



UNIVERSIDADE DE ÉVORA

ESCOLA DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**Valorização de aglomerados de madeira pela
produção e aplicação de carvões ativados.**

José Alexandre Fernandes Lucas Gomes

Orientação: Paulo Alexandre Mira Mourão

Mestrado em Química

Área de especialização: Química de Materiais

Dissertação

Évora, 2017



UNIVERSIDADE DE ÉVORA

ESCOLA DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**Valorização de aglomerados de madeira pela
produção e aplicação de carvões ativados.**

José Alexandre Fernandes Lucas Gomes

Orientação: Paulo Alexandre Mira Mourão

Mestrado em Química

Área de especialização: Química de Materiais

Dissertação

Évora, 2017

Agradecimentos

Ao Doutor Paulo Mourão, pela amizade e disponibilidade em orientar este trabalho.

Aos Professores Isabel Cansado e João Nabais por toda a colaboração ao longo de todos os anos passados na U.É..

Aos Professores Peter Carrott e Manuela Carrott por todo o conhecimento transmitido e oportunidade de trabalhar no Grupo de Química de Superfícies e Materiais do Centro de Química e Évora.

A todos os colegas de laboratório, Carlos, Luísa, Emílio, Cristóvão, Vítor e Beatriz por todos os bons momentos no laboratório e em especial por aqueles passados fora do laboratório.

À Carolina e Elisabete pela companhia e boa disposição e ainda pela disponibilidade para ajudar sempre que foi preciso.

À Beatriz, companheira de “viagem”, por toda a paciência ao longo deste percurso.

Aos meus irmãos, Pedro e Ana, e ao Amadeu por todo o apoio e entusiasmo.

À minha mãe, Miquelina, por ser um farol orientador ao longo de toda a minha vida e por me fazer ambicionar sempre por mais.

Por fim, à memória do meu pai, Eugénio.

Resumo

Título: Valorização de aglomerados de madeira pela produção e aplicação de carvões ativados.

Palavras-chave: Aglomerados de madeira, carvão ativado, adsorção, corantes.

O aumento da consciencialização ambiental por parte das populações, para com os problemas ambientais, tem levado a uma procura constante de novas soluções.

É possível produzir, a partir de resíduos de compósitos de madeira, MDF e PB, carvões ativados numa forma monolítica. Estes adsorventes, com A_{BET} entre os 639 e 1349m²g⁻¹, apresentam características interessantes.

A aplicação destes carvões ativados em ensaios de adsorção de corantes a partir da fase líquida, no modo estacionário, mostra desempenhos bastante interessantes, com capacidades bastante elevadas com máximos de 280mgg⁻¹ para o azul-de-metileno e 92mgg⁻¹ para o vermelho neutro.

De uma forma inovadora, testes em sistemas dinâmicos com adsorventes selecionados, demonstram uma capacidade de remoção de cerca de 30% do total de corante introduzido no sistema.

O trabalho foi desenvolvido no âmbito do projeto “Dos desperdícios de compósitos de MDF e PB aos Carvões Ativados” do CQE-UÉ, com o apoio da Sonae Indústria.

Abstract

Title: Wood agglomerates valorisation by the production and application of activated carbons.

Keywords: Wood agglomerate, activated carbon, adsorption, dyes.

Environmental consciousness, related to the environmental problems, has been growing among the general population, leading to the search of solutions.

Monolith activated carbons can be produced, from wood composites residues, MDF and PB. Adsorbents with A_{BET} ranging from 639 to 1349m²g⁻¹ show interesting characteristics.

A quite interesting performance has been showed, in the application of these activated carbons for the adsorption of dyes from the liquid phase, resulting in high adsorption capacities reaching 280mgg⁻¹ for the methylene blue and 92mgg⁻¹ for the neutral red.

Selected adsorbents, tested in dynamic systems, in an innovative way, showed a capacity to remove about 30% of the dye within the system.

The work was developed within the scope of CQE-UÉ project “*Dos desperdícios de compósitos de MDF e PB aos Carvões Ativados*”, with the support of Sonae Indústria.

Índice

Agradecimentos.....	III
Resumo	V
Abstract	VII
Índice	IX
Índice de tabelas.....	XIII
Índice de figuras	XV
Lista de siglas, acrónimos e símbolos ¹	XIX
Introdução	1
1. Enquadramento.....	3
2. Os aglomerados de madeira.....	4
2.1. <i>Particleboard</i>	4
2.2. <i>Medium density fibreboard</i>	7
3. Carvões ativados.....	9
3.1. Da matéria-prima ao produto final.....	11
3.1.1 Preparação de precursores	11
3.1.2 Carbonização	12
3.1.3. Ativação física	13
3.1.4. Carvões ativados a partir de PB e MDF	14
3.2. Caracterização.....	15
3.2.1. Caracterização textural, adsorção em fase gasosa	16
3.2.2. Caracterização físico-química.....	20
3.2.3. Caracterização estrutural por DRX	20
3.3. Adsorção a partir da fase líquida	21
3.3.1. Escolha de adsortivos	23
3.3.2. Variáveis com influência em estudos de adsorção a partir da fase líquida ..	23
3.3.3. Estudo cinético da adsorção a partir da fase líquida	24
Experimental.....	27
1. Equipamento, reagentes e outros consumíveis	29
1.1. Preparação dos percursos	29
1.2. Produção de Carvões	29

1.3.	Adsorção a partir de Fase Gasosa.....	30
1.4.	Adsorção a partir de Fase Líquida de corantes	31
1.4.1.	Corantes	31
1.4.2.	Em modo estacionário / estático	31
1.4.3.	Em modo dinâmico / fluxo	31
1.4.4.	Doseamento dos Corantes	32
1.5.	Análise elementar.....	33
1.6.	Análise termogravimétrica	33
1.7.	Determinação do teor em cinzas.....	34
1.8.	Determinação do ponto de carga zero.....	34
1.9.	Difração de raios X.....	34
1.10.	Espectroscopia de infravermelho	34
1.11.	Picnometria de hélio	34
2.	Procedimentos experimentais	35
2.1.	Preparação dos percursores.....	35
2.2.	Produção dos Carvões	36
2.2.1.	Ativação física.....	36
2.3.	Adsorção de nitrogénio a 77K	37
2.4.	Adsorção a partir de Fase Líquida	38
2.4.1.	Em modo estático.....	38
2.4.1.1.	Cinética de adsorção.....	38
2.4.1.2.	Isotérmicas de adsorção.....	38
2.4.2.	Em modo dinâmico	40
2.5.	Análise elementar.....	41
2.6.	Análise termogravimétrica	42
2.7.	Determinação do teor em cinzas.....	42
2.8.	Determinação do ponto de carga zero.....	42
2.9.	Difração de raios X.....	42
2.10.	Espectroscopia de infravermelho	43
2.11.	Picnometria de hélio	43
	Resultados e Discussão	45
1.	Preparação e caracterização de carvões ativados	47

1.1.	Análise termogravimétrica dos precursores.....	47
1.2.	Produção de carvões.....	48
1.2.1.	Ativação Física	48
1.3.	Análise Elementar e Teor em Cinzas.....	50
1.4.	Ponto de carga zero	52
1.5.	Espectroscopia de infravermelho	53
1.6.	Caracterização textural	56
1.6.1.	Adsorção de nitrogénio a 77K	56
1.6.2.	Difração de raios X.....	59
1.6.3.	Picnometria de hélio.....	62
1.7.	Adsorção a partir de fase líquida	64
1.7.1.	Curvas de calibração.....	64
1.7.2.	Adsorção em fase estacionária.....	68
1.7.2.1.	Isotérmicas de adsorção	68
1.7.2.2.	Cinética de adsorção.....	72
1.7.3.	Adsorção em modo dinâmico.....	74
1.7.3.1.	Adsorventes	74
1.7.3.2.	Condições do estudo.....	75
1.7.3.3.	Ensaio de adsorção.....	77
1.7.3.4.	Mecanismos de adsorção	79
	Conclusões, Publicações e Trabalho futuro.....	87
1.	Conclusões.....	89
2.	Publicações	91
	Publicações em revistas de internacionais com <i>referee</i>	91
	Comunicações em congressos internacionais.....	91
3.	Trabalho futuro.....	93
	Bibliografia.....	95
	Apêndices	103
	Anexos	117

Índice de tabelas

Tabela 1 - Resumo das características gerais de compósitos de PB, adaptado de acordo com a AWPA [9].....	7
Tabela 2 - Resumo das características gerais de compósitos de MDF, adaptado de acordo com a AWPA [9].....	9
Tabela 3 - Resumo das propriedades físico-químicas dos corantes estudados.....	39
Tabela 4 - Esquema de trabalho para a análise elementar.....	41
Tabela 5 - Resumo das amostras produzidas.....	49
Tabela 6 - Resultados da análise elementar das amostras de CAs.....	52
Tabela 7 - Valores de pcz das amostras selecionadas.....	53
Tabela 8 - Resumo da caracterização textural por adsorção de nitrogénio a 77K.....	58
Tabela 9 - Valores dos parâmetros estruturais calculados a partir dos resultados de DRX61	
Tabela 10 - Valores da densidade de hélio com a correção para sólidos porosos.....	63
Tabela 11 - Carvões ativados vs tipo de adsorção (estático ou dinâmico).....	64
Tabela 12 - Comprimento de onda correspondente ao máximo de absorção para cada corante / meio.....	66
Tabela 13 - Ajuste linear das curvas de calibração dos corantes em estudo.....	68
Tabela 14 - Quantidade máxima adsorvida para cada par corante / carvão ativado, adsorção em modo estático.....	71
Tabela 15 - Parâmetros texturais para as amostras utilizadas em ensaios de adsorção a partir da fase líquida em modo dinâmico.....	75
Tabela 16 - Condições experimentais para os ensaios de adsorção a partir da fase líquida, em modo dinâmico.....	76
Tabela 17 - Quantidade máxima adsorvida para cada um dos ensaios realizados e respetiva percentagem de adsorção.....	79
Tabela 18 - Resumo dos parâmetros cinéticos para a adsorção a partir da fase líquida, em modo dinâmico.....	81

Índice de figuras

Figura 1 - Esquema de produção de compósitos de madeira, em www.sonaeindustria.com [7].....	5
Figura 2 - Vista de corte lateral de uma placa de PB, em 8]	6
Figura 3 - Vista de corte lateral de uma placa de MDF	8
Figura 4 - Principais grupos oxigenados presentes na superfície de um carvão ativado....	16
Figura 5 – Classificação do tipo de isotérmica de adsorção, de acordo com a IUPAC [28]	17
Figura 6 – Tipificação dos ciclos de histerese, de acordo com a IUPAC [28]	18
Figura 7 - Montagem experimental para a produção de carvões ativados	30
Figura 8 - Desenho da montagem experimental para os ensaios de adsorção em modo dinâmico	32
Figura 9 - Célula de fluxo Hellma Analytics	33
Figura 10 - Estudo esquemático do dimensionamento dos precursores.....	35
Figura 11 - Esquema de produção de carvões ativados	37
Figura 12 – Montagem experimental para os estudos em modo dinâmico	40
Figura 13 - Perfil de TGA dos precursores com a respetiva 1ª derivada.....	47
Figura 14 - Exemplo de uma peça de MDF com defeitos estruturais	48
Figura 15 - Evolução do grau de queima em função do tempo de ativação.....	50
Figura 16 - Espectros FTIR para os precursores MDF e PB.....	54
Figura 17 - Espectros de FTIR para amostras selecionadas de carvões ativados.....	55
Figura 18 - Isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77K das amostras produzidas a partir de MDF	57
Figura 19 - Isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77K das amostras produzidas a partir de PB.....	57
Figura 20 - Difractogramas de raios x das amostras produzidas a partir de MDF e respetivo precursor	60
Figura 21 - Difractogramas de raios X das amostras produzidas a partir de PB e respetivo precursor	60
Figura 22 - Precursores e amostras de carvão ativado correspondentes.....	62
Figura 23 - Espectro de absorção UV-Vis para o Azul-de-metileno, meio ácido e meio neutro	65

Figura 24 - Espectro de absorção UV-Vis para o Vermelho Neutro, meio ácido e meio neutro.....	65
Figura 25 - Curva de calibração Azul-de-metileno em meio neutro	66
Figura 26 - Curva de calibração Azul-de-metileno em meio ácido	67
Figura 27 - Curva de calibração Vermelho neutro em meio ácido	67
Figura 28 - Isotérmicas de adsorção a partir da fase líquida de azul-de-metileno para as amostras MDF5933 e MDF5953.....	69
Figura 29 - Isotérmicas de adsorção a partir da fase líquida de azul-de-metileno para as amostras PB5936 e PB5960	69
Figura 30 - Isotérmicas de adsorção a partir da fase líquida de vermelho neutro para as amostras MDF5933 e MDF5953.....	70
Figura 31 - Isotérmicas de adsorção a partir da fase líquida de vermelho neutro para as amostras PB5936 e PB5960	70
Figura 32 - Isotérmicas de adsorção de azul-de-metileno, a azul, e vermelho neutro, a vermelho, para a amostra MDF5953	72
Figura 33 - Isotérmicas de adsorção de azul-de-metileno, a azul, e vermelho neutro, a vermelho, para a amostra PB5960.....	72
Figura 34 - Cinética de adsorção para o azul-de-metileno, determinada com a amostra MDF59CARB	73
Figura 35 - Cinética de adsorção para o vermelho neutro, determinada com a amostra MDF59CARB	73
Figura 36 - Cinéticas de adsorção para o azul-de-metileno.....	77
Figura 37 - Cinéticas de adsorção para o vermelho neutro	78
Figura 38 - Linearização da equação de pseudo-primeira ordem para as cinéticas de azul-de-metileno	82
Figura 39 - Linearização da equação de pseudo-primeira ordem para as cinéticas de vermelho neutro	83
Figura 40 - Linearização da equação de pseudo-segunda ordem para as cinéticas de azul-de-metileno	83
Figura 41 - Linearização da equação de pseudo-segunda ordem para as cinéticas de vermelho neutro	84
Figura 42 - Linearização do modelo intra-partícula para as cinéticas de azul-de-metileno	84
Figura 43 - Linearização do modelo intra-partícula para as cinéticas de vermelho neutro	85
Figura A. 1 – Perfil de TGA do MDF com a 1ª derivada.....	105
Figura A. 2 - Perfil de TGA do PB com a 1ª derivada	105

Figura A. 3 - Espectro FTIR do precursor MDF.....	106
Figura A. 4 - Espectro FTIR do precursor PB	106
Figura A. 5 - Espectro FTIR da amostra MDF5933	107
Figura A. 6 - Espectro FTIR da amostra MDF5952	107
Figura A. 7 - Espectro FTIR da amostra PB5936	108
Figura A. 8 - Espectro FTIR da amostra PB5960	108
Figura A. 9 - Aplicação da equação BET às isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77K das amostras produzidas a partir de MDF	109
Figura A. 10 - - Aplicação da equação α_s às isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77K das amostras produzidas a partir de MDF	109
Figura A. 11 - - Aplicação da equação DR às isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77K das amostras produzidas a partir de MDF	110
Figura A. 12 - - Aplicação da equação BET às isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77K das amostras produzidas a partir de PB	110
Figura A. 13 - Aplicação da equação α_s às isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77K das amostras produzidas a partir de PB	111
Figura A. 14 - Aplicação da equação DR às isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77K das amostras produzidas a partir de PB	111
Figura A. 15 - Difratograma de raios X da amostra MDF5911	112
Figura A. 16 - Difratograma de raios X da amostra MDF5952	112
Figura A. 17 - Difratograma de raios X da amostra MDF5953	113
Figura A. 18 - Difratograma de raios X da amostra MDF5987	113
Figura A. 19 - Difratograma de raios X da amostra PB5915	114
Figura A. 20 - Difratograma de raios X da amostra PB5960	114
Figura A. 21 - Difratograma de raios X da amostra PB5982	115
Figura A. 22 – Diagramas de especiação do azul-de-metileno em função do pH do meio.	119
Figura A. 23 – Diagramas de especiação do vermelho neutro em função do pH do meio.	120

Lista de siglas, acrónimos e símbolos¹

ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
MDF	<i>Medium density fibreboard</i>
PB	<i>Particleboard</i>
FAO	<i>Food and Agricultural Organization of the United Nations</i>
AWPA	<i>Australian Wood Panels Association</i>
CA(s)	Carvão(ões) ativado(s)
$\eta_{\text{carbonização}}$	Rendimento do processo de carbonização
$m_{\text{carbonizado}}$	Massa do carbonizado
$m_{\text{precursor}}$	Massa do precursor
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
BET	Brunauer-Emmett-Teller
DR	Dubinin-Radushkevich
α_s	Variável reduzida do método alfa-s
p	Pressão de equilíbrio do adsorvativo
p^0	Pressão de saturação de vapor do adsorvativo
n_{ads}	Quantidade adsorvida por unidade de massa do adsorvente
n_m	Capacidade da monocamada
C_{BET}	Constante BET
A_{BET}	Área BET (área específica aparente)
L	Número ou constante de Avogadro
a_m	Área da molécula de adsorvato na monocamada completa
R	Constante dos gases ideais
β	Coefficiente de afinidade do adsorvativo
V_{α_s}	Volume microporoso pelo método alfa-s
M	Massa molar
ρ	Densidade
λ	Comprimento de onda
d_{002}	Espaçamento interplanar
θ	Ângulo
L_{hkl}	Tamanho médio dos domínios cristalinos
k	Parâmetro de Scherrer
β_L	Largura da banda a meia altura
L_c	Altura média das microcristalites
L_a	Largura média das microcristalites
N_p	Número médio de folhas aromáticas
q_e	Quantidade adsorvida (fase líquida)
q_t	Quantidade adsorvida no instante t (fase líquida)
UV-Vis	Ultra Violeta-Visível
p.a.	Pró-análise

¹ Por ordem sequencial no texto

Introdução

1. Enquadramento

Hoje em dia, a consciência ambiental tem vindo a aumentar, de uma forma transversal, ao longo de toda a sociedade civil. Este fenómeno é visível junto das populações e das empresas. No caso das primeiras, verifica-se o constante investimento dos municípios e governo em campanhas sucessivas para a recolha seletiva de resíduos, como forma de incentivo e educação ambiental junto, não só da generalidade da população, mas também com o desenvolvimento de diversas atividades no espaço escolar. No domínio empresarial, este tipo de preocupação e consciência era, em grande parte dos casos, ditado pela legislação existente no domínio ambiental. No entanto, nos últimos anos, o número de empresas certificadas no âmbito dos sistemas de gestão ambiental, ISO 14001, demonstrou um aumento de cerca de 10% entre os anos de 2014 e 2016 [1]. Este aumento reflete a preocupação ambiental destas entidades, sendo que em muitos casos, estas estão na génese de iniciativas legislativas do âmbito ambiental.

A constante demanda por novos produtos, por um lado, e o desenvolvimento de novos materiais originam, em alguns casos, problemas de difícil solução. Maioritariamente, estes problemas têm origem no fim do ciclo de vida dos novos produtos, tendo em conta que muitos têm na sua composição matérias-primas potencialmente perigosas, ou que originam na sua decomposição estes mesmos compostos.

Uma via, para a solução de alguns destes problemas, passa pela valorização destes mesmos produtos, tornando-os apetecíveis para o mercado. No trabalho desenvolvido ao longo desta dissertação, dois produtos / resíduos, provenientes da indústria de engenharia de materiais, foram testados para a produção de carvões ativados.

Para este estudo foram utilizados resíduos de MDF, *medium density fibreboard*, e PB, *particleboard*, provenientes da indústria dos aglomerados de madeira, fornecidos pela empresa Sonae Indústria. De acordo com a FAO, Food and Agricultural Organization of the United Nations [2], a produção deste tipo de aglomerados tem vindo a aumentar, nos últimos anos, de uma forma ligeira, mas estável, sendo que quando comparamos com anos anteriores, este aumento é bastante significativo. Face a tais números é possível afirmar que muitos dos produtos em que estes materiais estão presentes se encontram perto do seu fim de vida útil, pelo que é necessário encontrar soluções que apresentem um valor acrescentado.

Os resíduos criados por este tipo de materiais apresentam um valor comercial muito reduzido, uma das características fundamentais para o desenvolvimento de carvões ativados a partir de novos precursores [3].

Assim, este trabalho tem como objetivo principal a criação de um produto com utilização em aplicações industriais de purificação ou remoção de poluentes e ainda em aplicações de remediação ambiental.

2. Os aglomerados de madeira

Vistos por muitos como os substitutos da madeira, estes materiais surgem no fim do século XIX como “madeira artificial”, uma junção de serradura e um adesivo de albumina, consolidados sob altas temperaturas e pressão [4].

O desenvolvimento deste tipo de compósitos teve como objetivos o uso de matérias-primas mais baratas e abundantes, o alcance de propriedades mecânicas superiores à madeira e ainda a produção de compósitos com formas específicas [4].

Por definição, um material compósito pode ser caracterizado pela mistura de dois ou mais materiais, formando um material com características superiores às dos componentes que dão origem ao produto. Por regra nesta combinação de matérias-primas, uma toma por nome matriz e a outra reforço, no caso simples da mistura de apenas duas. A primeira tem por função ligar todas as partículas constituintes do material, enquanto que a segunda confere as principais características mecânicas ao produto resultante [5].

De acordo com os números apresentados pela FAO, era esperado para o ano de 2014, um ligeiro aumento do consumo, na Europa, de compósitos *particleboard* (PB) e *fibreboard* [2]. Ao mesmo tempo, nos Estados Unidos da América verifica-se um ligeiro aumento da produção para os mesmos materiais [2].

Olhando para os números apresentados pela *European Panel Federation*, a produção de *particleboard* aumentou, em 2015, para 29,1 milhões de m³, indicando um aumento em 2016 na ordem de 1,1%. Já para o caso do *medium density fibreboard* (MDF), em 2015 verificou-se um aumento de 2,7%, para valores na ordem dos 11,8 milhões de m³ [6].

Uma análise dos números apresentados por ambas as organizações pode indicar um aumento, na mesma ordem, dos resíduos destes produtos, podendo assim vir a originar um problema com a sua gestão.

2.1. *Particleboard*

Particleboard ou aglomerado de partículas, na designação portuguesa, é o resultado de uma mistura de partículas de madeira, flocos, aparas, serradura, entre outros, e um adesivo específico, sob condições controladas de temperatura e pressão.

A produção deste tipo de materiais desenvolve-se em várias etapas, desde o descasque e destroçamento da madeira, à secagem e classificação das partículas, colagem e formação de “tapete” e por fim prensagem e acabamentos, conforme se exemplifica, de uma forma generalista, na figura 1.

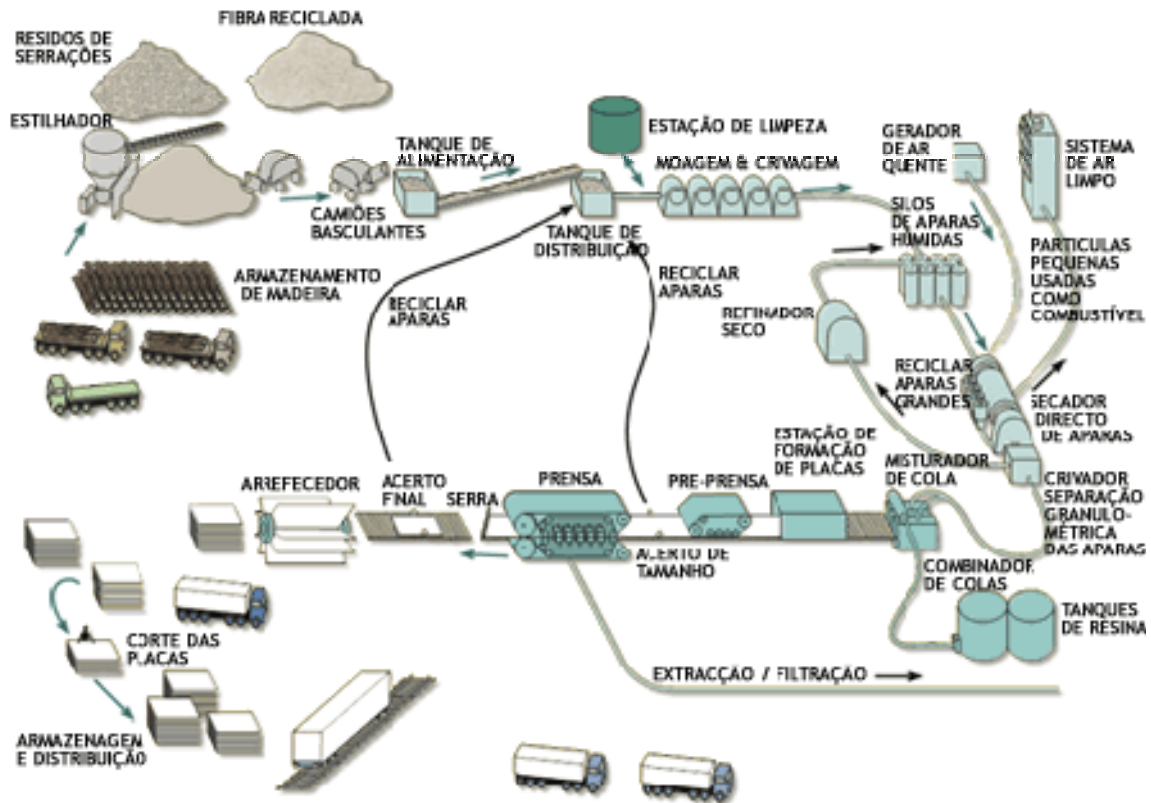


Figura 1 - Esquema de produção de compósitos de madeira, em www.sonaeindustria.com [7]

Como matérias-primas para estes compósitos são usadas, habitualmente, madeiras moles, *softwoods*, ou qualquer outro material lignocelulósico [8], e uma série de adesivos e aditivos para garantir a estabilidade mecânica e outras propriedades da placa produzida.

