331	1,9820	2,8292

Estudos comparativos de adsorção de 4-etilfenol em carvões ativados na indústria vinícola

Tabela 38: Valores obtidos para os modelos de Langmuir e Freundlich, para o carvão ativado comercial Norit S-51, em solução hidroalcoólica.

Langmuir		Freundlich	
C_{eq} (mmol/dm ³)	C_{eq}/n_{ads}	$\ln(n_{ads})$	$\ln(C_{eq})$
0,0252	0,1122	-1,4936	-3,6813
0,0888	0,2161	-0,8898	-2,4216
0,1400	0,2299	-0,4956	-1,9658
0,2193	0,3038	-0,3258	-1,5173
0,7271	1,0181	-0,3365	-0,3186
0,8608	0,8175	0,0516	-0,1499
1,1478	0,9127	0,2292	0,1378
2,6147	1,2217	0,7609	0,9612
6,0708	1,6586	1,2975	1,8035
9,4645	1,8347	1,6406	2,2475
12,9364	1,8919	1,9224	2,5600
17,5867	2,6359	1,8979	2,8671

Tabela 39: Valores obtidos para os modelos de Langmuir e Freundlich, para o carvão ativado comercial DCL GDC, em solução hidroalcoólica.

Langmuir		Freundlich	
C_{eq}/n_{ads}	C_{eq} (mmol/ dm ³)	$\ln(n_{ads})$	$\ln(C_{eq})$
0,5750	0,0847	-1,9150	-2,4683
0,6571	0,1934	-1,2231	-1,6429
0,9057	0,3488	-0,9543	-1,0533
0,8690	0,4645	-0,6264	-0,7668
0,8937	0,6785	-0,2754	-0,3878
1,0527	1,0247	-0,0270	0,0244
0,9792	1,1689	0,1771	0,1561
1,5625	5,9270	0,6498	1,1303
1,4821	8,8356	1,3332	1,7795
2,1272	13,8136	1,7853	2,1788
2,3942	17,4704	1,8708	2,6257

Estudos comparativos de adsorção de 4-etilfenol em carvões ativados na indústria vinícola

Tabela 40: Valores obtidos para os modelos de Langmuir e Freündlich, para o carvão ativado comercial Merck, em solução hidroalcoólica.

Langmuir		Freündlich	
C_{eq}/n_{ads}	C_{eq} (mmol/dm ³)	$\ln(n_{ads})$	$\ln(C_{eq})$
0,7282	0,100581	-1,9796	-2,2968
0,5087	0,159943	-1,1570	-1,8329
0,5736	0,266337	-0,7671	-1,3230
0,6579	0,387087	-0,5304	-0,9491
0,7996	0,665842	-0,1831	-0,4067
0,8009	0,869294	0,0819	-0,1401
1,1169	1,322173	0,1687	0,2793
1,4258	2,897999	0,7093	1,0640
1,2196	5,316169	1,4722	1,6708
1,4167	8,397011	1,7796	2,1279
1,4994	11,8372	2,0662	2,4712
2,0891	16,73061	2,0805	2,8172

Tabela 41: Valores obtidos para os modelos de Langmuir e Freündlich, para o carvão ativado comercial VWR, em solução hidroalcoólica.

Langmuir		Freündlich	
C_{eq}/n_{ads}	C_{eq} (mmol/dm ³)	$\ln(C_{eq})$	$\ln(n_{ads})$
0,0768	0,0160	-4,1333	-1,5669
0,0624	0,0273	-3,6008	-0,8273
0,0508	0,0336	-3,3919	-0,4116
0,0730	0,0680	-2,6883	-0,0714
0,2852	0,3130	-1,1615	0,0932
0,6179	0,7271	-0,3186	0,1628
0,6554	1,0167	-0,0166	0,4391
1,6097	2,9128	-1,0691	1,4932
1,2119	5,3944	-1,6854	1,9072
1,1127	7,4944	-2,0140	1,9060
1,9407	13,0526	-2,5690	2,1920
1,7588	15,7477	-	-

Estudos comparativos de adsorção de 4-etilfenol em carvões ativados na indústria vinícola

Tabela 42: Valores obtidos para o modelo de Langmuir, para os carvões ativados experimentais, em solução hidroalcoólica.