A resina mais comum neste tipo de compósitos é ureia formaldeído (UF), uma vez que apresenta um baixo preço, um tempo de cura bastante reduzido, propriedades adequadas para várias aplicações e baixas emissões de formaldeído (<8mg/100g).

Podem ser ainda adicionados uma série de aditivos. De entre esses, podem enumerar-se ceras, para reduzir a hidrolificidade, antifúngicos, retardadores de chamas, entre outros, de acordo com a finalidade do produto.

O aspeto final de uma placa de PB pode ser semelhante ao ilustrado na figura 2, na qual é visível a construção em três camadas, uma interior com partículas de maior dimensão, uma camada exterior polida e entre as duas uma camada de partículas finas.



Figura 2 - Vista de corte lateral de uma placa de PB, em 8]

As aplicações para este tipo de materiais podem ser as mais diversas, tendo sempre em conta o tipo de tratamento e aditivos que os compõem. Este tipo de materiais torna-se muito versátil e é bastante apetecível para a indústria do mobiliário e construção, não só pelo seu preço, inferior ao valor da madeira, mas também pela facilidade e estabilidade com que chega ao mercado, não estando sujeito aos elevados períodos de crescimento das árvores.

No que diz respeito às propriedades mecânicas e físicas destes compósitos, de acordo com a *Australian Wood Panels Association, AWPA*, podemos encontrar materiais com as seguintes características, apresentadas na tabela 1 [9]:

Tabela 1 - Resumo das características gerais de compósitos de PB, adaptado de acordo com a AWPA [9]

Propriedade	Unidades	Espessura (mm)		
		≤12	13 - 22	>23
Densidade	kgm ⁻³	660 - 700	660 - 680	600 - 660
Resistência à flexão (MOR)	MPa	18	15	14
Módulo de elasticidade (MOE)	MPa	2800	2600	2400
Resistência à tração	MPa	0,6	0,45	0,40
Surface Soundness	MPa	1,25	1,30	1,30
Retenção de parafuso (Face)	N	-	600	700
Retenção de parafuso (Aresta)	N	-	700	750
Inchamento (24 H)	%	15	12	8
Teor de formaldeídoE1 (Método excicador)*	mgL ⁻¹	1,0 – 1,5	1,0 – 1,5	1,0 – 1,5

2.2. Medium density fibreboard

Medium density fibreboard, MDF, é definido como um painel manufaturado, a partir de fibras lignocelulósicas, com recurso a pressão, temperatura e adição de um adesivo.

É apontado o ano de 1966 como o aparecimento comercial do MDF nos Estados Unidos, sendo o ano de 1973 o marco da primeira produção na Europa [6].

O processo produtivo é, em tudo, semelhante ao anteriormente descrito para o PB, sendo que, no caso deste tipo de material, o destroçamento é processado de uma forma distinta. Para a obtenção de fibras, as aparas de madeira são submetidas a um pré-aquecimento sob uma corrente de vapor de baixa pressão, sendo de seguida desfibradas mecanicamente [6].

A adição do adesivo, usualmente uma resina, ureia formaldeído, é feita por mistura ao longo de um túnel de secagem. Posteriormente o processo é em tudo semelhante ao ilustrado na figura 1. Uma placa de MDF, após a fase de acabamento pode ter um aspeto semelhante ao apresentado na figura 3.



Figura 3 - Vista de corte lateral de uma placa de MDF

Na generalidade dos produtores, a nível europeu, as placas de MDF são produzidas a partir de *softwood* sendo que, em alguns casos, e dependendo da disponibilidade das florestas vizinhas, alguns optem pela incorporação de fibras provenientes de madeiras rijas, *hardwood* [6].

Na tabela 2 podemos encontrar as propriedades mecânicas e físicas padrão, para placas de MDF, de acordo com a AWPA [9].

Tabela 2 - Resumo das características gerais de compósitos de MDF, adaptado de acordo com a AWPA [9]

Propriedade	Unidade	Espessura (mm)			
		s	<=5	6 - 12	13 - 22
Densidade	kgm ⁻³	800-850	775	725	650 - 700
Resistência à flexão (MOR)	MPa	44	42	38	30 - 40
Módulo de elasticidade (MOE)	MPa	3800	3500	3300	3200
Resistência à tração	MPa	1,15	1,0	0,75	0,6
Surface Soundness	MPa	0,7	1,0	1,3	1,4
Retenção de parafuso (Face)	N	-	-	800	850
Retenção de parafuso (aresta)	N	-	-	1150	1000
Inchamento (24 H)	%	20-30	10-20	8-12	5-8
Teor de formaldeído E1 (Método excicador)*	mgL ⁻¹	0,7 – 1,0	0,7 – 1,0	0,7 – 1,0	0,7 – 1,0

3. Carvões ativados

Carvão ativado é a denominação genérica atribuída a carvões porosos que resultam, essencialmente do tratamento com gases, de materiais de origem orgânica previamente carbonizados. Este tipo de materiais pode ainda ser produzido através de um tratamento químico, que pode ocorrer previamente ou ao mesmo tempo que a carbonização [10].

Este material é considerado como sendo um sólido predominantemente amorfo, contendo uma elevada área superficial e uma estrutura porosa com a capacidade de adsorver moléculas no estado líquido ou gasoso [10].

Registos de 1550 A.C. indicam que os carvões ativados eram produzidos essencialmente para fins medicinais, sendo utilizados como precursores madeira, sangue e ossos de animais. A premissa fundamental para a escolha destas matérias-primas tinha que ver com a sua ocorrência na natureza e abundância no meio envolvente.

O primeiro método de produção industrial foi registado com uma patente de R. V. Ostrelko em 1909, descrevendo a produção de CAs para descoloração, utilizando o vapor de água como agente ativante.

Em 1915 a Bayer® registou uma patente para a produção destes materiais por ativação química [10].

Este tipo de materiais pode ser utilizado para as diversas aplicações. Desde a purificação de produtos químicos, à utilização em catálise de reações químicas, as utilizações do carvão ativado em processos industriais é bastante diversificada. Um outro campo de aplicação, com grande importância, é o da purificação de águas. Neste os carvões ativados podem ser aplicados para o tratamento de águas, tanto de consumo humano como águas residuais.

O número de aplicações possível para estes materiais porosos é bastante alargado, desde a purificação de produtos químicos, farmacêuticos e industriais à purificação de água para consumo humano.

A crescente consciencialização da sociedade, ao longo das últimas décadas, tem marcado um rumo na procura de soluções sustentáveis para fazer face aos constantes possíveis problemas ambientais. A capacidade de usar carvões ativados em aplicações tão diversas, como a purificação de águas, para consumo ou residuais, sequestro de gases, suportes catalíticos, entre outras, faz com estes materiais sejam alvo de uma constante atenção.

Atualmente podem ser encontradas no mercado diversas opções para este tipo de material, desde a forma física, pó, granulado, monólitos, a porosidade do CA, química superficial, entre outras. Toda esta variedade só é possível graças a uma indústria bastante dinâmica e com uma versatilidade assente no vasto conhecimento detido sobre os processos produtivos e aplicações finais pretendidas [11].

Salienta-se que em processos industriais maduros e bem conhecidos, como este, as oportunidades de melhoria assentam, essencialmente, na otimização de custos. No caso específico dos carvões ativados, a forma mais simples de otimizar o custo de produção assenta na busca de precursores mais baratos e com características adequadas para o produto final pretendido.

Aquilo que é tido como uma solução de otimização de um processo industrial, pode ser também uma solução para a gestão de resíduos de outras indústrias. Por um lado temos um possível precursor que não apresenta valor acrescentado a montante, ainda com a possibilidade de apresentar problemas no seu fim de vida, presença de produtos tóxicos ou de difícil tratamento, e por outro um processo industrial que permite criar soluções ambientais, dando origem a um produto com elevado valor acrescentado.

3.1. Da matéria-prima ao produto final

O processo a partir do qual se obtêm carvões ativados pode ser dividido em três etapas fundamentais. Estas compreendem a preparação dos precursores, a carbonização do material e por fim a ativação.

Em ambiente laboratorial, a produção deste tipo de materiais, embora implique um conhecimento profundo acerca das reações que ocorrem, é relativamente simples. Dependendo essencialmente da capacidade que o precursor em estudo apresenta em dar origem a adsorventes com as características desejadas.

Por simplicidade, e mantendo o foco no trabalho desenvolvido, apenas serão discutidos os métodos utilizados.

3.1.1 Preparação de precursores

A preparação dos precursores é uma das etapas fundamentais na produção de carvões ativados. Particularmente quando, como no trabalho aqui descrito, são utilizados resíduos para a produção de materiais adsorventes.

No desenvolvimento desta etapa, deve ser prestada especial atenção ao tipo de matéria-prima armazenada, no que diz respeito à sua natureza, uma vez que a heterogeneidade do material de partida, pode manifestar-se de forma negativa no produto final.

A presença de impurezas na matéria-prima, tais como resíduos inorgânicos, metais, entre outros, pode ter consequências bastante negativas no produto final, uma vez que alguns destes contaminantes podem reagir de formas imprevisíveis no decorrer do processo de produção. No caso específico da presença de metais na matéria-prima, estes podem funcionar como catalisadores das reações, alterando por completo os resultados finais.

Centrando a atenção na produção de carvões ativados a partir de formas monolíticas é ainda necessário garantir que todas as peças utilizadas como precursores têm as mesmas dimensões. Um outro ponto a ter em conta é o armazenamento da matéria-prima. Condições como a humidade relativa e a temperatura do local de armazenamento são bastante importantes na garantia da qualidade.

3.1.2 Carbonização

A carbonização de materiais lenhocelulósicos consiste num processo de densificação da matéria, com a aplicação de uma temperatura elevada. Para evitar a combustão do material, todo o processo é desenvolvido numa atmosfera inerte, habitualmente de nitrogénio, dada a sua elevada abundância na atmosfera, cerca de 78% [12], e conseqüente baixo preço no mercado, quando comparado com gases nobres, como o hélio.

No decurso deste processo é expectável a perda de massa devido à pirólise. Esta é resultado da volatilização de compostos ricos em oxigénio, hidrogénio, entre outros.

No fim deste processo o resultado é um material com uma densidade, determinada por picnometria de hélio, superior à do precursor de origem, mas com uma microporosidade bastante reduzida ou inexistente. A baixa microporosidade é ainda explicada pela aglomeração de alcatrão, ou outros compostos resultantes da pirólise, na entrada dos poros.

O processo de carbonização, embora seja de uma natureza essencialmente térmica, em que os compostos mais voláteis abandonam o material, tem algumas condicionantes, que vale a pena mencionar [3]:

- A variação da taxa de aquecimento pode influenciar diretamente a quantidade e velocidade com que os compostos voláteis abandonam o material. Estas alterações cinéticas podem ter influências na forma do material obtido, em especial quando a velocidade de volatilização é elevada, podendo ser criadas fraturas no material [13,14];
- A definição da temperatura máxima de aquecimento tem influência direta no rendimento do processo, sendo ainda definitiva na quantidade e tipo de grupos químicos presentes na superfície do material;
- O tempo de residência, em conjunto com o primeiro ponto, tem uma importância fundamental na definição da homogeneidade do material obtido;
- Por fim os possíveis tratamentos mecânicos e químicos efetuados aos precursores, na fase de preparação, podem ter implicações no processo de carbonização.

No fim de cada carbonização é importante definir o seu rendimento. Este parâmetro é fundamental para a caracterização posterior dos carvões ativados produzidos.

Assim:

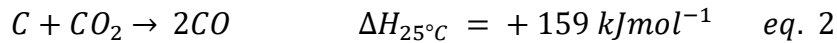
$$\eta_{\text{carbonização}} (\%) = \frac{m_{\text{carbonizado}}}{m_{\text{precursor}}} \times 100 \quad \text{eq. 1}$$

3.1.3. Ativação física

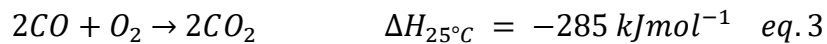
O processo de ativação é, possivelmente, aquele que maior importância tem no processo de produção de carvões ativados. Ao longo desta etapa é desenvolvida a porosidade do adsorvente, bem como definida a sua química superficial, resultado dos grupos funcionados presentes na superfície.

Este processo consiste na gaseificação parcial, com um oxidante, dióxido de carbono ou vapor de água, a uma temperatura entre os 700 e os 1000°C. Combinando estas duas variáveis é possível tornar um material não poroso, como o carbonizado até então obtido, num outro com uma química superficial distinta e uma estrutura porosa bastante desenvolvida [15].

No decorrer da ativação física, com dióxido de carbono, o agente ativante utilizado neste trabalho de investigação, ocorrem diversas reações químicas entre o carbonizado, maioritariamente composto por carbono, e o gás.



A reação descrita na equação 2, de natureza endotérmica, indica-nos que o processo de ativação pode ser facilitado com o aumento da interação entre o agente ativante e a superfície do material a tratar. Este aumento pode ser feito de duas formas. Por um lado o aumento de temperatura pode ser o suficiente para vencer o impedimento termodinâmico. Por outro lado, a ativação gera grandes quantidades de monóxido de carbono, as quais têm que ser retiradas do meio reacional, aumentando o fluxo de gás de arrasto / ativação. Assim, este excesso pode atuar como um inibidor do processo de ativação, e conseqüentemente dar origem ao bloqueio de alguns centros ativos.



De natureza exotérmica, a reação 3 pode ser uma solução para o possível problema gerado pela quantidade de monóxido de carbono presente no meio reacional. A introdução controlada de pequenas quantidades de oxigénio pode ser vista como uma solução.

Já a reação 4, representa a combustão do carbono, que, com uma entalpia de reação bastante abaixo da apresentada pela reação 3, indica que todo o processo de ativação tem que ser controlado de uma forma muito rigorosa.

3.1.4. Carvões ativados a partir de PB e MDF

O uso de resíduos lenhocelulósicos para o desenvolvimento e produção de novos carvões ativados é um tema bastante conhecido e estudado pela comunidade científica. Diversos trabalhos de referência têm vindo a ser apresentados ao longo dos anos. Nesses comparam-se e discutem-se os resultados obtidos pelos diversos grupos de investigação [16-19] intervenientes nos referidos estudos.

Também na Universidade de Évora, mais concretamente no Grupo de Química de Superfícies e Materiais, do Centro de Química de Évora, este tema tem vindo a ser estudado ao longo dos anos. De tais estudos, é notório o grande número de artigos, bem como trabalhos de licenciaturas, dissertações de mestrados, teses de doutoramento e projetos de investigação.

Olhando agora para os precursores em análise neste trabalho e, recorrendo a uma alargada pesquisa bibliográfica, é possível perceber que o uso de *particleboard* e *medium density fibreboard* como precursores para a produção de carvões ativados, não tem sido contínua, nem tão pouco exaustiva, ao contrário de outros resíduos florestais, agrícolas ou industriais.

Em 1996, Nagle et. al. descreve a primeira síntese de carvões ativados em forma de monólito, produzidos a partir de madeira [13]. Este trabalho é o alicerce para duas patentes publicadas pelos mesmos autores, em 2000, para a carbonização de madeiras e afins [20,21]. Estas patentes descrevem a produção de carvões ativados produzidos na forma monolítica a partir de materiais compósitos, ilustrando alguns dos resultados.

Já em 2003 Nagle et. al. descreve a produção de monólitos de carvão ativado a partir de MDF, indicando alguns dos problemas associados à presença de água no seu interior, bem como uma solução possível [14].

A aplicação de adsorventes produzidos a partir de MDF aparece pela primeira vez em 2004 com o estudo da adsorção de corantes por parte de um grupo de investigação da Irlanda do Norte [22].

Em 2012, é publicado por um grupo de investigação chinês, a descrição da produção e caracterização de carvões ativados a partir de MDF [23].

No que diz respeito ao uso de PB como precursor para a produção de carvões ativados, apenas se encontram, à data das diversas pesquisas realizadas, dois trabalhos

independentes, ambos por grupos europeus [24, 25]. O primeiro [24], de 2009, explora as potencialidades deste tipo de precursores para a produção de carvões ativados e a sua aplicação na adsorção de fenóis. O segundo [25], de 2011, apresenta uma avaliação técnico-económica para o uso deste tipo de materiais como precursores na produção de carvões ativados.

Tendo em vista os dados económicos e previsões de crescimento deste tipo de materiais, apresentados no ponto 2 da introdução, MDF e PB, é de todo relevante acrescentar conhecimento no seu uso como matéria-prima para novos adsorventes.

3.2. Caracterização

Os materiais adsorventes, no caso específico dos carvões ativados, são caracterizados de acordo com alguns parâmetros convencionais. Estes dão-nos valores que definem a porosidade dos materiais e as características físico-químicas das superfícies dos adsorventes.

Estes materiais baseiam a sua capacidade nos espaços existentes entre as folhas aromáticas, mais ou menos organizadas, que o constituem. Os carvões ativados apresentam como elemento maioritário o carbono e como heteroátomos mais frequentes o hidrogénio e o oxigénio. Estes materiais apresentam uma complexa estrutura de folha aromática com organização irregular onde algum do material mineral do precursor pode também ter sido incorporado [3].

A estrutura de folhas aromáticas criada vai originar orifícios e canais que vão adquirir diferentes formas e tamanhos, de acordo com o material de partida e também o tipo de ativação. Estes canais e orifícios, considerados poros que, de acordo com a IUPAC [26-28], podem ser divididos em três grandes categorias, de acordo com a sua largura média:

Microporos: largura inferior a 2 nm, divididos em:

Ultramicroporos: até 0,7 nm

Supermicroporos: 0,7 a 2 nm

Mesoporos: largura entre 2 e 50 nm

Macroporos: largura superior a 50 nm

As propriedades adsorptivas de um carvão ativado não são apenas devidas à rede porosa que este apresenta, mas também aos grupos funcionais que estão presentes na superfície do mesmo. Os heteroátomos presentes num carvão ativado vão ter um papel muito forte, ao definirem as características de afinidade do mesmo. Estes grupos funcionais presentes na superfície formam centros ativos que, conjuntamente com a matéria inorgânica presente no carvão, essencialmente devida a óxidos de metais, dependente da quantidade de cinzas na amostra em questão. Cada uma destas características tem vindo a ser estudada, para melhor compreender o fenómeno de adsorção ocorrido nestes materiais. Como exemplo dos grupos funcionais mais frequentes na superfície de um carvão ativado, a figura 4 ilustra a presença, em predominância, de centros ativos contendo oxigénio e hidrogénio, sendo que por vezes podem ser encontrados vestígios de azoto e enxofre. Dos mais abundantes destacam-se os grupos álcool, ácido carboxílico, cetona e éter.

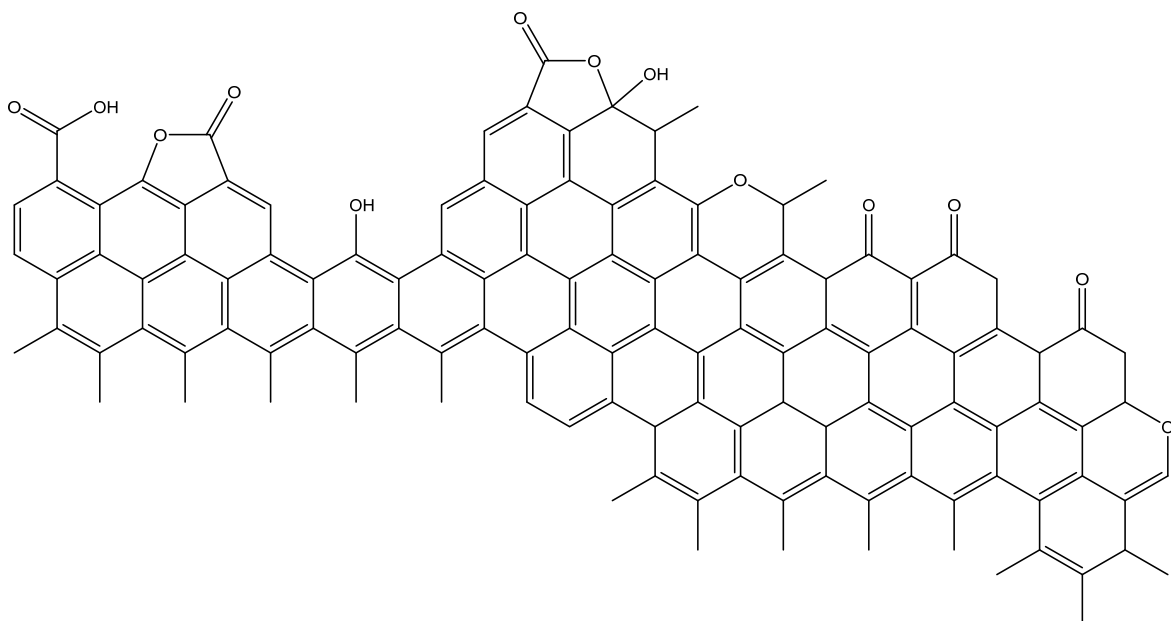


Figura 4 - Principais grupos oxigenados presentes na superfície de um carvão ativado

3.2.1. Caracterização textural, adsorção em fase gasosa

A porosidade é uma característica de cada carvão ativado. Esta é definida a partir da capacidade que o carbono tem de construir estruturas, baseadas em folhas aromáticas, que, sujeitas a um tratamento com um agente ativante, originam defeitos e irregularidades, devido à presença de alguns heteroátomos e minerais [3].

O estudo da estrutura física de um carvão ativado é dado essencialmente pela adsorção de azoto a 77K e pela posterior análise das isotérmicas obtidas recorrendo a métodos como:

Brunauer-Emmett-Teller, BET [3, 10, 29-36]

Dubinin-Radushkevich, DR [3, 10, 29-34, 39]

Método α_s [3, 10, 31, 29, 30, 32, 33]

A aplicação destes métodos vai estar subjacente ao tipo de isotérmica obtida [26-28], estas podem ser de vários tipos, de I a VI, na figura 5, dependendo do material em estudo e do tipo de adsorção que esse material possibilita. São ainda referenciados pela IUPAC diversos tipos de histerese, na figura 6, devidos ao fenómeno de condensação capilar verificado nos mesoporos.