CA.H3PO4		CA.H2O		CA.CO2	
C_{eq} (mmol/dm ³)	C_{eq}/n_{ads}	C_{eq} (mmol/dm ³)	C_{eq}/n_{ads}	C_{eq} (mmol/dm ³)	C_{eq}/n_{ads}
0	0	0	0	0	0
0,2439	0,9493	0,1136	0,2935	0,2785	1,1526
0,7388	2,5864	0,5559	1,1976	0,4214	0,6974
1,1996	1,5526	1,1679	1,3423	0,9285	0,8294
2,6189	2,9544	2,3970	2,0761	2,2068	1,6313
3,6695	2,7420	3,6886	2,7960	3,4180	2,1500
3,6273	2,7612	6,5189	4,6735	5,7336	3,5095
5,5910	3,1473	8,3547	4,8293	8,1117	3,4391
7,9848	4,0893	-	-	-	-
17,8086	7,6925	-	-	-	-

Tabela 43: Valores obtidos para o modelo de Freundlich, para os carvões ativados experimentais, em solução hidroalcoólica.

CA.H3PO4		CA.H2O		CA.CO2	
$\ln(C_{eq})$	$\ln(n_{ads})$	$\ln(C_{eq})$	$\ln(n_{ads})$	$\ln(C_{eq})$	$\ln(n_{ads})$
0	0	0	0	0	0
-1,4111	-1,3591	-2,1749	-0,9489	-1,2784	-1,4204
-0,3028	-1,2530	-0,5871	-0,7674	-0,8641	-0,5037
0,1819	-0,2579	0,1552	-0,1392	-0,0742	0,1128
0,9628	-0,1205	0,8742	0,1438	0,7915	0,3021
1,3001	0,2914	1,3052	0,2770	1,2291	0,4636
1,2885	0,2728	1,8747	0,3328	1,7464	0,4909
1,7212	0,5746	2,1228	0,5481	2,0933	0,8581
2,0775	0,6692	2,4739	1,2582	2,4569	1,1713
2,4793	1,1693	2,7812	1,3998	2,6951	1,7367
2,8797	0,8394	-	-	-	-

Estudos comparativos de adsorção de 4-etilfenol em carvões ativados na indústria vinícola

Tabela 44: Valores usados para traçar a isotérmica de adsorção do carvão ativado experimental CA.CO2 em vinho.

C_{eq} (mmol/dm ³)	n_{ads} (mmol /g)
0	0
0,0951	0,3737
0,5533	0,4079
0,7483	2,6359
1,3972	2,9333
2,3727	3,6615
2,8747	6,0718
3,4582	7,3941
4,3142	9,1712
8,9942	18,1725

Tabela 45: Valores usados para traçar a isotérmica de adsorção do carvão ativado comercial Gota em vinho.

C_{eq} (mmol/dm ³)	n_{ads} (mmol/g)
0	0
0,3398	0,1442
0,6537	0,2889
0,9237	2,3407
1,4279	3,0410
1,9003	5,0947
3,5047	5,1925
3,6695	7,9051
4,2936	8,7808
8,9149	18,2517

Tabela 46: Valores obtidos para o modelo de Langmuir, para o carvão ativado experimental CA.CO2 e para o carvão comercial Gota, ambos ensaios em vinho.

Carvão Ativado Gota		CA.CO2	
C_{eq} (mmol/dm ³)	C_{eq}/n_{ads}	C_{eq} (mmol/dm ³)	C_{eq}/n_{ads}
0	0	0	0
0,9237	0,3946	0,0951	0,2545
1,4279	0,4695	0,5533	1,3565
1,9003	0,3729	0,7483	0,2839
3,5047	0,6749	1,3972	0,4763
3,6695	0,4642	2,3727	0,6480

Estudos comparativos de adsorção de 4-etilfenol em carvões ativados na indústria vinícola

Tabela 47: Valores obtidos para o modelo de Freundlich, para o carvão ativado experimental CA.CO2 e para o carvão comercial Gota, ambos ensaios em vinho.

CA.CO2		Carvão Ativado Gota	
ln (C _{eq})	ln (n _{ads})	ln (n _{ads})	ln (C _{eq})
0	0	0	0
-2,3526	-0,9843	-1,9362	-1,0794
-0,5919	-0,8968	-1,2417	-0,4251
-0,2899	0,9692	0,8504	-0,0793
0,3345	1,0761	1,1122	0,3562
0,8640	1,2979	1,6282	0,6420
1,0559	1,8036	1,6472	1,2541
1,2407	2,0007	2,0675	1,3001
1,4619	2,2161	2,1726	1,4571
2,1966	2,8999	2,9042	2,1877