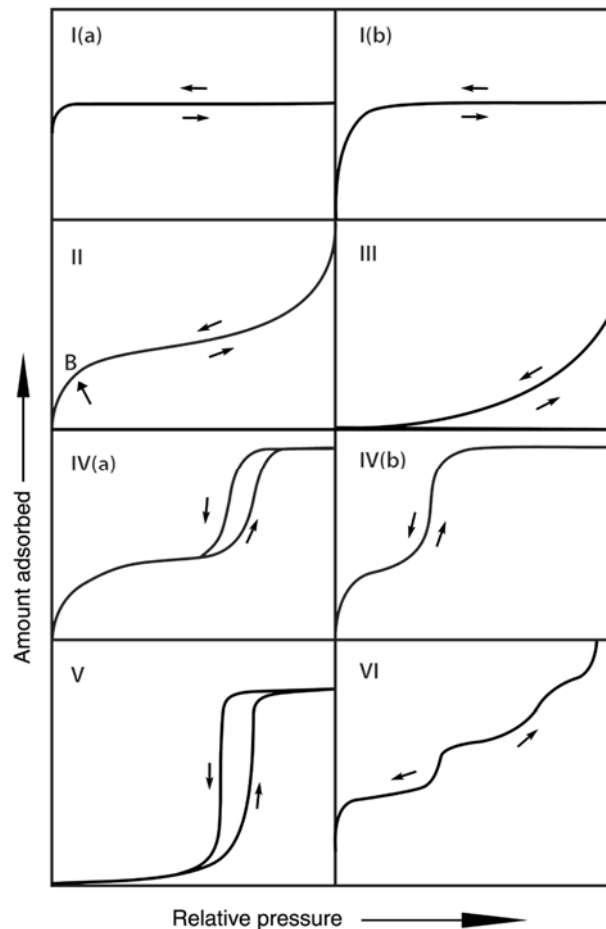


Figura 5 - Classificação do tipo de isotérmica de adsorção, de acordo com a IUPAC [28]

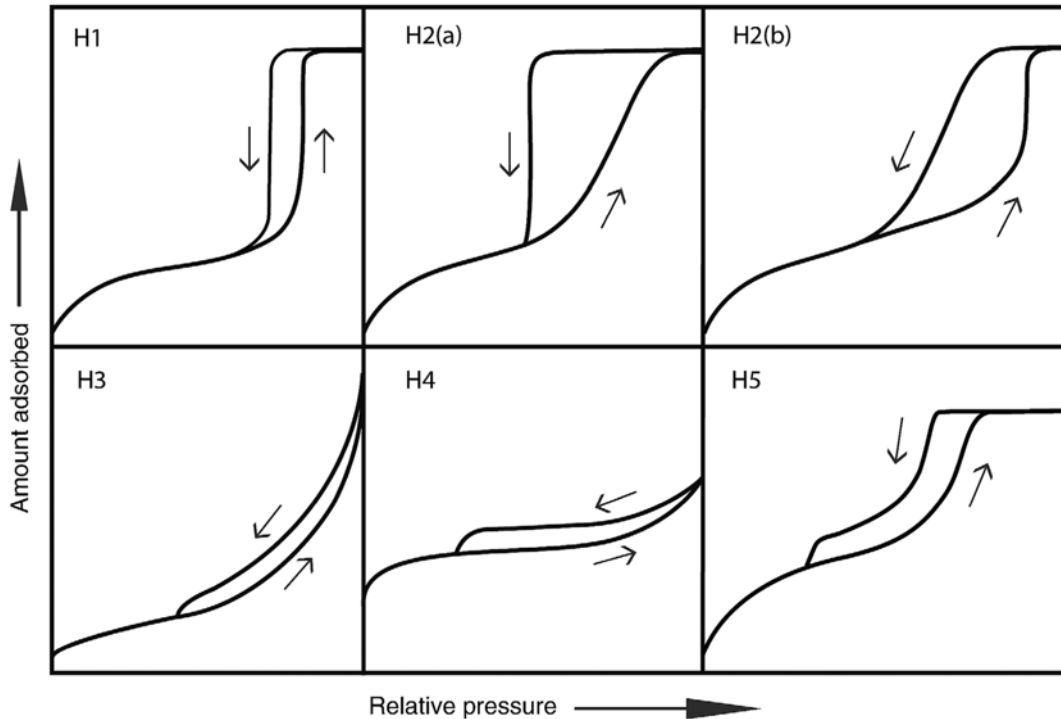


Figura 6 - Tipificação dos ciclos de histerese, de acordo com a IUPAC [28]

Os carvões ativados são sólidos predominantemente microporosos com áreas internas bastante baixas, pelo que apresentam isotérmicas do tipo I e regularmente histereses do tipo H4. O aparecimento de ciclos de histerese está relacionado com uma maior adsorção a p/p^0 mais baixos, devido ao preenchimento dos microporos. A capacidade máxima de adsorção destes materiais é determinada pelo volume microporoso acessível, em vez da área superficial interna. Para carvões com uma distribuição de tamanho de poro estreita, ou seja, a maior parte dos poros apresentam o mesmo tamanho, a isotérmica característica é do tipo I(a). Em casos em que os carvões apresentem uma distribuição mais larga de tamanhos de poros, ou ainda alguns mesoporos estreitos, as isotérmicas características podem ser as I(b).

A determinação da área superficial é, usualmente, efetuada recorrendo ao método BET, embora hoje em dia se saiba que esta teoria se baseia num modelo muito simplificado [10, 11, 15, 37]. Esta teoria é bastante utilizada pela sua importância histórica, sendo a sua forma linear escrita na equação 5:

$$\frac{p}{n_{ads}(p^0 - p)} = \frac{1}{n_m \cdot C_{BET}} + \frac{(C_{BET} - 1)}{n_m \cdot C_{BET}} \cdot \frac{p}{p^0} \quad eq.5$$

Nesta forma linear da equação BET, p e p^0 representam respetivamente a pressão de equilíbrio e a pressão de saturação do adsorvido à temperatura de adsorção, n_{ads} e n_m correspondem à capacidade adsorvida e à capacidade da monocamada e C é a constante relacionada com a energia de adsorção na primeira camada. Esta linearização da equação

BET permite a representação gráfica de $\frac{p}{n_{ads}(p^0-p)}$ vs $\frac{p}{p^0}$, em que apresenta uma gama linear para baixas pressões relativas a p/p^0 menor que 0,30. A área superficial específica, A_{BET} (m^2g^{-1}) é calculada pela aplicação da equação 6:

$$A_{BET} = n_m \cdot L \cdot a_m \quad eq. 6$$

em que L é o numero de Avogadro e a_m a área da molécula de adsorvato na monocamada completa.

Compreendendo as limitações da teoria BET, e tendo em conta que estamos a tratar sólidos microporosos, surge a Teoria do Preenchimento Volúmico de Microporos (TVFM), proposta por Dubinin. A partir desta teoria foram desenvolvidos variados métodos para a caracterização dos microporos, de entre eles a equação DR que vem na sua forma linear, equação 7:

$$\log(n_{ads}) = \log(n_{mic}) - \left[2,303 \left(\frac{RT}{E_0 \beta} \right)^2 \log^2 \left(\frac{p^0}{p} \right) \right] \quad eq. 7$$

onde 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 pode ser aplicada se a representação gráfica de $\log(n_{ads})$ vs $\log^2 \left(\frac{p^0}{p} \right)$ for linear. Da aplicação desta equação é possível calcular a capacidade dos microporos e o valor de E_0 .

O método α_s , consiste na comparação da isotérmica realizada com uma isotérmica padrão ou de referência [29, 37], em que a ultima é realizada num material de referência não poroso com uma estrutura superficial semelhante à do carvão em análise. Por este facto a escolha deste mesmo material vai ser determinante na qualidade dos resultados obtidos. Nestas condições a interação adsorvato-adsorvente é semelhante podendo ser definida uma quantidade adsorvida reduzida por (eq. 8):

$$\alpha_s = \frac{n_{ads(ref)}}{n_{ads(ref)} p/p^0(0,4)} \quad eq. 8$$

A partir da representação gráfica da quantidade adsorvida pela amostra experimental em função do valor de α_s para a isotérmica padrão, à mesma pressão relativa, deve resultar uma zona linear numa gama restrita de valores de α_s . Da ordenada na origem e do declive à reta do gráfico obtêm-se indiretamente os valores de volume microporoso e área externa, respetivamente. Este mesmo volume V_{α_s} é calculado, partindo do pressuposto que as densidades para o adsorvato e para o adsorvato no estado líquido são iguais, pela seguinte, equação 9:

$$V_{\alpha_s} = \frac{n_{mic} \cdot M}{\rho} \quad eq. 9$$

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 equação 10:

$$d_{\alpha_s} = \frac{n_{ads(ref)} p/p^0(0,4)}{S_{ref} \cdot S_{ext}} \quad eq. 10$$

3.2.2. Caracterização físico-química

A determinação das características físicas e químicas dos carvões ativados é bastante importante. Partindo destas é possível retirar conclusões acerca do seu comportamento, tal como prever possíveis comportamentos em novas aplicações.

Para esta caracterização, na bibliografia, surgem diversos métodos, entre os quais a análise elementar [35, 36, 38-41], espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR) [34, 40-49], técnicas de análise próxima tais como a determinação do teor em cinzas [35, 36, 41, 50-53], a densidade por picnometria [41, 54] e a determinação do ponto de carga zero, pcz [41, 47-49, 55].

A informação obtida por cada uma destas técnicas, de uma forma individualizada, pode, em alguns casos, não ter grande sentido, sendo que a sua grande utilidade é baseada na conjugação com todas as técnicas analíticas utilizadas.

3.2.3. Caracterização estrutural por DRX

A difração de raios X é uma das técnicas de caracterização estrutural mais utilizadas para a determinação da estrutura física dos materiais, de entre eles também os carvões ativados. Embora a informação retirada a partir deste método não seja a mais significativa, esta permite-nos entender um pouco melhor a estrutura turboestrática dos materiais e ter uma estimativa da dimensão das microcristalites. Característica deste tipo de materiais é a presença de duas bandas com forma Gaussiana posicionada a 2θ próximo de 25° e de 42° , correspondendo respetivamente aos planos (002) e (10), sendo a ultima resultado da sobreposição das bandas (100) e (101) [3, 56].

As dimensões das microcristalites são dadas genericamente pela lei de Bragg (1.3), aplicada à banda associada ao plano (002), que nos dá o espaçamento médio entre as folhas aromáticas e pela equação de Debye-Scherrer (1.4), que quando aplicada à banda

associada ao plano (10l), que nos dá uma estimativa do tamanho médio das microcristalites:

$$\lambda = 2 \cdot d_{002} \cdot \sin(\theta_{002}) \quad eq. 11$$

$$L_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta_L \cdot \cos(\theta_{hkl})} \quad eq. 12$$

onde θ_{002} é o ângulo de Bragg entre o feixe e o plano (002), λ é o comprimento de onda da radiação usada, L_{hkl} o tamanho médio das microcristalites, k o parâmetro de Scherrer e β_L o alargamento do pico devido ao tamanho das microcristalites.

As dimensões das microcristalites podem ser calculadas a partir da aplicação das equações de Warren aos planos (002) e (10l):

$$L_c = \frac{0,90 \lambda}{\beta_L \cdot \cos(\theta_{002})} \quad eq. 13$$

$$L_a = \frac{1,84 \lambda}{\beta_L \cdot \cos(\theta_{10l})} \quad eq. 14$$

correspondendo L_c à altura das microcristalites, L_a à largura e β_L à largura do pico a meia altura.

Pode ainda, a partir da equação, ser determinado o número de folhas aromáticas presentes na estrutura do carvão ativado em análise.

$$N_p = \frac{L_c}{d_{002}} + 1 \quad eq. 15$$

É importante referir que todos os valores obtidos são estimativas, sendo variáveis de determinação para determinação e de operador para operador.

3.3. Adsorção a partir da fase líquida

A adsorção a partir da fase líquida é, com uma importância semelhante à adsorção de nitrogénio a 77K, uma ferramenta bastante importante para a caracterização de carvões ativados.

Este tipo de caracterização assume especial relevo quando, atualmente, as preocupações ambientais estão na ordem do dia, particularmente no que diz respeito à qualidade da água doce disponível nos aquíferos.

O uso de carvões ativados como coadjuvantes no tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos, sintéticos e naturais, tem vindo a ser um tema bastante abordado na literatura.

Os estudos de adsorção a partir da fase líquida em novos materiais adsorventes têm como principal propósito avaliar a sua capacidade e aplicabilidade no meio em questão. Estes fatores são determinados de várias formas, desde a capacidade máxima de adsorção de cada um dos carvões ativados para cada adsorvivo em questão, até ao tempo que este equilíbrio demora a ser atingido.

É ainda possível, de uma forma controlada, estudar com alguma facilidade a forma como diferentes variações no meio de adsorção, por exemplo o pH, a temperatura e até mesmo o próprio material adsorvente se comportam ao longo do tempo.

A investigação laboratorial permitirá ainda abrir novas oportunidades para este tipo de adsorventes. O desenvolvimento de novas aplicações para carvões ativados, mostrando a sua aplicação direta em sistemas semelhantes aos que se encontram no dia-a-dia do tratamento de águas [47-49].

3.3.1. Escolha de adsorventes

Na atualidade é cada vez mais frequente o uso de corantes nos mais diversos campos, desde a indústria têxtil à medicina. A proliferação deste tipo de compostos tem vindo a ser visível com o seu aparecimento nos meios hídricos, consequência de tratamentos de águas residuais insuficientes.

A escolha do adsorvente, para cada estudo, tem que ver, na maioria dos casos, com o meio envolvente. É ainda importante considerar, nesta escolha, a possibilidade do uso de moléculas alvo, ou seja, representativas de um conjunto de compostos.

A partir do estudo do comportamento de adsorventes, como o carvão ativado, em ensaios de adsorção com moléculas alvo, e com a aplicação de diversos métodos matemáticos, é possível modular novos ensaios e aplicar estes materiais em modelos reais.

3.3.2. Variáveis com influência em estudos de adsorção a partir da fase líquida

Os estudos de adsorção a partir da fase líquida são, na generalidade, mais complexos do que os estudos em que a adsorção é feita a partir da fase gasosa. Neste meio, as variáveis envolvidas multiplicam-se, uma vez que além do sólido adsorvente e da molécula de adsorvente, temos ainda a presença de um solvente que, pode, em alguns casos, competir com o adsorvente para ocupar a superfície do material poroso.

Assim, a profunda compreensão das interações, entre estes três componentes do sistema, é fundamental para o desenvolvimento e aperfeiçoamento de materiais com uma grande capacidade adsorvente, para um determinado sistema.

O fenómeno de adsorção de corantes na superfície de um carvão ativado pode ser de duas naturezas distintas, através de uma interação física ou de uma ligação química. A primeira é a mais comum, no que diz respeito a este tipo de materiais e adsorventes [3, 57], e caracteriza-se essencialmente por forças de Van der Waals, ligações de hidrogénio, polaridade, interações dipolo-dipolo π - π , entre outras.

De forma análoga ao que se verifica na adsorção a partir da fase gasosa, também nestes sistemas as características físico-químicas do carvão ativado são fundamentais para a adsorção [3]. Podemos facilmente concluir que fatores como a natureza química da superfície do adsorvente, em particular a quantidade de oxigénio, a área superficial e a distribuição do tamanho dos poros, são fundamentais para determinar a eficiência dos materiais nos sistemas em estudo.

Por outro lado, é necessário aliar o conhecimento da superfície do carvão ativado, às características do adsorvivo em estudo e do sistema no geral, compreendendo a sua influência no processo de adsorção, entre as quais se podem particularizar [58]:

- o tamanho da molécula do adsorvivo é determinante na capacidade de entrada nos poros, quanto mais próximo do tamanho dos poros, mais fácil será o fenómeno de difusão;
- a sua afinidade química para com os grupos funcionais presentes na superfície do carvão ativado vai ter uma importância bastante elevada na adsorção;
- a presença de ramificação no composto a adsorver facilita o fenómeno, quando comparado com compostos lineares semelhantes;
- temperaturas de trabalho / adsorção baixas, favorecem o processo de adsorção, de acordo com a literatura publicada, corroborando a sua natureza exotérmica;
- variáveis como a agitação podem, de forma diferenciada para sistemas diferentes, influenciar as taxas de adsorção;
- em sistemas dinâmicos, em que o adsorvivo solubilizado no solvente, flui por um filtro, o arejamento da solução pode causar um decréscimo da taxa de adsorção.

3.3.3. Estudo cinético da adsorção a partir da fase líquida

Um dos pontos fundamentais para o desenvolvimento de estudos de adsorção a partir da fase líquida, é a cinética característica do processo. Este conhecimento dá indicações concretas acerca da influência de algumas variáveis do estudo, tais como a temperatura do sistema de adsorção, efeito da existência ou não de agitação, o pH do meio, a velocidade do fluxo da solução, entre outras.

Esta análise pode ser feita a partir da aplicação de modelos cinéticos, entre os quais a equação de Lagergren, ou pseudo-primeira ordem, o modelo pseudo-segunda ordem, e ainda o modelo de difusão intra-partícula [47, 49, 58-60].

A equação de Lagergren, ou pseudo-primeira ordem, diz-nos que no processo de adsorção a taxa de adsorção em função do tempo deve ser diretamente proporcional à diferença entre a quantidade adsorvida, q_e , num determinado momento, t , e a capacidade de adsorção do adsorvente ($q_e - q_t$) [61].

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad eq.16$$

A equação de pseudo-segunda ordem é a mais utilizada para descrever a adsorção em momentos em que o sistema não se encontra em equilíbrio.

$$\frac{dq_t}{dt} = k'_2 (q_e - q_t)^2 \quad eq.17$$

onde q_t é a quantidade adsorvida no instante t , q_e é o seu valor no equilíbrio e k'_2 uma constante. É dado em diversos estudos que esta equação fornece dados bastante satisfatórios para várias condições experimentais [62].

Já o modelo de difusão intra-partícula, de acordo com Weber-Morris, diz-nos que a taxa de adsorção de um determinado adsorvivo varia quase proporcionalmente com $t^{1/2}$, em vez de variar com o tempo de contacto t .

$$q_t = k_{int}t^{1/2} \quad eq.18$$

em que k_{int} é a constante de difusão intra-partícula.

De acordo com o modelo de Weber-Morris é fundamental que o traçado do gráfico q_t vs $t^{1/2}$ passe pela origem, se a difusão intra-partícula for o único fator limitante da adsorção. Em muitos casos a cinética de adsorção pode ser controlada por uma difusão de filme e por uma difusão intra-partícula, pelo que nestes casos o declive é diferente de zero [63].

A forma linearizada de todos os métodos encontra-se descrita no capítulo Resultados e Discussão.

Experimental

Ao longo deste capítulo são descritas todas as etapas do trabalho experimental, desde a preparação dos resíduos de MDF e PB aos estudos de adsorção, à sua caracterização pelas mais diversas técnicas analíticas, e ainda a aplicação dos adsorventes produzidos em ensaios de adsorção em fase estática e em fase dinâmica, de corantes.

Especial referência para a colaboração do Josué Figueira, Departamento de Física, pela cooperação nas atividades de adaptação do forno bem como no dimensionamento das amostras de resíduos para a produção de CAs.

Todas as soluções e lavagens de carvões ativados foram feitas com água bidestilada produzida por um equipamento Elix 3 da Millipore.

1. Equipamento, reagentes e outros consumíveis

1.1. Preparação dos percussores

Os resíduos de percussores utilizados no desenvolvimento deste trabalho, gentilmente cedidos pela Sonae Indústria, foram maquinados com recurso a equipamentos comuns numa carpintaria, nomeadamente uma serra circular de mesa e um engenho de perfuração, instalados na oficina do departamento de física da Universidade de Évora.

1.2. Produção de Carvões

A etapa de produção de carvões foi realizada num forno, figura 7, dedicado ao trabalho em questão, que foi adaptado com um tubo de aço inoxidável, em vez dos tradicionais tubos de cerâmica ou sílica, tornando esta etapa- mais versátil e robusta.

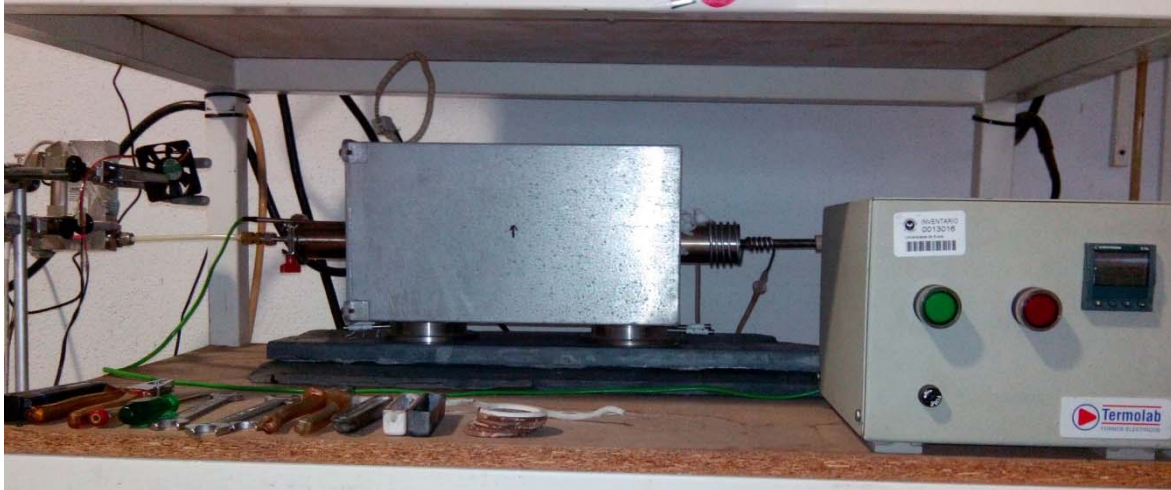


Figura 7 - Montagem experimental para a produção de carvões ativados

A unidade de controlo do forno está equipada com um controlador de temperatura Eurotherm 2216, com a capacidade de definir rampas de aquecimento e patamares de temperatura, de acordo com as formulações desejadas para a produção de cada material adsorvente.

Para todas as amostras foi utilizado como gás de arrasto o nitrogénio industrial, com uma pureza $\geq 99,9\%$, da Linde. No caso das ativações físicas foi utilizado como agente ativante dióxido de carbono, com uma pureza $\geq 99,9993\%$, fornecido pela Linde.

1.3. Adsorção a partir de Fase Gasosa

A determinação das isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77K foi realizada para todas as amostras num equipamento Quadrasorb® SI da Quantachrome® Instruments com três estações completamente automatizadas de adsorção. Este equipamento encontra-se dotado de uma bomba de vácuo turbomolecular HiCube da Pfeiffer, capaz de garantir um vácuo residual no sistema na ordem dos 10^{-5} mbar. As amostras testadas foram previamente desgaseificadas num equipamento Master Prep da Quantachrome® Instruments com controlo de temperatura com seis zonas independentes, utilizando o mesmo sistema de vácuo do equipamento de determinação. Para ambos os processos foi utilizado nitrogénio com um grau de pureza de 99,999% fornecido pela Air Liquide Portugal.

1.4. Adsorção a partir de Fase Líquida de corantes

1.4.1. Corantes

Os corantes utilizados para estudos de adsorção em fase líquida foram o azul-de-metileno, puro, da HiMedia® e vermelho neutro, com uma concentração de corante igual ou superior a 50%, da Acros Organics. Para o acerto e controlo do pH das soluções de corantes em estudo foi utilizado hidróxido de sódio a 10M, da Chem-Lab e ácido clorídrico a 37%, p.a., da Fisher Chemical.

1.4.2. Em modo estacionário / estático

A adsorção de corantes em carvões ativados na forma de pó em modo estacionário decorreu num banho termostaticado Grant OLS 200 com agitação orbital e uma unidade de refrigeração acoplada.

Foi utilizada uma centrífuga Nahita, modelo 2718, para separar as partículas sólidas do adsorvente da solução com o adsorvido.

1.4.3. Em modo dinâmico / fluxo

A adsorção de corantes em modo dinâmico foi realizada com uma montagem idealizada para este fim, sem par na literatura disponível. O fluxo de fluido pelo monólito / pó de carvão ativado foi garantido por uma bomba peristáltica com controlo digital da Cole Parmer® Masterflex® L/S®, numa montagem semelhante ao esquema da figura 8.

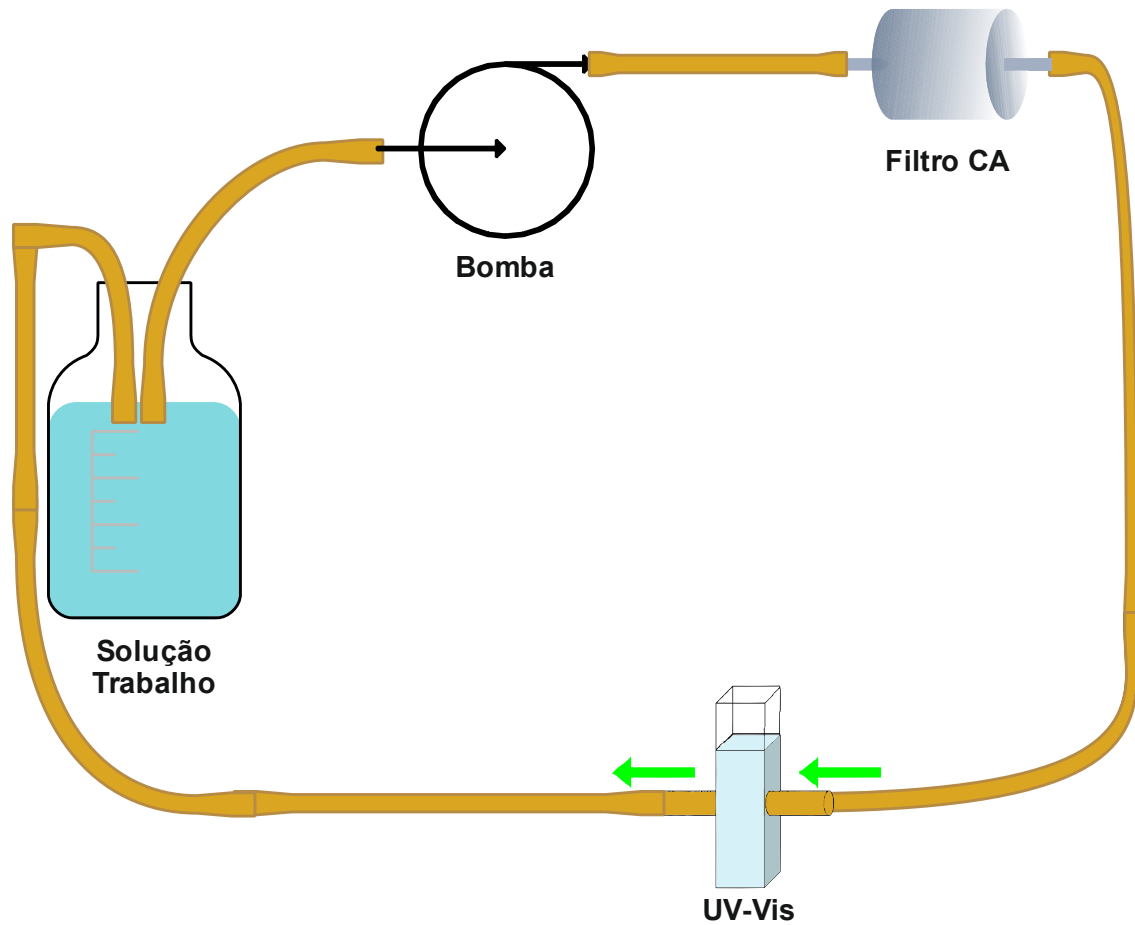


Figura 8 - Desenho da montagem experimental para os ensaios de adsorção em modo dinâmico

1.4.4. Doseamento dos Corantes

Os corantes estudados foram doseados num espectrofotômetro de Ultra Violeta-Visível, UV-Vis, modelo Nicolet Evolution 300 da Thermo Scientific, com o *software* de aquisição de dados Vision Software Suit.

Em todas as determinações foram utilizadas células de quartzo, da marca Hellma Analytics, sendo que para o modo dinâmico foi utilizada uma célula de fluxo, na figura 9, que permite a leitura em tempo real da absorvância da solução.



Figura 9 - Célula de fluxo Hellma Analytics

1.5. Análise elementar

A análise elementar de todas as amostras, precursores e carvões, foi feita para a determinação da quantidade de carbono, hidrogénio, nitrogénio, enxofre e oxigénio, CHNS-O, de forma direta. Estas quantificações foram realizadas num equipamento EuroEA 3000, da EuroVector, controlado pelo *software* Callidus™. Como padrões internos para cada determinação foi utilizada a sulfanilamida, para as quantificações CHNS e a ciclohexanona-2,4-dinitro fenil hidrazona, para as quantificações de O. As pesagens foram efetuadas numa microbalança M2P, da Sartorius, sendo que para as determinações de CHNS foram utilizadas cápsulas de estanho e para as determinações de O cápsulas de prata. Os gases utilizados para estas determinações foram hélio, pureza 99,996%, da Linde como gás de arrasto e oxigénio, pureza 99,995%, da Linde como gás de combustão. O set-up interno do equipamento, reator de combustão e coluna de separação de gases, varia conforme o tipo de análise, CHNS ou O.

1.6. Análise termogravimétrica

Os precursores foram caracterizados por análise termogravimétrica num equipamento STA6000 da Perkin Elmer com um fluxo de $20\text{cm}^3\text{min}^{-1}$ de hélio, com uma pureza de 99,996%, da Linde.

1.7. Determinação do teor em cinzas

A determinação do teor em cinzas dos precursores e carvões ativados foi realizada numa mufla Termolab, tipo MLM com um controlador de temperatura Eurotherm 2408 e uma temperatura máxima de aquecimento de 1473,15K. Todas as determinações foram efetuadas em cadinhos de porcelana.

1.8. Determinação do ponto de carga zero

Para a determinação do ponto de carga zero das amostras selecionadas foi utilizado um banho termostatzado Grant OLS 200 com agitação orbital e um medidor de pH modelo Multimeter MM 41 equipado com um elétrodo de vidro combinado Crison 5029, ambos da Crison. Foi utilizado nitrato de sódio, NaNO_3 , p.a. fornecido pela ChemLab, para preparar a solução de teste.

1.9. Difração de raios X

A caracterização por difração de raios X foi realizada num difratómetro AXS D8 Advance, da marca Bruker, com uma fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ com um comprimento de onda 0,150619nm, controlado pelo *software* DIFFRAC^{plus}.

1.10. Espectroscopia de infravermelho

Os espectros de infravermelho de cada amostra em estudo foram determinados num Spectrum Two FT-IR Spectrophotometer da Perkin Elmer utilizando o método de solução sólida em discos de brometo de potássio, KBr, pureza > 99%, para espectroscopia, da Acros Organics.

1.11. Picnometria de hélio

A densidade de hélio das amostras foi determinada num equipamento AccuPyc 1330 Helium Processor da Micromeritics, usando hélio, de pureza 99,996%, da Linde.

2. Procedimentos experimentais

2.1. Preparação dos precursores

Tendo em conta a utilização prevista dos adsorventes em sistemas de filtros, e para minimizar ao máximo as possíveis perdas de material, durante as experiências de adsorção, em particular no modo dinâmico, foi determinado que a forma mais eficiente para estes novos precursores seria a de monólitos cilíndricos de compósito, MDF ou PB, com um diâmetro aproximado de 40mm.

De maneira a maximizar a área disponível na peça foi estabelecida uma modelação em computador, ilustrada na figura 10, com duas configurações possíveis, tendo em conta a necessidade de manter ao máximo as capacidades mecânicas dos precursores.

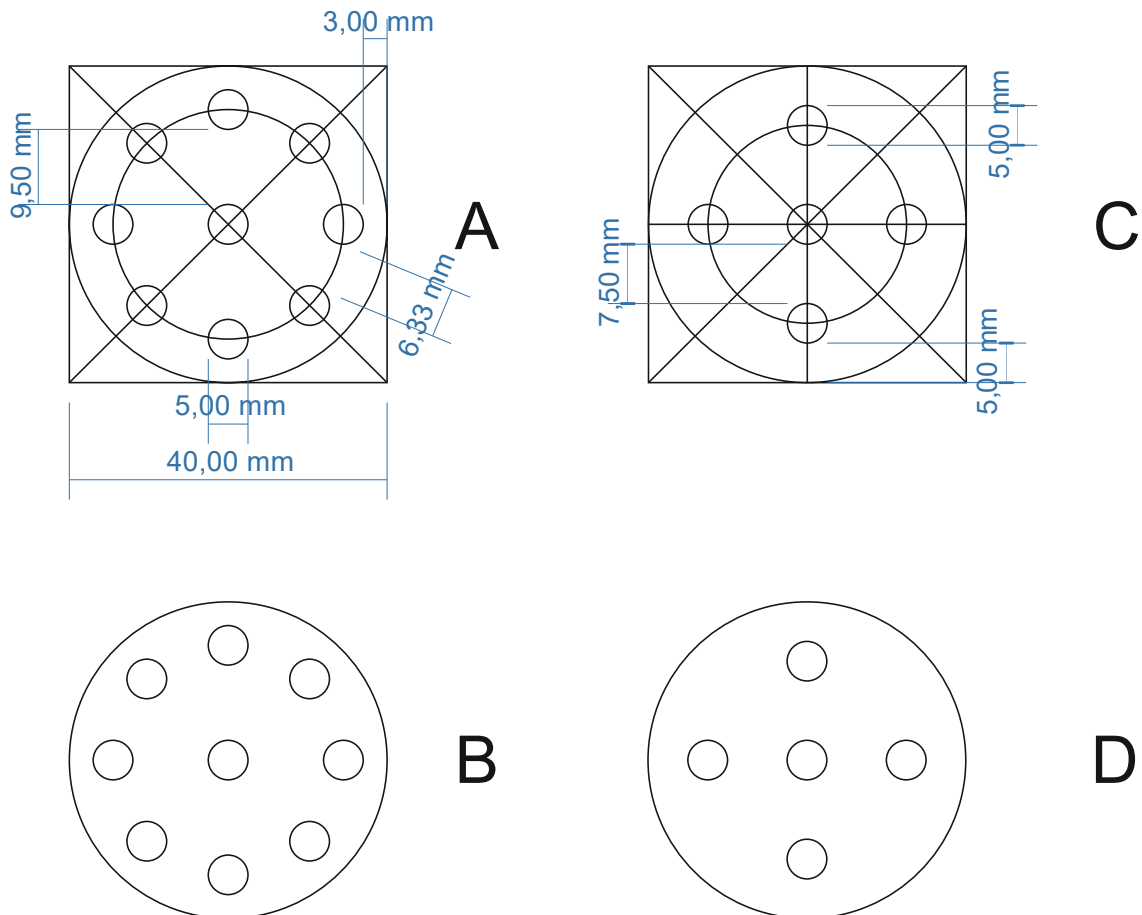


Figura 10 - Estudo esquemático do dimensionamento dos precursores

2.2. Produção dos Carvões

Foram produzidos carvões ativados fisicamente na forma de monólito, utilizando dióxido de carbono como agente ativante.

As diferentes amostras foram colocadas na zona central do forno tubular, numa barquinha de aço inoxidável, resistente a temperaturas elevadas e especialmente manufaturada para se adaptar ao contorno do forno e do monólito a carbonizar e ou ativar.

2.2.1. Ativação física

Para garantir uma reprodutibilidade dos resultados e ainda uma lenta evaporação da água residual contida nas peças foi delineado um esquema de produção, na figura 11.

De acordo com a literatura [13, 14, 20-25] e com os testes exploratórios desenvolvidos numa fase inicial, foi determinada a temperatura de 1073,15K como a mais interessante para o desenvolvimento do estudo subsequente de produção de carvões ativados.

Para analisar e determinar o rendimento do processo de carbonização para cada um dos compósitos, foram produzidas amostras de acordo com as etapas a verde na figura 11, sempre numa atmosfera inerte. O rendimento da carbonização é dado pela equação 1.

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

O esquema é composto por uma primeira etapa de aquecimento lento seguida de um patamar de estabilização da amostra a 373,15K, ligeiramente acima da temperatura de ebulição da água, para permitir a secagem lenta e uniforme da amostra, evitando assim o aparecimento de fissuras ou fraturas no monólito, associadas à libertação rápida de água do seu interior [13, 14]. A segunda rampa de aquecimento eleva a temperatura da amostra até ao ponto definido para a carbonização do material, sempre em atmosfera inerte de nitrogénio, sendo que, passado o tempo de carbonização, o gás é trocado para um agente oxidante, dióxido de carbono, e mantido durante um tempo pré-determinado, definindo o tempo de ativação, (t.a.). No fim do período de ativação o gás é novamente trocado para nitrogénio, permitindo o arrefecimento da amostra até próximo da temperatura ambiente numa atmosfera inerte.

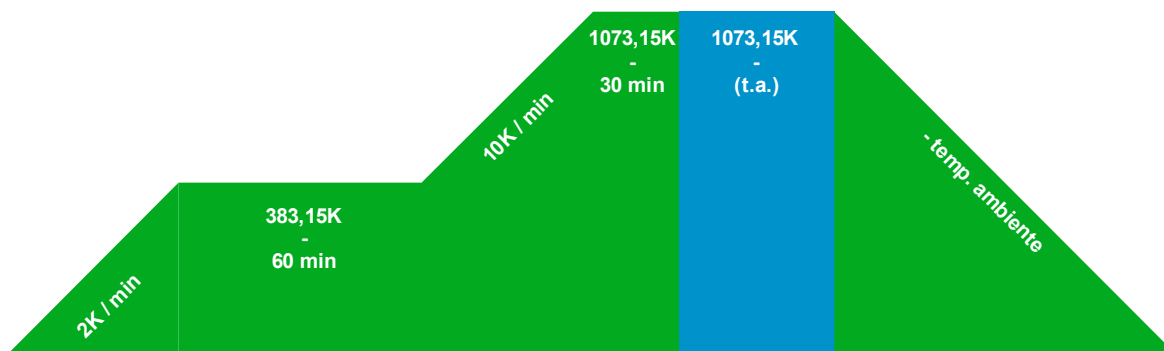


Figura 11 - Esquema de produção de carvões ativados

O fluxo de gases inerte e oxidante, nitrogénio e dióxido de carbono, respetivamente, foi controlado por um controlador de caudal mássico EL-Flow da Bronkhorst com controlo remoto via computador. A pressão de ambos os gases foi definida a 1bar.

O grau de queima de cada amostra adsorvente produzida é determinado de acordo com a equação 19.

$$G. Q. (\%) = \frac{(m_{precursor} \times \eta_{carbonização}) - m_{ativado}}{m_{precursor} \times \eta_{carbonização}} \times 100 \quad eq. 19$$

Para melhor identificar as amostras foi desenvolvido um código único que combina o tipo de precursor, a furação da amostra e ainda o grau de queima obtido, calculado de acordo com a equação 16, da seguinte forma:

PTNGQ, sendo **P** o precursor utilizado, MDF ou PB, **T** o tamanho dos buracos do monólito, **N** o número de buracos e por fim **GQ** o grau de queima correspondente à amostra.

2.3. Adsorção de nitrogénio a 77K

Os ensaios de adsorção de nitrogénio a 77K, nas amostras de carvões ativados produzidas, foram feitos em duas fases distintas.

Na primeira fase, cerca de 0,100g de amostra foram desgaseificadas durante 5 horas a 573,15K, tendo a temperatura sido alcançada a uma taxa de aquecimento de 2Kmin⁻¹, sob vácuo.

Posteriormente as amostras foram arrefecidas até à temperatura ambiente e mantidas em vácuo sob uma pressão na ordem dos 0,002mbar até ao início da adsorção de nitrogénio a 77K.

Foi determinada a massa para todas as amostras, antes e depois da desgaseificação, por forma a aferir com maior certeza a real massa de adsorvente a caracterizar.

2.4. Adsorção a partir de Fase Líquida

A determinação dos espectros de UV-Vis para cada composto foi realizada com células de quartzo, tendo sido efetuados varrimentos entre os 200 e 700nm, no modo de absorvância, após a obtenção da linha de base para cada situação, tendo o cuidado de ajustar o pH das diferentes soluções ao respetivo pH do meio dos meios de adsorção em estudo.

2.4.1. Em modo estático

2.4.1.1. Cinética de adsorção

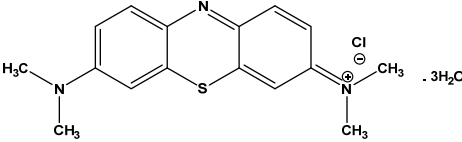
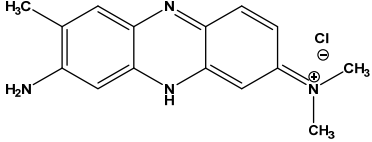
Por forma a determinar a velocidade da adsorção dos diferentes compostos em estudo, nos materiais adsorventes produzidos, cerca de 0,20g de adsorvente foram colocadas num balão de *Erlenmeyer* com uma solução do composto em estudo com uma concentração definida e mantidas em agitação termostática durante 24h. O processo de adsorção foi seguido com especial atenção nas primeiras horas.

2.4.1.2. Isotérmicas de adsorção

Recorrendo ao traçado dos espetros de absorção de cada um dos compostos e uma consulta à das fichas técnicas fornecidas pelo fabricante, foi determinado o máximo de absorvância ao qual será feita toda a quantificação. Para o azul-de-metileno, em meio neutro, o máximo é de 668nm e para o vermelho neutro, em meio ácido, 527nm.

Na tabela 3 estão indicadas algumas propriedades físico-químicas de ambos os corantes, bem como a sua estrutura química [64].

Tabela 3 - Resumo das propriedades físico-químicas dos corantes estudados

Composto (nome genérico)	Azul-de-metileno	Vermelho neutro
Estrutura química		
Fórmula molecular	$C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$	$C_{15}H_{17}ClN_4$
Massa molecular ($g \cdot mol^{-1}$)	373,90	288,78
pKa	3,8	6,8

Para as isotérmicas de adsorção de corantes foram colocadas 0,20g de adsorvente com 20mL de solução do adsorvente com concentrações entre 10^{-5} e $10^{-3}M$, e com o pH do meio controlado, numa agitação permanente a uma temperatura constante de 298,15K, durante 24h.

Após o período de equilíbrio, o sobrenadante de cada um dos balões de *Erlenmeyer* foi cuidadosamente retirado para *ependorfs* e centrifugado a 3000rpm para garantir a eliminação de interferência resultante da presença de partículas de adsorvente na leitura da absorvância da solução.

Foi lida a absorvância para os sobrenadantes centrifugados, sendo os mesmos diluídos sempre que o valor da absorvância fosse superior ao valor da zona de calibração.

As curvas de calibração para cada um dos compostos em estudo foram realizadas com soluções nas gamas de valores entre 10^{-6} e $10^{-5}M$ e 10^{-5} e $10^{-4}M$ para o azul-de-metileno e vermelho neutro, respetivamente. As soluções de vermelho neutro foram ajustadas para um pH próximo de 2, enquanto as de azul-de-metileno mantiveram o pH da água utilizada para a preparação, cerca de 6.

2.4.2. Em modo dinâmico

A determinação das cinéticas de adsorção de corantes em modo dinâmico foi feita de forma a mimetizar um sistema fechado de recirculação em que a solução com o adsorvivo é recirculada durante um determinado intervalo de tempo pelo adsorvente, como ilustra a montagem experimental da figura 12.

Para as experiências desenvolvidas, e após alguns testes de equilíbrio, foi determinado como tempo ideal de adsorção 5 horas. Assim, e de acordo com a montagem ilustrada na figura 10, 200mL de uma solução aquosa do adsorvivo, com uma concentração conhecida, são recirculados pelo adsorvente que se encontra numa cápsula de plástico, que funciona como filtro. A absorvância da solução é medida, *on-line*, a cada cinco minutos, permitindo acompanhar, em tempo real, a evolução do processo de adsorção.

A solução aquosa do adsorvivo em estudo é ajustada para um pH \approx 2, e as leituras de absorvância são feitas no valor de comprimento de onda que apresenta o máximo de absorvância no espectro UV-Vis para cada uma das substâncias.



Figura 12 - Montagem experimental para os estudos em modo dinâmico

2.5. Análise elementar

Para cada amostra a analisar são pesados 3 cartuchos com cerca de 1,5 a 3mg de carvão. Os cartuchos utilizados variam conforme o tipo de determinação, estanho para a quantificação de CHNS, e prata para a quantificação de O.

De modo a garantir a reprodutibilidade e fiabilidade dos resultados obtidos as análises são feitas de acordo como esquema apresentado na tabela 4, que ilustra o preenchimento de uma tómbola do amostrador automático.

Os resultados obtidos para cada amostra, são tratados informaticamente pelo *software* do aparelho. Numa primeira fase é confirmado o cromatograma do padrão utilizado para cada determinação, para garantir que o aparelho se encontra a trabalhar sem problemas.

Tabela 4 - Esquema de trabalho para a análise elementar

Posição na tómbola	Análise
0	<i>By-pass</i> (posição vazia)
1	<i>By-pass</i> (posição vazia)
2	Branco (cápsula vazia)
3	<i>By-pass</i> (posição vazia)
4	Padrão
5	<i>By-pass</i> (posição vazia)
6	Amostra A rep_1
7	Amostra A rep_2
8	Amostra A rep_3
9	<i>By-pass</i> (posição vazia)
10	Amostra B rep_1
...	...
39	<i>By-pass</i> (posição vazia)

2.6. Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi realizada nos precursores MDF e PB, colocando cerca de 50mg de amostra num cadinho de porcelana, previamente seco e condicionado no forno do equipamento, e submetido a um programa de aquecimento entre 308,15 e 1173,15K, com um patamar a 383,15K, sob atmosfera inerte de nitrogénio.

2.7. Determinação do teor em cinzas

A determinação do teor em cinzas foi feita através da combustão ao ar de cerca de 100 a 250mg de amostra, com um aquecimento a uma taxa de 5Kmin^{-1} desde a temperatura ambiente até ao máximo de 1073,15K, onde as amostras permaneceram durante 60 minutos. Após o arrefecimento até temperaturas na ordem dos 523,15K os cadinhos foram retirados da mufla e colocados num excicador para garantir um arrefecimento até à temperatura ambiente num local isento de humidade. A combustão foi realizada em cadinhos de porcelana previamente calcinados e tarados para garantir o mínimo de interferências externas na determinação.

Este procedimento foi adaptado da norma internacional ASTM D2866-11 [65].

2.8. Determinação do ponto de carga zero

A determinação do ponto de carga zero foi realizada adaptando o método proposto por Noh e Schwarz [55]. Este método consiste em colocar cerca de 250mg de amostra em contacto com 3,5mL de uma solução de NaNO_3 a 0,1M, durante 48 horas num banho termostático a 298,15K, com agitação orbital.

Após o equilíbrio as amostras foram centrifugadas e decantadas, sendo medido o valor do pH do sobrenadante.

2.9. Difração de raios X

As amostras submetidas à difração de raios X foram numa primeira fase moídas num almofariz de ágata de maneira a serem convertidas num fino pó uniforme. De seguida foram cuidadosamente colocadas num porta-amostras de pequenas quantidades, garantindo em todas as determinações uma superfície completamente lisa, e analisadas entre 5 e 60° , 2θ , com um incremento de $0,02^\circ$ e uma exposição de 4s por incremento.

2.10. Espectroscopia de infravermelho

Para o correto uso desta técnica e para obter resultados reprodutíveis todas as amostras analisadas por FTIR foram reduzidas a um fino pó para que se obtivesse um material o mais homogêneo possível.

Os carvões ativados, os carbonizados e precursores foram analisados pelo método de solução sólida, no qual é formada uma pastilha do analito dissolvido em KBr. Assim, cerca de 0,3mg de amostra são finamente misturados com 0,225g de KBr e é formada a pastilha com um pastilhador e uma prensa hidráulica. Para retirar todos os vestígios de água presentes na mistura, a pastilha é mantida numa estufa a 383,15K durante a noite anterior à análise.

Os espectros são traçados após 16 varrimentos entre 4000 e 450 cm^{-1} com uma resolução de 4 cm^{-1} .

2.11. Picnometria de hélio

A densidade das amostras e precursores foi determinada com a maior massa possível, tendo em conta o volume real das mesmas, sempre em duplicado, garantindo em todas as determinações que, tanto o cadinho como o equipamento, se encontravam completamente isentos de humidade.

Resultados e Discussão

1. Preparação e caracterização de carvões ativados

1.1. Análise termogravimétrica dos precursores

A análise termogravimétrica é uma ferramenta essencial para o início de um estudo relacionado com a produção de carvões ativados produzidos a partir de precursores lenhocelulósicos. Com os dados recolhidos a partir dos ensaios realizados aos diferentes precursores é possível determinar quais as temperaturas ideais para as etapas de carbonização e ativação física ou química dos adsorventes.

A partir do gráfico da figura 13, é fácil verificar que ambos os precursores apresentam comportamentos semelhantes quando submetidos a um tratamento térmico. Numa primeira fase, perto dos 400K é visível uma primeira zona que pode ser associada à perda de água por parte dos materiais, estabilizando até cerca dos 500K. A segunda zona de perda de massa é mais acentuada e prolonga-se entre os 500 e 650K, seguida de uma zona com um declive mais suave que se prolonga até ao consumo quase completo do precursor, perto dos 1200K.

Analisados estes perfis termogravimétricos definiu-se a zona entre os 650 e os 1100K como a gama de temperaturas a testar na produção de carvões, em linha com os resultados publicados em estudos similares [19; 66].

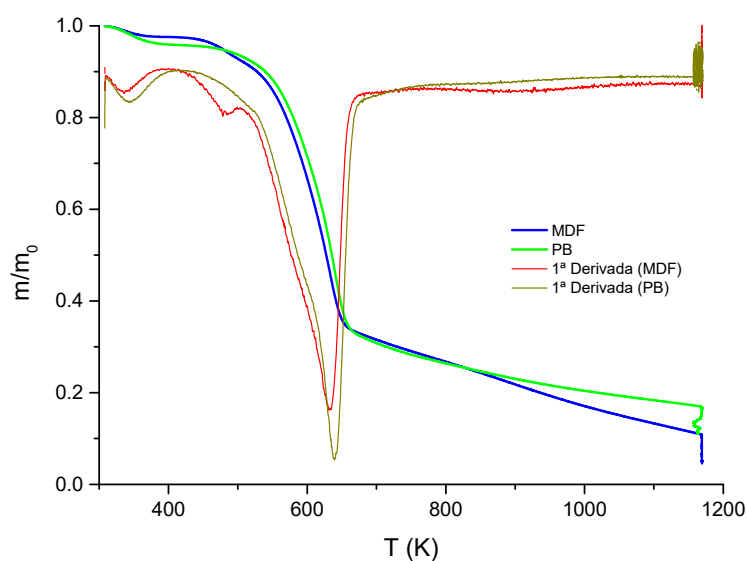


Figura 13 - Perfil de TGA dos precursores com a respetiva 1ª derivada

1.2. Produção de carvões

Numa primeira fase do estudo de produção de carvões foram testadas algumas condições de temperatura, em especial a necessidade de incluir no programa de aquecimento um patamar de estabilização das amostras a uma temperatura ligeiramente superior à temperatura de ebulição da água.

Os testes realizados com e sem o referido patamar confirmam as conclusões mencionados por Nagle et. al. [13, 14], quando refere o aparecimento de fissuras nos materiais, relacionadas com a saída abrupta de água do interior das peças, para o caso do MDF. Este tipo de defeitos resulta em falhas estruturais nas peças obtidas, tal como se pode verificar na figura 14. A partir dos ensaios realizados foram definidas as condições ideais para este patamar, 60 minutos a 383,15K, com uma taxa de aquecimento de 2Kmin^{-1} , da temperatura ambiente até ao patamar, como se ilustra na figura 11.



Figura 14 - Exemplo de uma peça de MDF com defeitos estruturais

No desenvolvimento desta dissertação, apenas as amostras produzidas a partir de peças com 9 furos vão ser analisadas, uma vez que o elevado número de amostras, entre os dois tipos de peças, excede em muito o âmbito deste trabalho.

1.2.1. Ativação Física

A produção de carvões, utilizando o dióxido de carbono como agente ativante, foi o método mais desenvolvido, ao encontro do referido na literatura.

Para agilizar o processo de produção, tendo por base os resultados obtidos na análise termogravimétrica dos precursores, determinou-se que a temperatura de carbonização seria a mesma que a da ativação. Assim, em linha com alguns resultados exploratórios em que o rendimento obtido para a carbonização era bastante elevado, a temperaturas inferiores, na ordem dos 673,15 a 873,15K, indício de que o material, devido à sua elevada densidade e compactação, não era uniformemente carbonizado.

A tabela 5 apresenta todas as amostras produzidas utilizando CO₂ como agente ativante, tal como os respetivos carbonizados, indicando o tempo de ativação, o número de furos, o grau de queima e a sua denominação. As condições de produção de cada amostra apenas variam no que diz respeito ao tempo de ativação, sendo os restantes fatores constantes para todas, tal como se pode ver ilustrado na figura 11 do capítulo anterior.

Tabela 5 - Resumo das amostras produzidas

Precursor	Tempo de ativação (horas)	Rendimento de carbonização % (mm ⁻¹)	Grau de queima % (mm ⁻¹)	Denominação da amostra
MDF (Medium Density Fibreboard)	0	24,0	-	MDF59CARB
	3	-	11,1	MDF5911
	6	-	23,3	MDF5923
	9	-	33,6	MDF5933
	15	-	52,3	MDF5952
	21	-	53,9	MDF5953
	29	-	87,4	MDF5987
PB (Particleboard)	0	23,5	-	PB59CARB
	3	-	15,1	PB5915
	6	-	21,7	PB5921
	9	-	36,5	PB5936
	15	-	60,3	PB5960
	21	-	86,7	PB5982

A análise da tabela 5, em conjunto com a figura 13 em que se representa graficamente a evolução do grau de queima em função do tempo de ativação, para cada

tipo de precursor, evidencia duas realidades bastante distintas. No caso das amostras produzidas a partir de PB, a análise é bastante simples, sendo que a tendência, quase linear, é de um aumento do grau de queima com o prolongar do tempo de ativação. Para as amostras de MDF esta tendência sofre uma alteração, dando origem a um intervalo de tempo em que o grau de queima parece não sofrer qualquer alteração. Esta perturbação pode eventualmente ser explicada com a elevada densidade e compactação do precursor. Quando comparamos MDF e PB, podemos facilmente diferenciar ambos, macroscopicamente, pelas suas diferenças em termos do tamanho das partículas utilizadas, bem como o grau de compactação das mesmas.

Esta mesma explicação pode ser a razão para as diferenças entre ambos os materiais, quando olhamos apenas para o tempo necessário para atingir um determinado grau de queima. No caso das amostras de PB o grau de queima máximo, de 86,7%, é atingido quando as amostras de MDF apresentam graus de queima na ordem dos 50%.

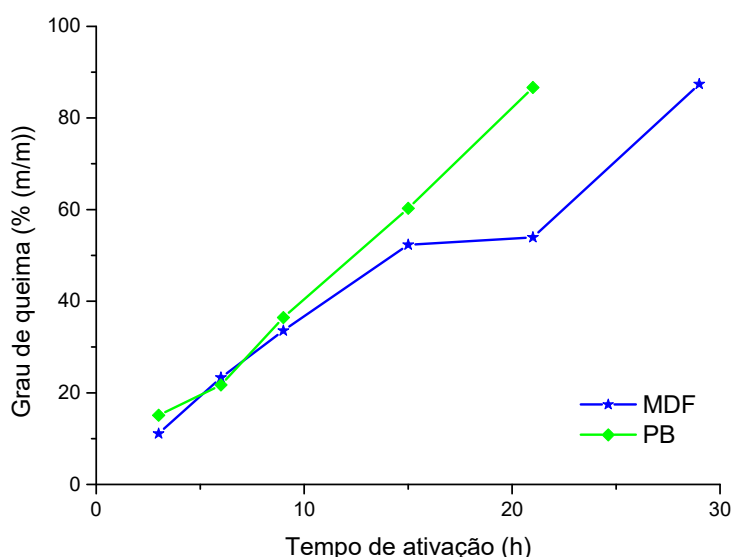


Figura 15 - Evolução do grau de queima em função do tempo de ativação

1.3. Análise Elementar e Teor em Cinzas

Os resultados obtidos a partir da análise elementar e da determinação do teor em cinzas de todas as amostras produzidas, bem como de ambos os precursores, encontram-se resumidos na tabela 6.

A primeira grande evidência tem que ver com o facto de o processo de carbonização originar um aumento considerável do teor em carbono e uma redução bastante acentuada dos demais heteroátomos, observando a composição dos precursores com os respetivos carbonizados.

Comparando os carbonizados com os ativados respetivos a primeira conclusão obtida tem que ver com o decréscimo do teor de carbono à medida que o grau de queima aumenta. Para graus de queima mais elevados este teor tende para o equilíbrio. Esta tendência é verificada para ambos os tipos de amostras.

No caso da quantidade de oxigénio podemos verificar um aumento do teor deste heteroátomo com a evolução da ativação ao longo do tempo.

Relativamente aos teores de hidrogénio, a variação ao longo do processo de ativação é quase nula. A única alteração digna de nota é o decréscimo acentuado deste valor quando se dá o processo de carbonização.

Analisando agora a evolução do teor de nitrogénio podemos verificar uma ligeira diminuição com o processo de carbonização dos precursores, sendo que o processo de ativação provoca alterações muito ténues. Estes valores podem ser um bom indicador em casos nos quais o teor em nitrogénio nos adsorventes seja decisivo num processo de adsorção.

Em todas as análises efetuadas não foi detetada a presença de enxofre, em qualquer das amostras, pelo que, é possível afirmar, a sua inexistência.

Olhando para a última coluna da tabela 6 podemos observar a evolução da presença de matéria de origem maioritariamente inorgânica nas diferentes amostras. Conclui-se que, esta aumenta com a evolução do processo de ativação. Para os adsorventes produzidos a partir de MDF a variação é bastante ligeira, enquanto para as amostras produzidas a partir de PB a variação é mais notória.

A diferença, normalmente por defeito, entre o somatório para os elementos doseados apresentado para cada uma das amostras e um valor previsível de percentagem total, de 100%, entre outras causas, pode ser explicada pela presença de outros compostos voláteis não quantificados por análise elementar.

Tabela 6 - Resultados da análise elementar das amostras de CAs

Amostra	N (%)	C (%)	H (%)	O (%)	Cinzas (%)	Total (%)
MDF Precursor	4,4	45,5	6,1	31,6	0,4	88,0
MDF59CARB	3,2	87,1	0,6	5,9	1,0	97,8
MDF5911	3,7	82,2	0,8	9,6	1,0	97,3
MDF5923	3,2	75,6	0,8	10,1	1,1	90,8
MDF5933	3,5	71,6	0,9	9,7	1,3	87,0
MDF5952	4,4	77,4	1,8	15,8	2,3	100*
MDF5953	3,8	69,2	2,0	12,5	2,0	89,5
MDF5987	3,2	65,0	1,2	16,0	^a	85,4
PB Precursor	2,2	45,2	6,1	32,0	0,7	86,2
PB59CARB	1,9	84,9	0,8	5,4	2,6	95,6
PB5915	2,4	77,4	1,0	10,5	3,3	94,6
PB5921	2,3	77,9	0,7	9,5	3,4	93,8
PB5936	2,5	72,6	0,9	8,2	2,5	86,7
PB5960	2,5	66,7	1,7	11,0	4,1	86,0
PB5982	2,5	67,9	1,4	15,3	^a	87,1

^a Não determinado devido a quantidades muito baixas de amostra.

* Valor acima do total devido ao erro associado à técnica

1.4. Ponto de carga zero

Perante os resultados apresentados na tabela 7 podemos constatar o carácter básico das amostras produzidas, com valores ligeiramente abaixo de 10 para os carbonizados e acima para as amostras ativadas.

Olhando em pormenor para a evolução deste parâmetro com o grau de queima, podemos afirmar que, a ativação dos materiais tem um efeito direto na alcalinidade da superfície dos adsorventes, aumentando-a.

Tabela 7 - Valores de pcz das amostras selecionadas

Amostra	pcz	Amostra	pcz
MDF59CARB	9,61	PB59CARB	9,96
MDF5923	10,22	PB5921	10,48
MDF5952	10,63	PB5960	10,39

1.5. Espectroscopia de infravermelho

Para completar a caracterização da química superficial das amostras produzidas e relaciona-las com os respetivos precursores a técnica mais poderosa é sem dúvida a espectroscopia de infravermelho, sempre em conjugação com as restantes técnicas.

Na figura 16 está representado o espectro de FTIR para ambos os precursores. Uma análise rápida indica a elevada semelhança entre o MDF e o PB, mostrando que ambos os espectros são típicos para materiais lenhocelulósicos. É possível observar em ambos os espectros, a presença de grupos hidroxilo, álcool e fenol, ácidos carboxílicos e grupos azotados.

As bandas atribuídas à estrutura aromática e alifática característica dos materiais lenhocelulósicos podem ser observadas a 2920, 1659, 1511 e 1453 cm^{-1} , devido ao alongamento assimétrico da ligação C-H, C=C, anel aromático e flexão da ligação C-H, respetivamente. A presença de grupos álcool e fenol é dada pela banda larga a 3345 cm^{-1} que pode ser atribuída ao alongamento da ligação -OH, que é confirmada pelas bandas a 1059 e 1035 cm^{-1} devidas ao alongamento da ligação C-O e ainda a deformação da ligação -OH a 1374 cm^{-1} .

A presença de ácidos carboxílicos é identificada com a banda a 1735 cm^{-1} correspondente ao alongamento da ligação C=O, em conjunto com a deformação da ligação -OH a 1426 cm^{-1} e o alongamento da ligação C-O a 1265 cm^{-1} .

Os grupos azotados presentes nos precursores têm origem nas resinas de ureia-formaldeído utilizadas como agentes de colagem nos compósitos em estudo. A banda a 1605 cm^{-1} pode ser atribuída ao alongamento da ligação -NH₂ dos grupos amina, enquanto o alongamento assimétrico e simétrico das ligações N-C-N é responsável pelas bandas a 1336 e 1160 cm^{-1} , respetivamente.

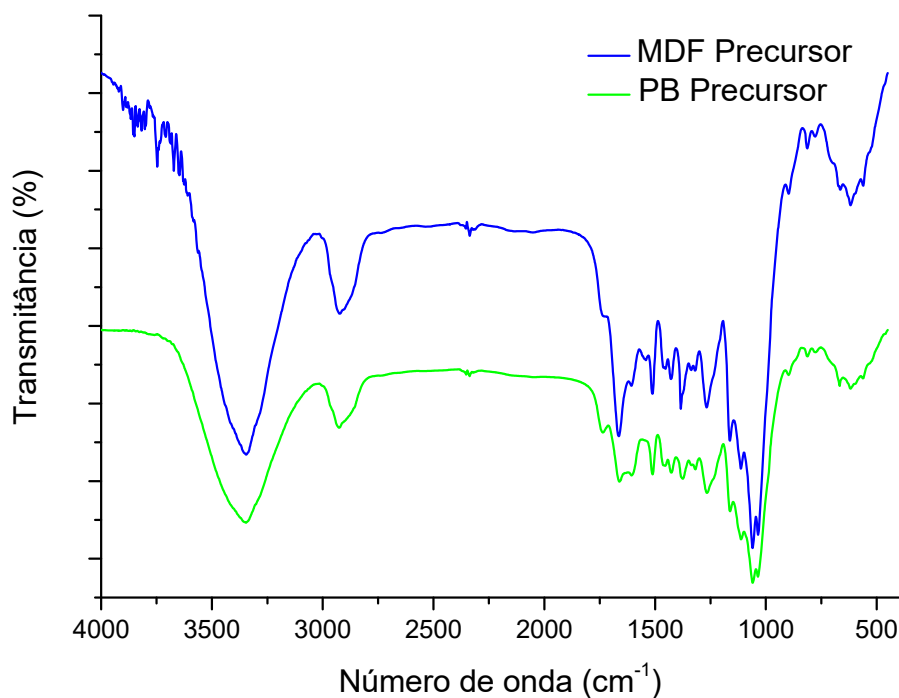


Figura 16 - Espectros FTIR para os precursores MDF e PB

Pela figura 17 podemos observar que as amostras produzidas apresentam uma química superficial bastante semelhante, em linha com os resultados obtidos por análise elementar e pcz. Para este trabalho, e por simplicidade, apresentam-se apenas discutidas duas amostras para cada um dos precursores-

As amostras carbonizadas produzidas a partir de MDF e PB apresentam espectros bastante semelhantes, com apenas ligeiras variações de intensidades de algumas bandas. Por este motivo e ainda pelo facto de não apresentarem características texturais de grande interesse os seus espectros não são apresentados neste trabalho.

Se compararmos os espectros dos precursores com os dos CAs as bandas atribuídas aos ácidos carboxílicos desapareceram e a banda a 1605cm⁻¹ muda para 1540cm⁻¹, provavelmente devido a um rearranjo dos grupos funcionais na superfície com a ativação, em linha com o valor de pcz básico dos adsorventes produzidos.

As bandas presentes nos espectros dos CAs podem ser atribuídas à presença de grupos hidroxilo, álcool e fenol, nomeadamente a banda larga entre 3423 e 3443cm⁻¹ relacionada com o alongamento da ligação -OH, as bandas entre 1152 e 1161cm⁻¹ e entre 1062 e 1071cm⁻¹ devidas ao alongamento da ligação -CO e ainda a banda entre 1394 e 1399cm⁻¹ originada pela deformação da ligação-OH.

A estrutura aromática dos adsorventes origina diversas bandas devido aos modos vibracionais da estrutura aromática condensada, nomeadamente as bandas a 2923 e 2853 cm^{-1} , resultado do alongamento antissimétrico e simétrico da ligação -CH, respetivamente, e ainda as bandas a 1918, 1540 e 1509 cm^{-1} , devidas ao alongamento da ligação C=C.

O processo de ativação levou à formação de novos grupos funcionais na superfície, tais como grupos aminas, com a banda de alongamento das ligações -NH a 2326 cm^{-1} e C-N a 1328 cm^{-1} e grupos pirona com a banda de alongamento da ligação C=O a 1490 cm^{-1} .

Os espectros das amostras de CAs têm ainda bandas associadas ao grupo carboxilo, C=O, a 1870 e 1328 cm^{-1} .

Em amostras com graus de queima superior a 50% é possível detetar a presença de quinonas com o alongamento da ligação C=O a 1739 cm^{-1} .

A análise dos espectros de infravermelho foi baseada em resultados anteriormente publicados [34, 40-49], com o auxílio do *software* de análise de espectros KnowItAll[®] da Bio-Rad Laboratories.

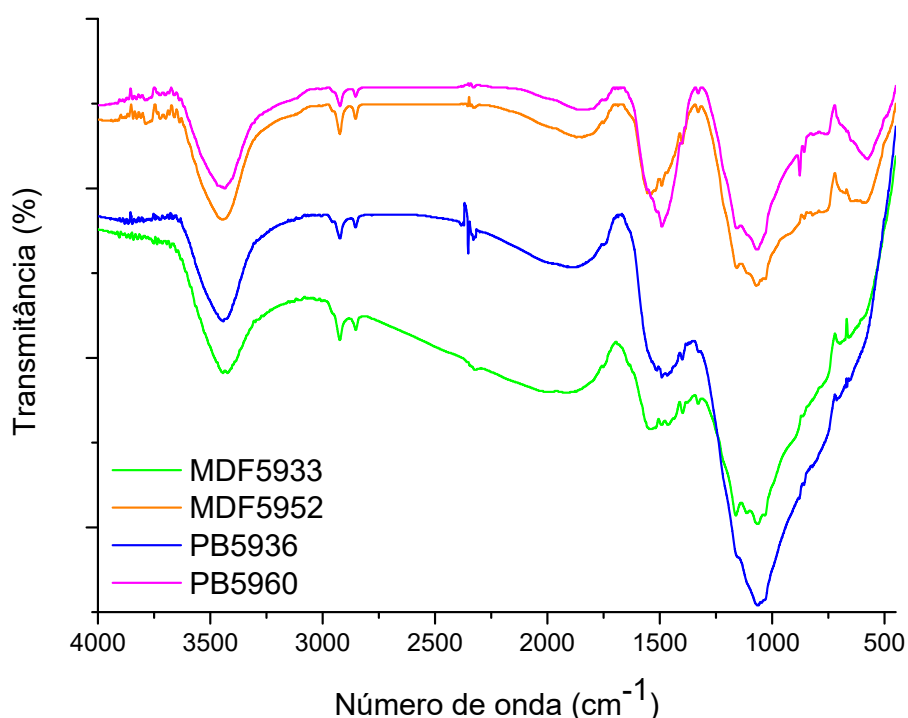


Figura 17 - Espectros de FTIR para amostras selecionadas de carvões ativados

1.6. Caracterização textural

1.6.1. Adsorção de nitrogénio a 77K

As amostras de adsorventes produzidas, tal como os respetivos carbonizados foram caracterizados por adsorção de nitrogénio a 77K. Na totalidade das amostras ativadas é possível verificar que as isotérmicas resultantes são do tipo I, de acordo com a classificação da IUPAC [26-28], em linha com os resultados espectáveis para carvões ativados fisicamente a partir de precursores lenhocelulósicos.

Os carbonizados, de cada um dos precursores, foram também caracterizados com o recurso a esta técnica, sendo que os resultados indicam a inexistência de porosidade disponível ou acessível, pelo que não se apresentam as isotérmicas para estas amostras.

As figuras 18 e 19 apresentam as isotérmicas de adsorção e desadsorção para as amostras ativadas produzidas. Através da observação dos gráficos facilmente se verifica, no caso das amostras produzidas a partir de PB, um aumento da quantidade adsorvida de nitrogénio com o aumento do grau de queima, e conseqüentemente, do desenvolvimento da estrutura porosa. No caso das amostras produzidas a partir de MDF esta tendência verifica-se para amostras com tempos de ativação até 21 horas. A amostra MDF5987, ativada por um período mais longo, 29 horas, sofre uma diminuição acentuada da capacidade adsorptiva, ao invés do que seria expectável. Este fenómeno pode ser devido ao colapso da estrutura interna do monólito, dando origem a bloqueios na estrutura porosa. Um outro facto interessante tem que ver com o aumento significativo da quantidade de nitrogénio adsorvida para duas amostras com um grau de queima bastante semelhante, MDF5952 e MDF5953. Estas amostras foram ativadas a 15 e 21 horas, respetivamente. Uma explicação possível para este fenómeno poderá ser o desenvolvimento, no interior do monólito, de novos poros, ou ainda o desimpedimento de alguns até então obstruídos, não resultando em perdas significativas de massa.

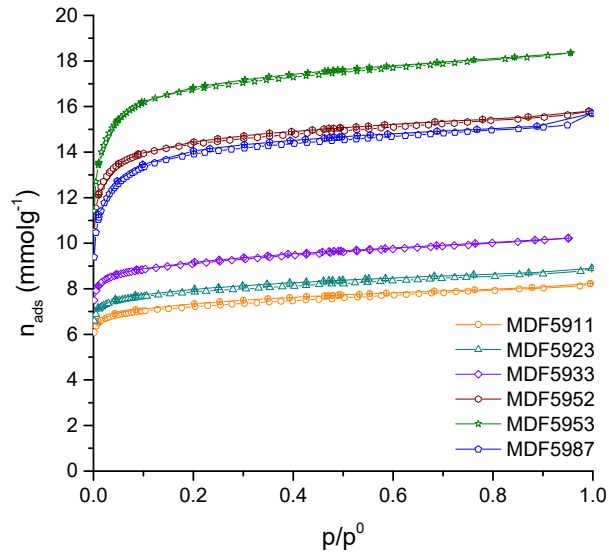


Figura 18 - Isotérmicas de adsorção de nitrogênio a 77K das amostras produzidas a partir de MDF

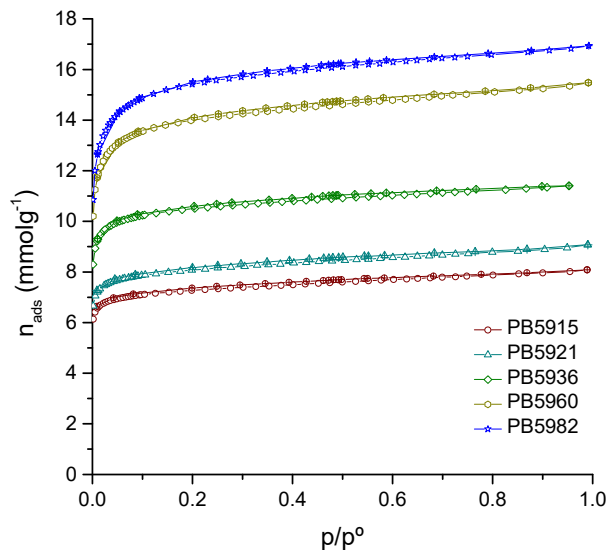


Figura 19 - Isotérmicas de adsorção de nitrogênio a 77K das amostras produzidas a partir de PB

A tabela 8 resume a informação obtida a partir da aplicação dos métodos BET, α_s e DR, explorados na introdução, às isotérmicas obtidas para cada uma das amostras de carvões ativados produzidos.

O parâmetro L_0 , largura média do poro foi determinado a partir da aplicação de uma expressão proposta por Stoeckli et al. 1990 [67], aplicada a partir do método DR.

$$L_0 = \frac{10,8}{(E_0 - 11,4)}, (nm) \quad eq.20$$

Tabela 8 - Resumo da caracterização textural por adsorção de nitrogénio a 77K

Amostra	Grau de Queima (%)	BET, A_{BET} (m^2g^{-1})	α_s			DR	
			A_{ext} (m^2g^{-1})	V_s (cm^3g^{-1})	V_0 (cm^3g^{-1})	E_0 ($kJmol^{-1}$)	L_0 (nm)
MDF59CARB	0	-	-	-	-	-	-
MDF5911	11	639	12,03	0,26	0,25	29,5	0,60
MDF5923	23	696	13,58	0,29	0,27	29,0	0,61
MDF5933	33	804	14,28	0,33	0,31	27,7	0,66
MDF5952	52	1104	16,23	0,52	0,50	21,0	1,13
MDF5953	53	1293	19,72	0,61	0,59	18,65	1,49
MDF5987	87	1072	14,83	0,51	0,48	18,8	1,47
PB59CARB	0	-	-	-	-	-	-
PB5915	15	649	8,28	0,27	0,25	29,0	0,61
PB5921	21	718	12,29	0,29	0,28	27,6	0,67
PB5936	36	926	11,81	0,38	0,36	24,9	0,80
PB5960	60	1211	15,73	0,58	0,49	20,8	1,15
PB5982	82	1349	15,71	0,56	0,54	19,5	1,33

Ao analisarmos os resultados da aplicação dos diferentes métodos podemos confirmar algumas das afirmações anteriores. É de todo evidente o aumento dos valores de todos os parâmetros ao longo da evolução da ativação com o aumento do grau de queima. Verifica-se também a diminuição destes valores para a amostra MDF5987, tal como explicado acima. Nota-se também, de entre as amostras preparadas a partir de PB que, no caso da amostra mais activada PB5982 surge já uma pequena redução do volume microporoso total. Algo semelhante ao verificado com a amostra MDF5987 pode estar a iniciar-se, embora a valores de grau de queima bastante superiores.

A ausência de ciclos de histerese nas isotérmicas apresentadas nas figuras 18 e 19, indica-nos que as amostras em questão são constituídas essencialmente por microporos primários, ou ultramicroporos. Este facto é confirmado quando analisamos as diferenças entre o volume microporoso total, V_s , e o volume dos microporos primários, V_0 . Embora esta não seja nula, esta diferença é bastante pequena, o que pode levar a concluir que a distribuição do tamanho de poros é bastante uniforme.

Olhando com algum cuidado para o parâmetro L_0 , podemos verificar que, embora estes materiais sejam essencialmente microporosos, de acordo com M. Thommes et al. 2015, as amostras podem ser divididas em duas categorias distintas. As amostras com graus de queima mais baixos, MDF5911, MDF5923, MDF5933, PB5915 e PB5921 como tendo uma estrutura porosa constituída maioritariamente por ultramicroporos, ou microporos primários e as restantes, excluindo os carbonizados, por terem também supermicroporos, ou microporos secundários.

As representações gráficas dos métodos BET, α_s e DR para cada uma das amostras encontram-se no apêndice deste trabalho, figuras A-9 a A-14.

1.6.2. Difração de raios X

A utilização da difração de raios X para a caracterização de carvões ativados é algo controversa e a sua utilidade e fiabilidade é discutida por alguns autores [11].

No entanto, para aumentar um pouco o conhecimento acerca da estrutura microestrutural as amostras de carvões ativados selecionadas, bem como os precursores, foram analisados por esta técnica. Os difratogramas de cada uma das amostras com os respetivos ajustes são apresentados no apêndice, figuras A-16 a A-21. Nas figuras 20 e 21 estão representados em conjunto, os difratogramas para todas as amostras de carvões ativados e respetivos precursores.

Os difratogramas dos precursores lenhocelulósicos são bastante distintos das amostras carbonizadas e ativadas. A matriz celulósica, principal componente das paredes celulares é visível em análises de DRX. Estas moléculas organizam-se em microfibrilas visíveis em duas regiões distintas, indicando a forma de celulose em questão, uma cristalina, (60 a 70%) e a outra amorfa (34 a 40%), delimitadas por uma matriz de hemicelulose e lenhina [68, 69], as quais são algo perceptíveis nos precursores MDF e PB.

No que diz respeito às amostras ativadas a semelhança é bastante grande quando observamos apenas os difratogramas. Uma análise mais cuidada é necessária para distinguir as diferenças e evolução das características microcristalinas com a ativação, aplicando as equações de Warren, a lei de Bragg e recorrendo ao *software* Origin Pro® 9.0 para tratar os difratogramas obtidos.

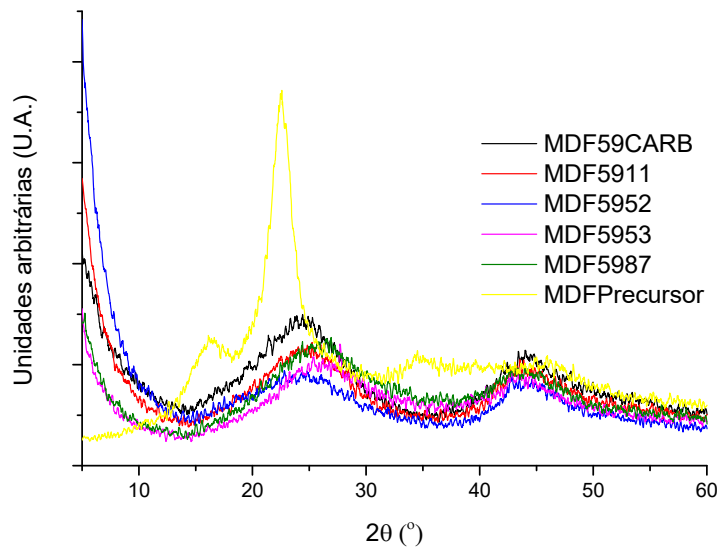


Figura 20 - Difratogramas de raios x das amostras produzidas a partir de MDF e respetivo precursor

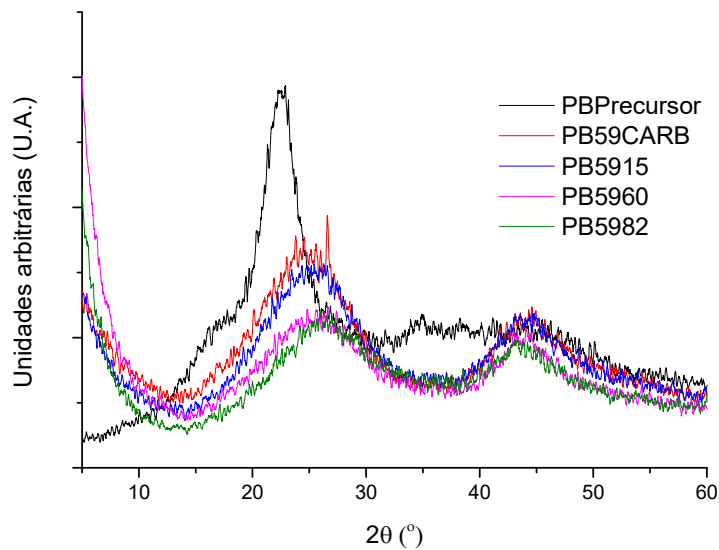


Figura 21 - Difratogramas de raios X das amostras produzidas a partir de PB e respetivo precursor

Os valores estimados para as microcristalites encontram-se na tabela 9, a partir da qual podemos concluir que o aumento do grau de queima resulta numa ligeira diminuição do espaçamento interplanar dado por d_{002} . Quando olhamos para os valores calculados para altura e largura das microcristalites, L_c e L_a , respetivamente, podemos confirmar que o desenvolvimento da estrutura porosa aumenta o valor destes parâmetros. Verificam-se algumas exceções a esta tendência, no caso das amostras com grau de queima mais elevados. A amostra MDF5987 apresenta um decréscimo muito acentuado para L_c e L_a ,

valores que parecem corroborar os resultados obtidos pela adsorção de nitrogénio a 77K, que sugerem um colapso da estrutura interna do adsorvente. Para o caso da amostra PB5982 apenas o parâmetro L_c tem um decréscimo.

Se compararmos os valores obtidos para as amostras de MDF com as de PB pode afirmar-se que os primeiros têm uma estrutura interna mais larga, resultado consistente com os obtidos na adsorção de nitrogénio a 77K.

Tabela 9 - Valores dos parâmetros estruturais calculados a partir dos resultados de DRX

Amostra	Grau de queima (%)	d_{002}	N_p	L_c	L_a
MDF59CARB	0	0,361	2,8	0,6	12,3
MDF5911	11	0,349	5,1	1,4	11,0
MDF5952	52	0,355	5,7	1,7	15,0
MDF5953	53	0,322	7,1	2,0	21,1
MDF5987	87	0,343	3,9	1,0	10,8
PB59CARB	0	0,353	3,3	0,8	10,4
PB5915	15	0,347	3,5	0,9	11,8
PB5960	60	0,337	6,1	1,7	15,5
PB5982	82	0,334	3,8	1,0	15,9

Verifica-se da análise da tabela 9, que as amostras MDF5952 e MDF5953 apresentam parâmetros estruturais bastante distintos, embora o grau de queima seja bastante próximo. Este fenómeno está em linha com os resultados apresentados no ponto 1.6.1. e na tabela 8, em que se verifica uma considerável diferença destas mesmas amostras, no que diz respeito à sua estrutura porosa.

Uma outra ferramenta bastante interessante desta técnica é a identificação de alguns heteroátomos com características cristalinas. No caso das amostras ativadas e dos precursores, não é possível isolar os picos do ruído de fundo da amostra, embora sejam notórios alguns picos de maior intensidade em alguns difratogramas, que podem ser explicados pela presença de algumas impurezas inorgânicas de carácter cristalino. Estas terão origem predominantemente em compostos presentes nos desperdícios lenhocelulósicos ou outros compostos utilizados no fabrico dos compósitos, envolvendo elementos típicos como cálcio, sódio, potássio e outros.

1.6.3. Picnometria de hélio

Na tabela 10 podemos encontrar os resultados da determinação da densidade de hélio das amostras produzidas, bem como dos respetivos precursores.

Porque o processo de carbonização e ativação corresponde essencialmente a uma densificação da matéria, é portanto expectável um aumento da densidade aparente das amostras em relação aos precursores, tal pode ser visível a partir da figura 22 em que se apresenta uma amostra de carvão ativado ao lado do seu respetivo precursor.

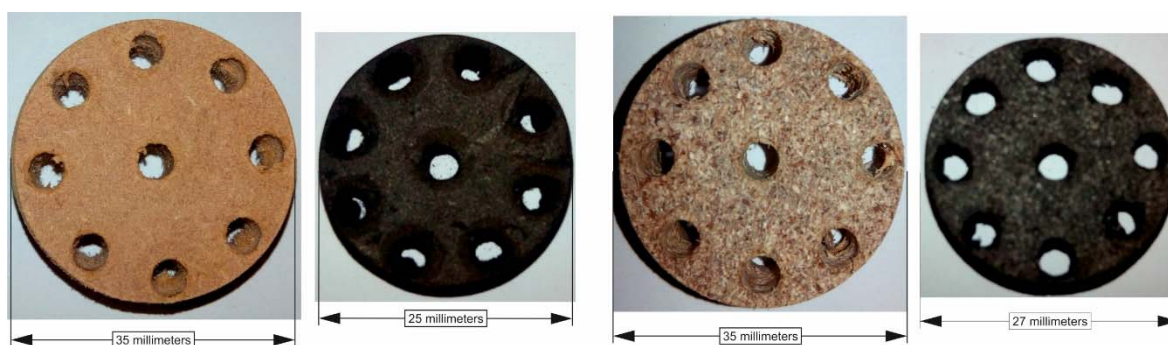


Figura 22 - Precursores e amostras de carvão ativado correspondentes

Analisando a coluna referente à densidade de hélio das amostras, podemos verificar que a esta aumenta com o aumento do grau de queima. De acordo com [11], este aumento da densidade está diretamente relacionado com a abertura de poros até então inacessíveis.

Webb e Orr, 1997 [54], sugerem a existência de um erro nas determinações de densidade de hélio em amostras com áreas específicas muito elevadas, como é o caso, por exemplo, de amostras de carvões ativados.

Os autores sugerem que este erro é devido ao volume angular entre a superfície da partícula sólida e o centro da molécula de hélio. Assim, é recomendada a aplicação de uma correção de acordo com a fórmula seguinte:

$$\Delta V = 0,97 \times 10^{-4} \cdot m \cdot S \quad eq. 21$$

onde

ΔV , é o excesso de volume, em cm^3 ;

m , a massa da amostra, em g;

S , a área específica da amostra, em m^2g^{-1} ;

0,97, o raio da molécula de hélio, em Å.

O volume corrigido da amostra é dado pela diferença entre o excesso do volume calculado pela equação acima e o volume determinado na análise. Assim a densidade corrigida é calculada dividindo a massa da amostra pelo volume corrigido.

A área específica da amostra é a área aparente determinada pela aplicação da equação BET, descrita acima, nas isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77K.

Analisando a tabela 10 podemos facilmente concluir que o processo de carbonização resulta num aumento considerável da densidade do material, como anteriormente referido. Ao longo do processo de ativação observam-se algumas variações de densidades que não seguem um padrão específico, em particular nas amostras produzidas a partir de MDF. Este fenómeno pode encontrar uma explicação na existência de poros obstruídos que originam um aumento da densidade.

Tabela 10 - Valores da densidade de hélio com a correção para sólidos porosos

Amostra	Grau de queima (%)	Densidade de hélio (gcm⁻³)	A_{BET} (m²g⁻¹)	Densidade Corrigida (BET) (gcm⁻³)
MDF Precursor	-	1,46	-	
MDF59CARB	0	1,72	-	
MDF5911	11	1,91	639	2,17
MDF5923	23	1,79	696	2,04
MDF5933	33	1,82	804	2,11
MDF5952	52	2,32	1104	3,09
MDF5953	53	2,02	1293	2,71
MDF5987	87	2,40	1072	3,19
PB Precursor	-	1,41	-	
PB59CARB	0	1,97	-	
PB5915	15	2,17	649	2,51
PB5921	21	2,54	718	3,17
PB5936	36	2,54	926	3,38
PB5960	60	2,40	1211	3,33
PB5982	82	2,22	1349	3,13

1.7. Adsorção a partir de fase líquida

Para os ensaios de adsorção a partir de fase líquida foram selecionadas apenas algumas amostras.

A tabela 11 resume as amostras utilizadas, bem como o tipo de modo em que foram utilizadas, estático ou dinâmico.

Tabela 11 - Carvões ativados vs tipo de adsorção (estático ou dinâmico)

Amostra	Modo Estático	Modo Dinâmico
MDF59CARB	X	
MDF5933	X	X
MDF5953	X	
PB59CARB	X	
PB5936	X	X
PB5960	X	

1.7.1. Curvas de calibração

Num primeiro passo, anterior à determinação das curvas de calibração para cada um dos adsorvivos em estudo, foi necessário determinar os comprimentos de onda característicos, pontos máximos de absorção no espectro UV-VIS.

Nas figuras 23 e 24 estão traçados os espectros de absorção, UV-Vis, para cada um dos corantes, em meios distintos, ácido, com um pH aproximadamente igual a 2, e neutro, com um pH aproximadamente igual a 6,5. O pH das soluções foi ajustado com uma solução de HCl.

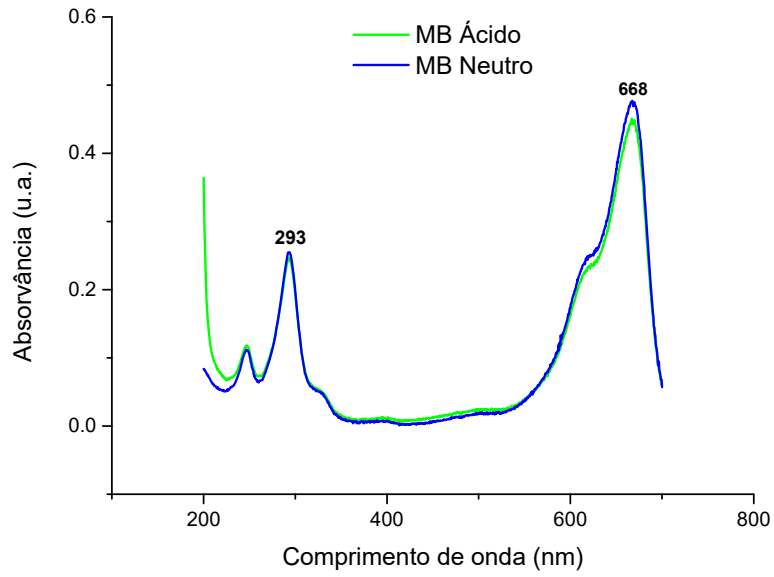


Figura 23 - Espectro de absorção UV-Vis para o Azul-de-metileno, meio ácido e meio neutro

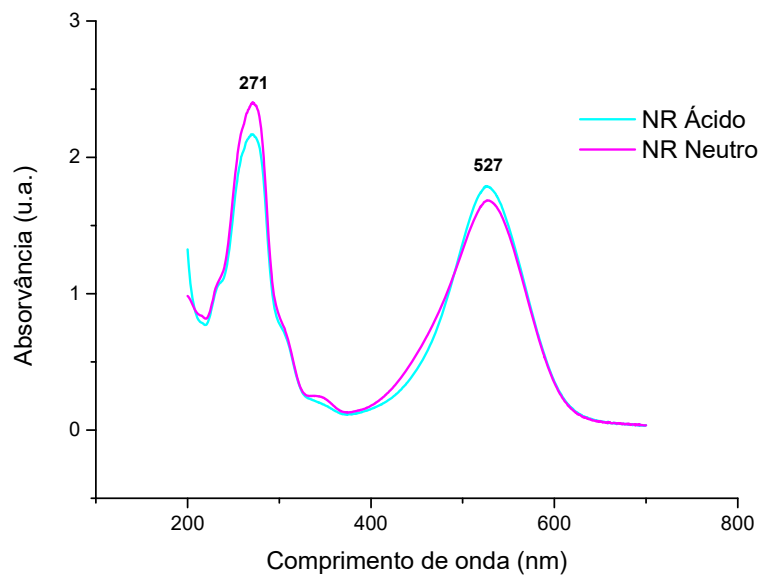


Figura 24 - Espectro de absorção UV-Vis para o Vermelho Neutro, meio ácido e meio neutro

Na tabela 12 estão indicados os comprimentos de onda em que a absorvância atinge um máximo, para cada corante, em ambos os meios. Para as diversas determinações foram escolhidos os comprimentos de onda na zona do visível, para minimizar ao máximo as interferências.

Tabela 12 - Comprimento de onda correspondente ao máximo de absorção para cada corante / meio

Corante	Comprimento de onda (nm)	
	Meio ácido	Meio neutro
Azul-de-metileno	294 / 668	294 / 668
Vermelho neutro	271 / 527	271 / 527

Tendo em conta os limites de deteção do espectrofotómetro, o tipo de materiais adsorventes que seriam utilizados para o estudo e ainda os valores de absorvância máxima para cada um dos corantes, foram determinadas as curvas de calibração que se apresentam nas figuras 25 a 27.

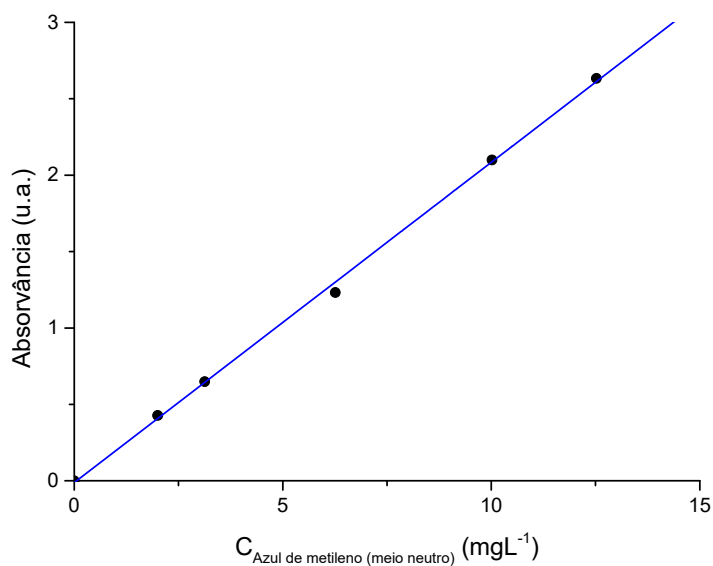


Figura 25 - Curva de calibração Azul-de-metileno em meio neutro

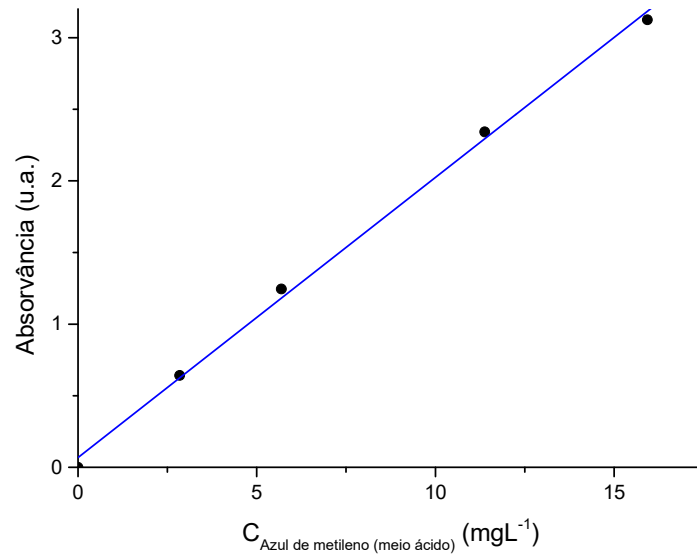


Figura 26 - Curva de calibração Azul-de-metileno em meio ácido

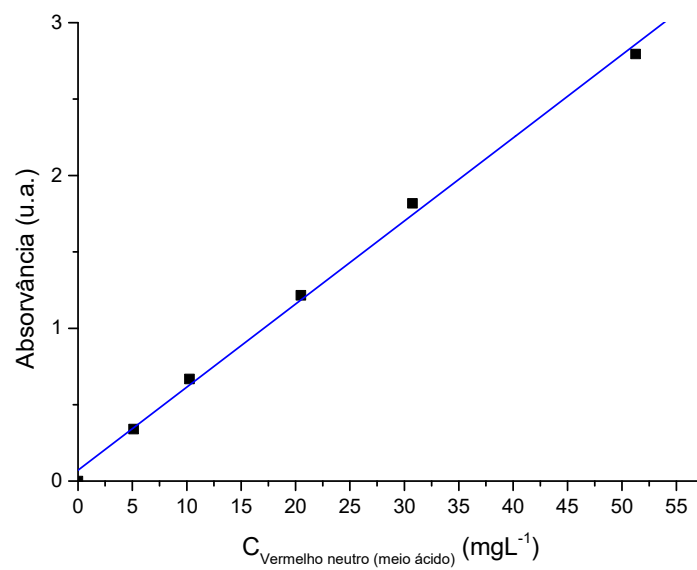


Figura 27 - Curva de calibração Vermelho neutro em meio ácido

A tabela 13 resume os dados obtidos através do ajuste linear a cada uma das curvas de calibração.

Tabela 13 - Ajuste linear das curvas de calibração dos corantes em estudo

	Azul-de-metileno		Vermelho neutro
	Meio ácido	Meio neutro	Meio ácido
R²	0,9962	0,9988	0,9943
Declive da reta	0,2014	0,2083	0,0564

Tendo em conta estudos anteriores em que se refere o meio ideal para desenvolver ensaios de adsorção a partir da fase líquida [3, 70-73], determinou-se que o meio ácido seria o meio preferencial para o desenvolvimento destes estudos. No entanto, em modo estático o azul-de-metileno foi mantido sempre em meio neutro.

1.7.2. Adsorção em fase estacionária

1.7.2.1. Isotérmicas de adsorção

O modo estacionário ou *batch* é o modo mais comum para estudos de adsorção a partir da fase líquida. Neste trabalho, este modo de adsorção, foi estudado e explorado também como plataforma de conhecimento do comportamento dos adsorventes em estudo, nos respetivos meios de adsorção.

As figuras 28 a 31 representam as isotérmicas de adsorção dos corantes nos diferentes adsorventes. De notar que em nenhuma das figuras se apresenta os resultados para as amostras carbonizadas, uma vez que, para estas não se verificou qualquer fenómeno de adsorção, quantificável com a técnica analítica escolhida para este trabalho.

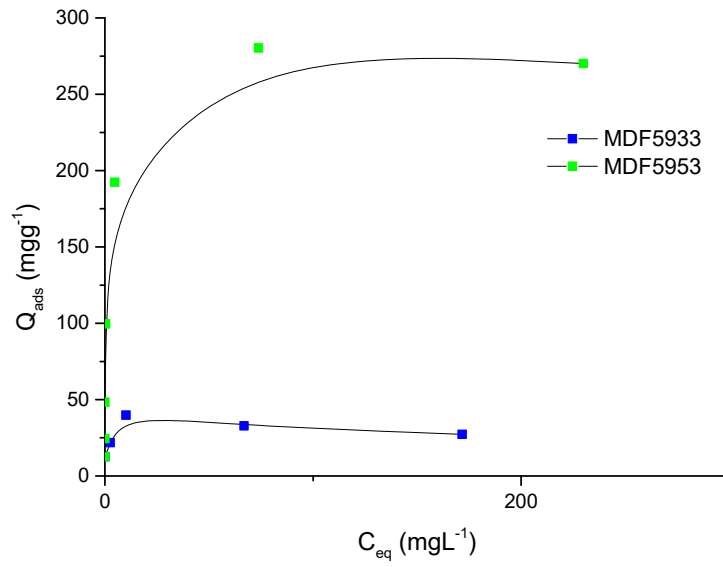


Figura 28 - Isotérmicas de adsorção a partir da fase líquida de azul-de-metileno para as amostras MDF5933 e MDF5953

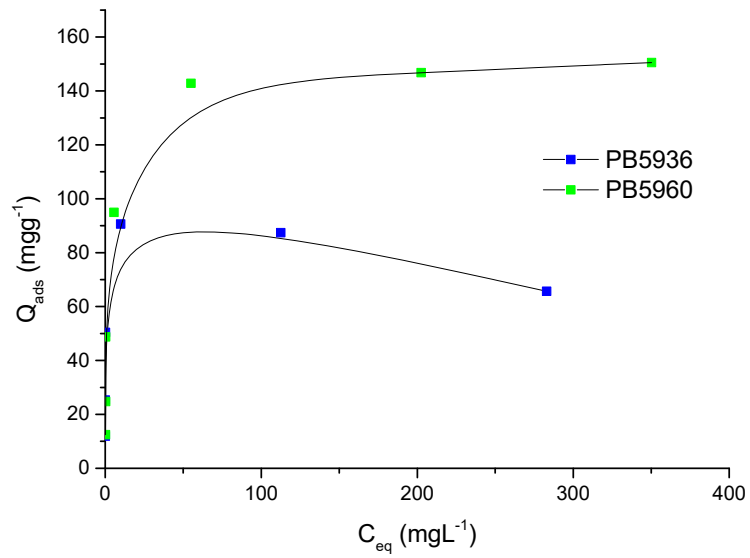


Figura 29 - Isotérmicas de adsorção a partir da fase líquida de azul-de-metileno para as amostras PB5936 e PB5960

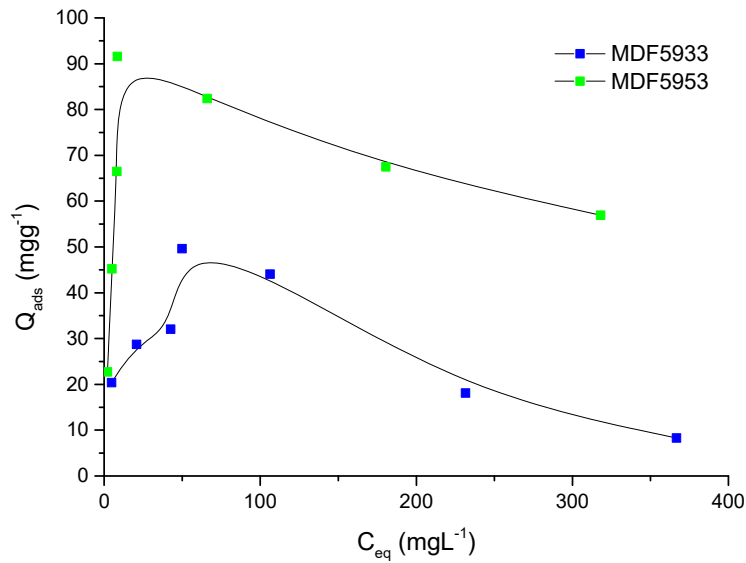


Figura 30 - Isotérmicas de adsorção a partir da fase líquida de vermelho neutro para as amostras MDF5933 e MDF5953

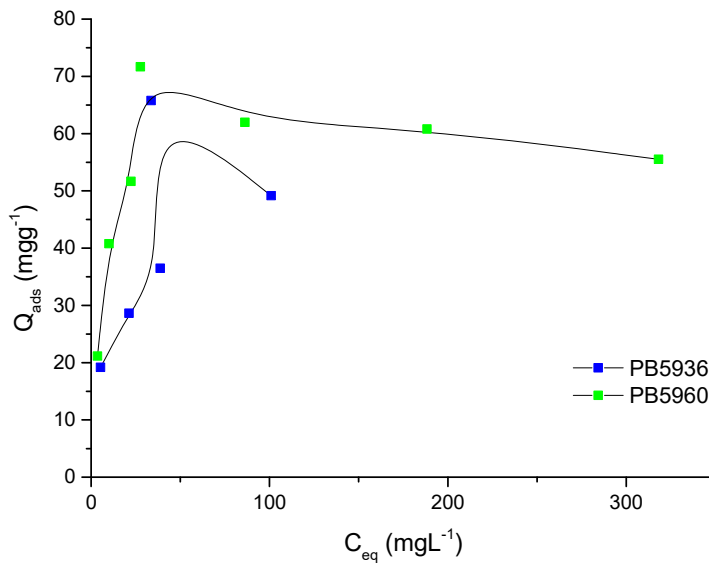


Figura 31 - Isotérmicas de adsorção a partir da fase líquida de vermelho neutro para as amostras PB5936 e PB5960

Nos estudos preliminares desenvolvidos, com soluções com concentrações até 500mgL⁻¹, foi possível determinar que o tempo de equilíbrio para os sistemas adsorvivo/adsorvente em questão estariam sempre abaixo das 24h.

Podemos verificar, nas isotérmicas, que à medida que o desenvolvimento poroso das amostras aumenta, tanto ao nível da área superficial, como ao nível do volume poroso, a quantidade adsorvida pelos materiais aumenta significativamente.

Tabela 14 - Quantidade máxima adsorvida para cada par corante / carvão ativado, adsorção em modo estático

Amostra	Adsorativo - Q_{ads} máx (mgg^{-1})	
	Azul-de-metileno	Vermelho neutro
MDF5933	40	50
MDF5953	280	92
PB5936	91	66
PB5960	151	72

Se centrarmos a atenção para as figuras 32 e 33 e, para os dados qualitativos presentes na tabela 14, onde podemos ver a comparação entre o comportamento do mesmo adsorvente perante dois adsorativos diferentes, podemos verificar que a quantidade adsorvida de azul-de-metileno é quase três vezes superior à de vermelho neutro. No caso da amostra com porosidade mais desenvolvida produzida a partir de PB, a quantidade de azul-de-metileno adsorvida é, sensivelmente, o dobro quando comparada com a quantidade de vermelho neutro adsorvida por grama de material. De notar que os estudos de adsorção foram feitos em meios diferentes, para o azul-de-metileno foi utilizado um meio neutro e para o vermelho neutro um meio ácido.

Estas diferenças podem ser explicadas pelos valores de pKa dos adsorativos, indicados na tabela 3. Uma análise mais pormenorizada pode ser realizada a partir da distribuição de mico espécies dos corantes, em função do pH do meio em que se encontram, tal como se apresenta nas figuras A. 22 e A. 23 dos anexos [74]. No caso do vermelho neutro, não foi possível realizar os estudos em meio neutro, uma vez que nos ensaios realizados com soluções com um pH \approx 6,5, o corante precipita, impossibilitando a realização dos ensaios de adsorção.

Comparando os resultados obtidos para o mesmo adsorativo podemos verificar duas situações distintas. No caso das amostras com menor grau de ativação, as produzidas a partir de PB apresentam melhores resultados quando comparadas com as produzidas a partir de MDF. Este fenómeno pode ser explicado com o facto de as primeiras terem um volume microporoso superior. Para as amostras com um grau de queima mais alto a tendência é inversa, sendo a justificação a mesma.

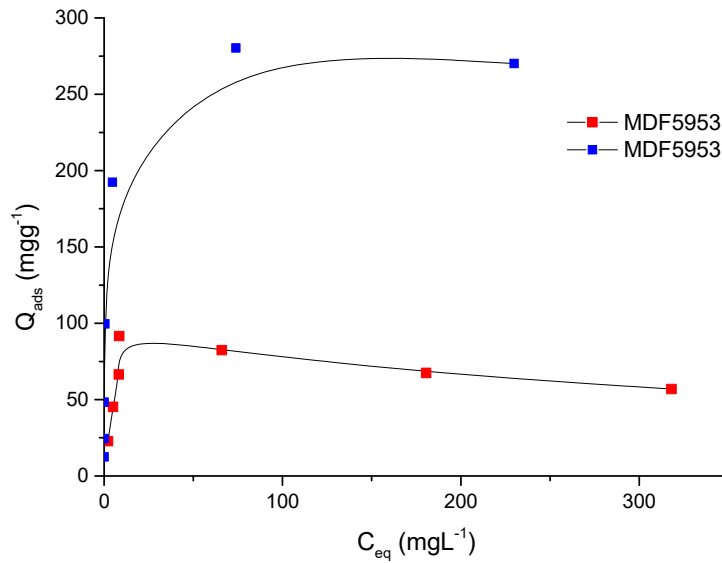


Figura 32 - Isotérmicas de adsorção de azul-de-metileno, a azul, e vermelho neutro, a vermelho, para a amostra MDF5953

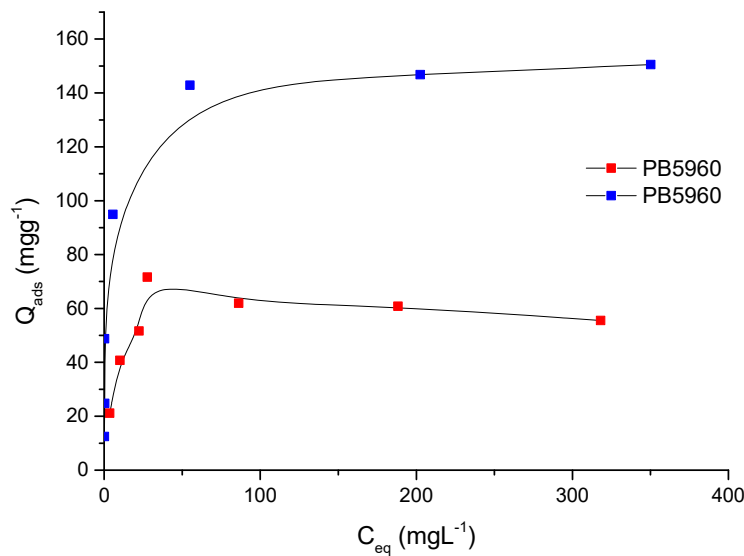


Figura 33 - Isotérmicas de adsorção de azul-de-metileno, a azul, e vermelho neutro, a vermelho, para a amostra PB5960

1.7.2.2. Cinética de adsorção

Com a finalidade de obter dados adicionais acerca do processo e velocidade de adsorção, de ambos os corantes, foram efetuados estudos em que se determinou a variação da concentração de corantes ao longo do processo de adsorção, numa amostra carbonizada. Embora já tenha sido referido acima que a capacidade adsortiva destas amostras é bastante reduzida, para este tipo de estudo podemos toma-la como suficiente

para determinar o período de tempo a partir do qual a concentração da solução não sofre alterações significativas.

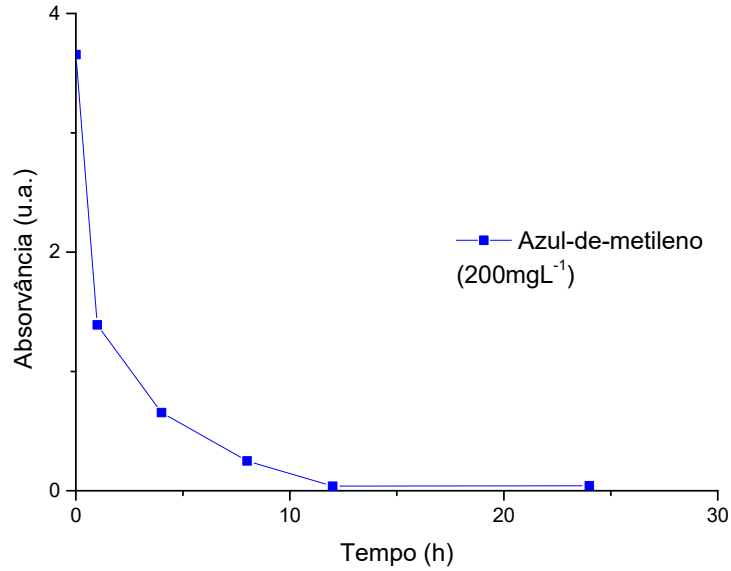


Figura 34 - Cinética de adsorção para o azul-de-metileno, determinada com a amostra MDF59CARB

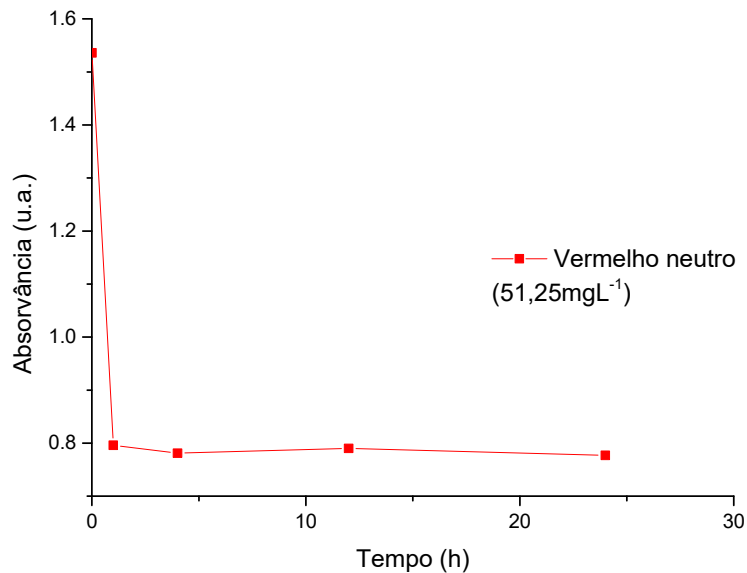


Figura 35 - Cinética de adsorção para o vermelho neutro, determinada com a amostra MDF59CARB

A análise dos resultados obtidos, ilustrados nos gráficos das figuras 34 e 35, permite-nos determinar algumas das condições relevantes para o estudo desenvolvido no ponto seguinte, como o tempo de adsorção. Como é possível verificar, pelos dados

experimentais, é atingido um equilíbrio por volta das 5 horas de estudo cinético, pelo que é tomado este intervalo de tempo como referência para o desenvolvimento dos estudos dinâmicos.

1.7.3. Adsorção em modo dinâmico

Este tipo de estudo, permitiu explorar de forma muito pormenorizada, sem precedentes para sistemas desta natureza, mimetizando as condições que se encontram nas situações do dia-a-dia no que diz respeito à crescente preocupação com o ambiente. É ainda de referir a necessidade de encontrar soluções sustentáveis e economicamente viáveis para diversos problemas que surgem com o desenvolvimento técnico e tecnológico.

Tal como já foi referido no capítulo 2, na construção da montagem para o estudo de adsorção em fase dinâmica foram tidos em conta fatores como a escolha de tubagem e reservatório de adsorvente apropriados e ainda uma bomba capaz de manter um fluxo contínuo e controlado. Os ensaios preliminares garantiram que o sistema não absorvia nenhum dos corantes em estudo, uma vez que não foi registada qualquer variação da concentração ao longo do período de tempo total de um ensaio de adsorção.

1.7.3.1. Adsorventes

Para desenvolver este estudo foi selecionada uma amostra produzida a partir de cada um dos precursores, com graus de queima bastante semelhantes, a MDF5933 e a PB5936. Além da proximidade do grau de queima de cada uma destas amostras, esta escolha teve também como base, a facilidade de produção das amostras, uma vez que são o resultado de ativações de 9 e 6 horas, respetivamente. Este fator pode ser considerado crítico, quando falamos na produção de materiais a uma escala maior que a habitualmente considerada para o desenvolvimento de carvões ativados em laboratório. É ainda de notar que qualquer aumento significativo na quantidade de produção de um qualquer material tem que ser pautado por uma análise prévia de um quociente custo/benefício, em que fatores como consumo de energia, rendimento, preço da matéria-prima, valor acrescentado do produto, entre outros, têm que ser considerados para melhor apoiar a solução mais viável.

Recordando a caracterização textural para estas amostras, na tabela 15 são apresentados também os valores obtidos para as amostras produzidas em maior escala, MDF59Flow e PB59Flow. Esta nomenclatura de amostras foi criada apenas para as amostras a serem testadas em fase dinâmica, por forma a simplificar a identificação das mesmas. É de notar que, no caso das amostras produzidas a partir de MDF temos um acréscimo de cerca de 10% no valor da A_{BET} , enquanto para as amostras produzidas a partir

de PB o valor mantém-se praticamente inalterado, apenas com um ligeiro decréscimo. No caso das últimas, a tendência manifesta-se da mesma forma nos restantes parâmetros, com exceção da energia característica de adsorção, E_0 , que aumenta, e o volume dos microporos primários se mantém. Para as amostras produzidas a partir de MDF todos os parâmetros sofrem um aumento, com exceção do E_0 que diminui.

Tabela 15 - Parâmetros texturais para as amostras utilizadas em ensaios de adsorção a partir da fase líquida em modo dinâmico

Amostra	Grau de Queima (%)	BET, A_{BET} (m^2g^{-1})	α_s			DR	
			A_{ext} (m^2g^{-1})	V_s (cm^3g^{-1})	V_0 (cm^3g^{-1})	E_0 ($kJmol^{-1}$)	L_0 (nm)
MDF5933	33	804	14,28	0,33	0,31	27,7	0,66
MDF59Flow		895	14,72	0,36	0,35	26,36	0,72
PB5936	36	926	11,81	0,38	0,36	24,9	0,80
PB59Flow		911	10,76	0,37	0,36	26,04	0,74

Para o estudo do comportamento dos adsorventes selecionados na adsorção de corantes, azul-de-metileno e vermelho neutro, em fluxo contínuo, as amostras foram testadas em duas apresentações físicas diferentes, em pó e em monólito, de encontro com as formas mais comuns de apresentação no mercado. As amostras designadas por MDF59Flow e PB59Flow são o resultado de uma produção em série com as mesmas condições, para cada um dos precursores, por forma a obter uma maior quantidade de amostra passível de ser utilizada em todos os ensaios de adsorção de modo dinâmico. Estes adsorventes foram caracterizados a partir de uma amostra representativa de todas os monólitos produzidos com as mesmas condições de ativação. Para os ensaios com adsorvente em pó, este foi obtido a partir dos monólitos, por moagem leve, com um almofariz de ágata.

1.7.3.2. Condições do estudo

Os estudos cinéticos de adsorção em fluxo foram desenvolvidos de acordo com as condições indicadas na tabela 16.

Tabela 16 - Condições experimentais para os ensaios de adsorção a partir da fase líquida, em modo dinâmico

Corante	Concentração (mgL ⁻¹)	Adsorventes	Formas físicas	Tempo de ensaio (min)	Frequência de leitura (min)
Azul-de- metileno	6	MDF5933	Pó (PO)	300	5
Vermelho neutro	22	PB5936	Monólito (M)		

As concentrações iniciais foram selecionadas de acordo com a gama de leitura do espectrofotômetro, sendo assim possível determinar, a partir do primeiro instante, a concentração da solução de corante sem a necessidade de uma diluição, fator que impossibilitaria um estudo com esta configuração.

Numa primeira fase foram feitos ensaios apenas com a solução em estudo, azul-de-metileno e vermelho neutro, 6 e 22mgL⁻¹, respectivamente, sem a presença de qualquer adsorvente, podendo assim eliminar qualquer interferência causada por fenômenos e absorção ou adsorção na montagem experimental.

Os valores obtidos para cada ensaio “branco” foram tidos em conta na determinação das cinéticas de adsorção para cada par adsorvente/adsorvato. De notar que para cada adsorvato foi montada uma instalação dedicada para evitar contaminações cruzadas. Entre cada determinação com o mesmo corante a tubagem foi lavada com água destilada para garantir a inexistência de resíduos na instalação.

No que diz respeito ao uso de adsorventes em pó, a utilização dos mesmos foi conseguida através da criação de “saquetas” de uma fibra sintética comercial, *nylon* (Lycra Seda – 86% poliamida, 14% elastano), manufaturadas a partir de *collants* de senhora. Para estes ensaios foi seguido o mesmo procedimento que para as amostras em monólito.

O tempo de cada ensaio de adsorção foi escolhido tendo em conta os resultados apresentados no ponto 3.7.2.2. e ainda a necessidade de aproximar estas condições ao que seja exequível numa situação real. Nesta, temos que ter em consideração que tempos de retenção elevados, como os vulgarmente utilizados em adsorção a partir de fase líquida tradicional, de cerca de 24 horas não são de todo praticáveis. Os tempos de retenção têm que ter em conta os ritmos de laboração contínua de instalações de tratamento de água, onde este estudo pode ser implementado, que necessitam de soluções expeditas e eficazes na remoção de poluentes.

1.7.3.3. Ensaios de adsorção

Os ensaios de adsorção em modo dinâmico, com leitura em tempo real e *on-line*, permitem obter informação real acerca do possível comportamento dos adsorventes criados em meios próximos do real. A introdução de variáveis como o fluxo de um fluido através de um adsorvente pode auxiliar o desenvolvimento em laboratório de soluções ajustadas aos adsorventes alvo, criando ainda sinergias de maior relevo entre o trabalho desenvolvido no meio académico com as aplicações finais para este tipo de materiais.

Nas figuras 36 e 37 podemos ver os resultados obtidos nos ensaios de adsorção para ambos os corantes, azul-de-metileno e vermelho neutro, respetivamente. Observando ambos os gráficos é fácil concluir que, em ambos os casos, o equilíbrio de adsorção ainda não foi atingido, ao invés do que seria de esperar pelos resultados obtidos nos estudos em modo estacionário. Este fenómeno pode ter como explicação o elevado aumento da energia cinética do sistema, causado pelo fluxo do fluido pela amostra, que reduz o tempo de contacto entre o adsorvente e o adsorvido a praticamente um instante.

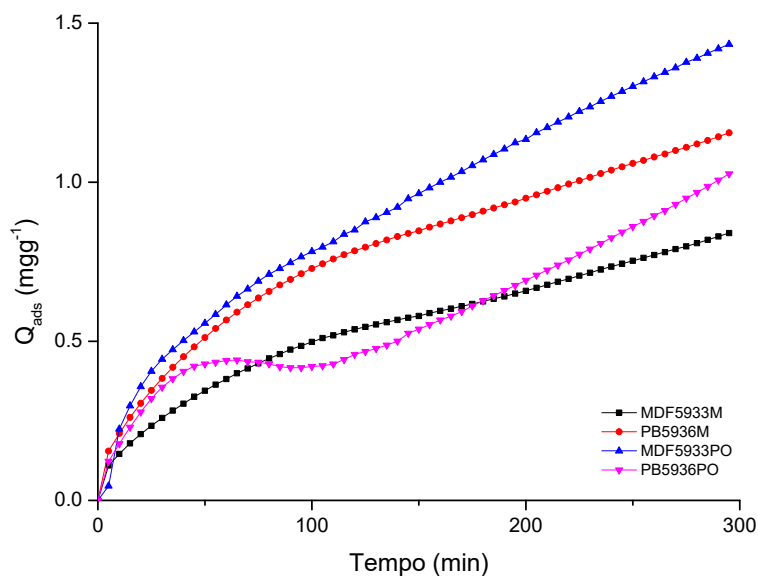


Figura 36 - Cinéticas de adsorção para o azul-de-metileno

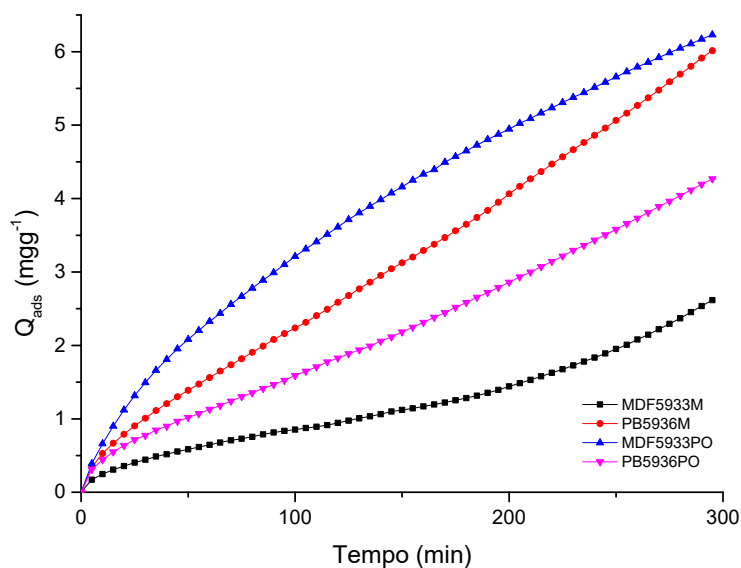


Figura 37 - Cinéticas de adsorção para o vermelho neutro

Analisando ainda os gráficos representativos das cinéticas de adsorção podemos verificar uma tendência comum a ambos os corantes, no que diz respeito à capacidade adsorptiva dos materiais. É então possível estabelecer uma ordem em que a quantidade adsorvida aumenta, comum a ambos os adsorptivos, sendo $\text{MDF5933M} < \text{PB5936PO} < \text{PB5936M} < \text{MDF5933PO}$.

Na tabela 17 podemos ver as quantidades máximas adsorvidas para cada conjunto adsorptivo/adsorvato, bem como a percentagem relativa de adsorção para cada conjunto em função da concentração inicial.

Podemos verificar que apenas a amostra MDF5933M tem um comportamento melhor na adsorção de MB do que de NR. Para as restantes amostras a tendência indica melhores desempenhos na adsorção de vermelho neutro. Esta tendência vai ao encontro do esperado, tendo em conta que a adsorção é facilitada para moléculas mais pequenas. Um fator a ter em consideração é o tamanho relativo de cada um dos adsorptivos, bem como a sua configuração espacial. Sendo estes corantes moléculas com pesos moleculares bastante elevados, $373,18$ e $288,78 \text{ g mol}^{-1}$ para o azul-de-metileno e vermelho neutro, respetivamente, é de prever que a maior parte da adsorção está relacionada com a interação do adsorvato com a área externa do carvão ativado, que no caso das amostras em estudo apresentam valores bastante baixos, quando comparados com a área específica aparente, indicador nos processos de adsorção em que esta se desenvolve no interior do material adsorvente.

Tabela 17 - Quantidade máxima adsorvida para cada um dos ensaios realizados e respectiva percentagem de adsorção

Corante	Amostra	Q_{ads} (mgg^{-1})	% Adsorção (%)
Azul-de-metileno	MDF5933M	0,84	14,01
	MDF5933PO	1,43	23,89
	PB5936M	1,04	17,39
	PB5936PO	1,03	17,11
Vermelho neutro	MDF5933M	2,62	11,89
	MDF5933PO	6,23	28,32
	PB5936M	6,00	27,29
	PB5936PO	4,27	19,40

Prestando agora atenção aos diferentes tipos de precursores, é possível desde já retirar uma conclusão bastante interessante. No caso das amostras produzidas a partir de MDF é visível que a mudança de forma física de monólito para pó aumenta consideravelmente a capacidade de adsorção do CA, facto facilmente perceptível pelo aumento da área disponível devido à melhoria da permeação do sólido adsorvente. No caso das amostras produzidas a partir de PB verificamos a tendência oposta. Este fenómeno vem contrapor a teoria anterior, em que uma melhor permeação do sólido leva a um aumento da adsorção. No caso destas amostras, a morfologia das partículas que compõe o composto de PB podem levar a um aumento substancial da energia cinética do sistema, minimizando ainda mais o tempo de contacto entre o CA e o corante, dando origem aos resultados experimentais obtidos.

Esta breve análise leva-nos a concluir que a morfologia do precursor é um dos fatores limitantes do processo de adsorção, sendo este um dos que deve em trabalhos futuros ser analisado com maior relevo por forma a melhor compreender a sua influência.

1.7.3.4. Mecanismos de adsorção

Para melhor compreender os mecanismos envolvidos nos fenómenos de adsorção, foram aplicadas a todas as cinéticas três modelos, comumente utilizados na literatura, para tratar e analisar os dados obtidos a partir das cinéticas de adsorção.

Os métodos em questão encontram-se descritos na introdução, no ponto 3.3.3., os quais se ilustram aqui para melhor compreensão da sua aplicação, sendo as equações de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem e modelo de difusão intra-partícula, eqs. 22-24, respetivamente [47, 75-77]

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad eq.22$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad eq.23$$

$$Q_t = k_{id} t^{\frac{1}{2}} + \theta \quad eq.24$$

em que Q_e e Q_t são as quantidades adsorvidas no equilíbrio e no instante t , k_1 , k_2 e k_{id} são as constantes de velocidade de adsorção de pseudo-primeira, pseudo-segunda ordem e difusão intra-partícula, respetivamente, e θ a constante relacionada com a espessura da camada de fronteira, sendo este o valor responsável pelo efeito da camada de fronteira [78].

A análise de cada cinética de adsorção foi feita tendo em conta os primeiros 200 minutos de ensaio, para cada par adsorvente / adsorvato. A tabela 18 resume os dados obtidos para a aplicação de cada modelo.

Tabela 18 - Resumo dos parâmetros cinéticos para a adsorção a partir da fase líquida, em modo dinâmico

Corante	Amostra	Exp		1ª ordem				2ª ordem				Modelo de difusão intra-partícula
		(Q _{ads}) (mgg ⁻¹)	k ₁ (min ⁻¹)	(Qe) _{1st} (mgg ⁻¹)	R ²	SSE	k ₂ (gmg ⁻¹ min ⁻¹)	(Qe) _{2nd} (mgg ⁻¹)	R ²	SSE		
Azul-de-metileno (MB)	MDF5933M	0,84	0,00691	1,40	0,9901	10,6	0,01716	0,84	0,9838	0,1	ID ^a	
	MDF5933PO	1,43	0,00691	1,28	0,9891	1,7	0,00691	1,57	0,9255	1,5	ID ^a	
	PB5936M	1,04	0,12759	1,01	0,9921	0,5	0,01339	1,20	0,9879	2,5	ID ^a	
	PB5936PO	1,03	0,00392	1,22	0,8690	2,9	0,03168	0,72	0,9103	4,8	2 Passos ^b	
Vermelho neutro (NR)	MDF5933M	2,41	0,00345	2,26	0,9893	1,2	0,00490	1,80	0,8986	3,2	2 Passos ^b	
	MDF5933PO	5,74	0,00737	5,62	0,9944	1,0	0,00106	7,19	0,9618	5,7	ID ^a	
	PB5936M	5,54	0,00507	5,53	0,9844	1,2	0,00084	6,45	0,8154	2,6	2 Passos ^b	
	PB5936PO	3,93	0,00484	3,86	0,9783	1,0	0,00166	4,04	0,8100	1,8	2 Passos ^b	

^a A adsorção é controlada exclusivamente por um mecanismo de difusão intra-partícula.

^b A adsorção ocorre em dois passos, como descrito a seguir.

É possível verificar pela análise dos dados apresentados na tabela 18, e pela análise dos gráficos das figuras 38 a 41, que para a quase totalidade das amostras, a cinética de adsorção pode ser explicada por uma equação de pseudo-primeira ordem, sendo que a única exceção se verifica para o par MB / PB5936PO. Este caso pode ser explicado pelo traçado incomum da cinética em questão. Olhando para os gráficos das figuras 36 e 37, onde se apresentam as cinéticas para cada par adsorativo / adsorvato, podemos facilmente compreender o porquê deste acontecimento. O processo de adsorção para o par MB / PB936PO é bastante diferente dos restantes. Como se pode verificar este parece ser desenvolvido em duas etapas distintas, uma primeira onde é atingido um patamar em que a adsorção ocorre fundamentalmente na superfície externa do carvão e uma segunda etapa em que é vencido o constrangimento cinético da entrada de adsorativo na estrutura porosa interna, dando origem a um aumento considerável da quantidade adsorvida.

Os dados presentes na tabela 18 são o resultado da aplicação dos modelos linearizados, resultando nos gráficos abaixo.

É possível verificar nestes gráficos algumas oscilações à linearidade, em especial nas amostras em pó. Estes podem estar relacionados com perturbações no interior do filtro usado para os estudos de adsorção, fenómeno que carece de algum melhoramento.

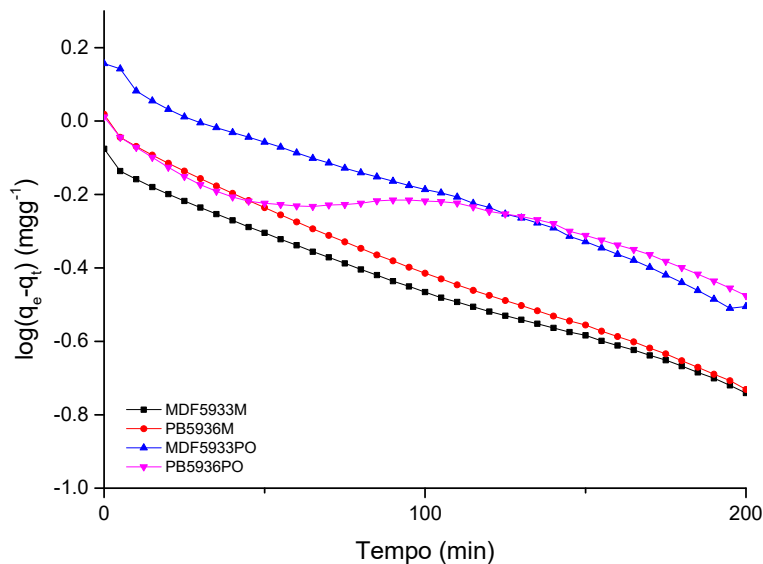


Figura 38 - Linearização da equação de pseudo-primeira ordem para as cinéticas de azul-de-metileno

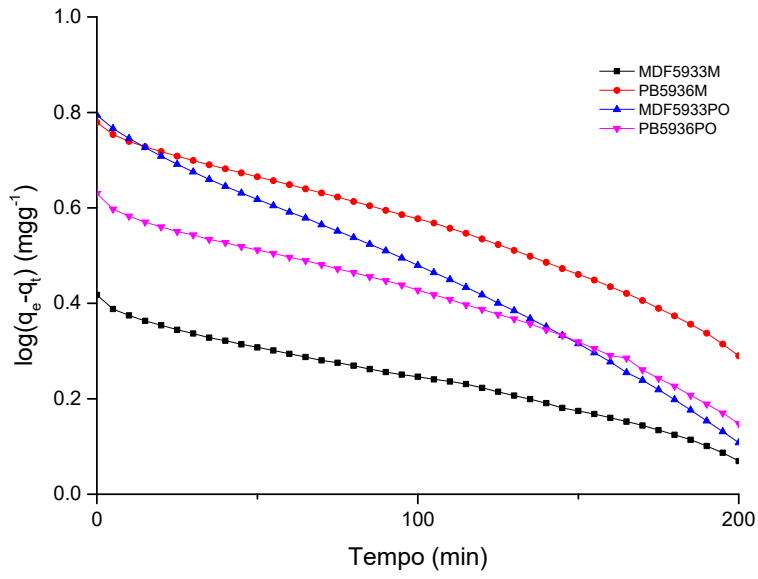


Figura 39 - Linearização da equação de pseudo-primeira ordem para as cinéticas de vermelho neutro

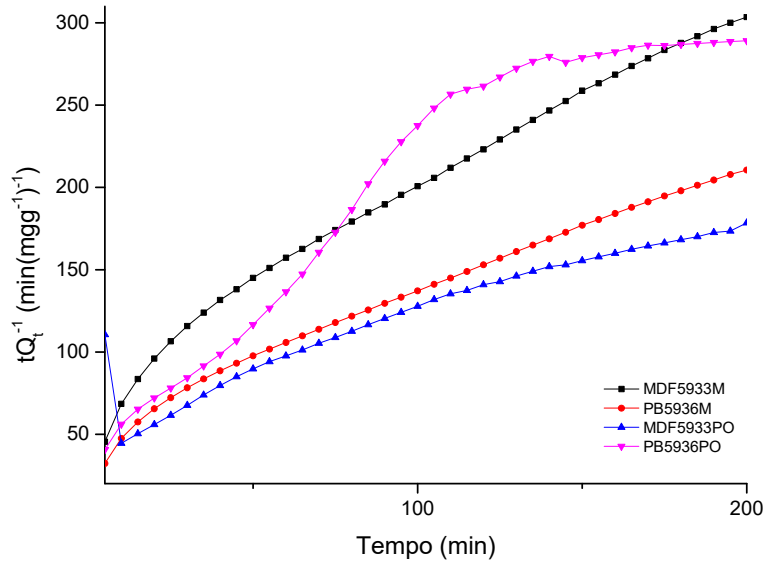


Figura 40 - Linearização da equação de pseudo-segunda ordem para as cinéticas de azul-de-metileno

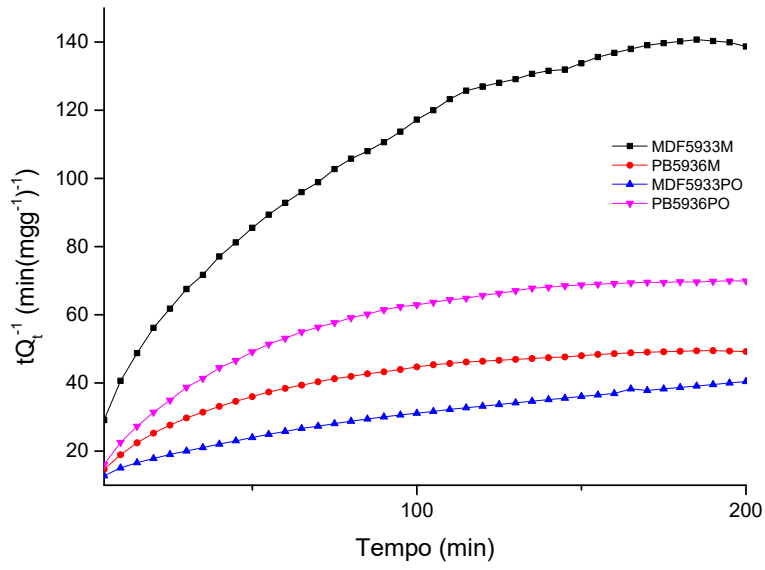


Figura 41 - Linearização da equação de pseudo-segunda ordem para as cinéticas de vermelho neutro

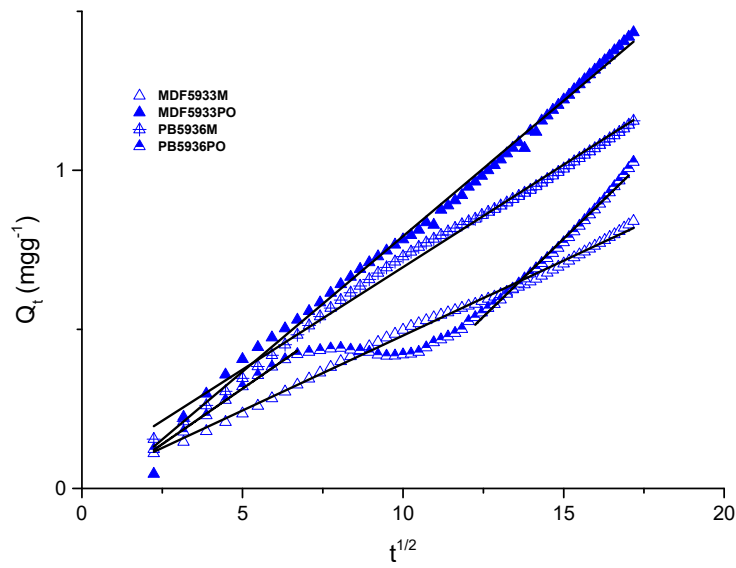


Figura 42 - Linearização do modelo intra-partícula para as cinéticas de azul-de-metileno

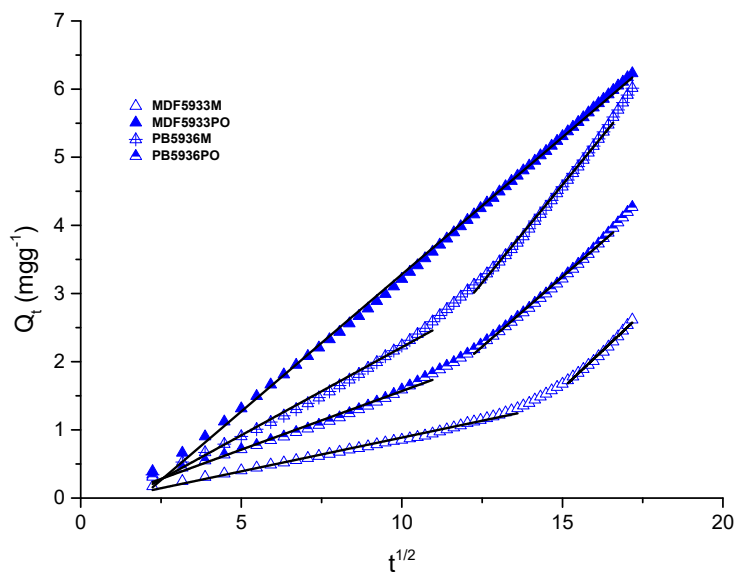


Figura 43 - Linearização do modelo intra-partícula para as cinéticas de vermelho neutro

A análise dos gráficos em que está representada a aplicação do método de difusão intra-partícula, figuras 42 e 43 descrito pela equação proposta por Weber e Morris, encontra-se resumida na tabela 18.

Podemos facilmente verificar que para os sistemas em que o adsorvito é o azul-de-metileno os processos de adsorção são controlados unicamente, na sua maioria, por difusão intra-partícula. É uma exceção o caso do sistema em que a amostra adsorvente é a PB593PO. Este sistema, à semelhança dos sistemas MDF933M / NR, PB5936M / NR e PB5936PO / NR, mostram um comportamento que indica que a adsorção ocorre em dois passos distintos, tal como pode ser verificado pela análise dos gráficos apresentados nas figuras 36 a 41, nos quais é possível confirmar este fenómeno com a existência de múltiplas zonas lineares.

Conforme é descrito em [79, 80] a adsorção, neste tipo de sistemas, pode ser composta por um primeiro passo de adsorção, em que os fenómenos existentes podem ser relacionados com a difusão do adsorvito da solução para superfície externa do adsorvente e um segundo passo em que ocorre uma adsorção gradual dos compostos presentes em solução. Em alguns casos descritos na literatura pode ainda existir uma terceira fase. Nesta o sistema tende a atingir o equilíbrio, sendo que, para os sistemas em análise neste trabalho, tal nunca seja atingido. Este último passo para sistemas que não respondem de uma forma linear a todo o processo de adsorção, não se verifica uma vez que a complexidade dos sistemas em estudo é bastante elevada, apresentando um elevado número de variáveis envolvidas ao longo de todas as experiências, sendo ainda a fase líquida sujeita a um fluxo contínuo pelo adsorvente, conjugada com todas as restrições e

limitações impostas pelas características de cada adsorativo, tendo ainda em conta a sua afinidade química para a superfície do adsorvente em estudo.

Conclusões, Publicações e Trabalho futuro

1. Conclusões

O principal objetivo deste trabalho centrou-se na produção de carvões ativados a partir de resíduos de compósitos de madeira, provenientes da indústria, como forma de por um lado obter um produto com um valor acrescentado muito superior ao que seria de esperar para um resíduo desta natureza, mas ao mesmo tempo oferecer uma alternativa ambientalmente responsável para um resíduo que contém na sua composição compostos perigosos, como as resinas utilizadas no seu processo de fabrico, tendo este sido largamente ultrapassado como se pode verificar com os resultados obtidos para a caracterização textural dos adsorventes produzidos.

A ampla gama de características texturais obtidas para os diferentes precursores utilizados na produção de adsorventes permite a sua utilização numa gama larga de campos de aplicação, como é possível verificar neste trabalho, bem como em toda a produção científica já desenvolvida com as amostras de carvão ativado produzidas. De evidenciar a obtenção de adsorventes com áreas superficiais (A_{BET}) máximas de 1293 e 1211m²g⁻¹, volumes microporosos (V_0) máximos de 0,59 e 0,54cm³g⁻¹ e poros com uma largura média (L_0) máxima de 1,49 e 1,33nm, para MDF e PB respetivamente.

Um dos aspetos mais interessante ao longo de todo o trabalho desenvolvido na produção destes novos adsorventes prende-se com a capacidade verificada de estes materiais manterem a forma física inicial, ou seja, os monólitos que foram colocados no forno para a produção de carvões ativados originaram amostras adsorventes também monolíticas. Estes materiais, embora já tivessem sido estudados e o seu método de produção alvo de uma patente, nunca foram aplicados, nesta forma, nem tão pouco com as características que se apresentam neste trabalho, em particular a variação da densidade de orifícios e conseqüentemente a macroporabilidade.

No que diz respeito à aplicação destes novos materiais adsorventes, o estudo não ficou apenas pelo que é mais comum na investigação em adsorção de poluentes a partir da fase líquida, em que os estudos são feitos em fase estacionária, sendo as condições muito controladas e sem grandes possibilidades de mimetização do que acontece em sistemas reais onde os materiais devem ser aplicados. Nestes ensaios foram alcançados valores bastante interessantes, tendo as amostras de MDF atingido máximos de 280 e 92mgg⁻¹, enquanto as amostras produzidas a partir de PB apresentaram como valores máximo 151 e 72mgg⁻¹, para azul-de-metileno e vermelho neutro, respetivamente.

Estes materiais foram testados de uma forma inovadora, em condições experimentais mais perto do real, não se encontrando referências bibliográficas que envolvam ensaios desta natureza. Esta abordagem mais realista, implicou a construção de uma montagem que se revelou bastante útil para simular diversas condições, como a

velocidade do fluído, áreas de contacto entre o fluído e o adsorvente, estudo de fluídos com uma matriz complexa, entre outros.

Nos ensaios em modo dinâmicos as amostras testadas, na forma de pó e monólito, apresentaram comportamentos bastante distintos. No caso dos adsorventes de MDF os melhores resultados foram obtidos pelas amostras em pó, com percentagens máximas de remoção de 23,39 e 28,32%, para o azul-de-metileno e vermelho neutro respetivamente. Os resultados para as amostras de PB são o inverso, ou seja, os monólitos apresentam melhores resultados, 17,39 e 27,29% do corante adsorvido, azul-de-metileno e vermelho neutro, respetivamente.

Todos os resultados obtidos e presentes neste trabalho, tal como todos os restantes, já publicados em diversos artigos e apresentados em conferências internacionais, bem como todos aqueles que ainda não foram alvo de publicação, apontam para a grande versatilidade e capacidade destes materiais como precursores para a produção de carvões ativados. É ainda de notar que a capacidade destes materiais em manterem uma forma monolítica após a transformação em carvão ativado, pode trazer diversas vantagens em aplicações de tratamento de água, uma vez que um dos maiores problemas nesta área é a perda de material adsorvente ao longo dos processos de purificação de água, contribuindo assim de uma forma bastante positiva para a diminuição dos custos de operação associados.

2. Publicações

Publicações em revistas de internacionais com *referee*

J.A.F.L. Gomes, B.A. Azaruja, P.A.M. Mourão, From MDF and PB wastes to adsorbents for the removal of pollutants, Applied Surface Science, Volume 380, 2016, Pages 119-126, ISSN 0169-4332.

J.A.F.L. Gomes, B.A. Azaruja, P.A.M. Mourão, MDF and PB activated carbons for adsorption of dyes from liquid phase, Ciência & Tecnologia dos Materiais, Volume 29, 2017, Pages 219-223.

I.P.P. Cansado, P.A.M. Mourão, J.A.F.L. Gomes, V. Almodôvar, Adsorption of MCPA, 2,4-D and diuron onto activated carbons from wood composites, Ciência & Tecnologia dos Materiais, Volume 29, Issue 1, 2017, Pages 224-228.

Comunicações em congressos internacionais

Mourão, P.A.M.; Gomes, J.A.F.L.; Cansado, I.P.P.; Nabais, J.M.V.; Carrott, P.J.M.; Ribeiro Carrott, M.M.L. XXXIX REUNIÓN IBÉRICA DE ADSORCIÓN. 2014, 175-176 (ISBN: 978-84-15873-45-7). **(Póster)**

Gomes, J.A.F.L.; Azaruja, B.C.; Mourão, P.A.M.; Cansado, I.P.P.; Nabais, J.M.V.; Carrott, P.J.M.; Ribeiro Carrott, M.M.L.; XX Encontro Luso-Galego de Química. 2014, 217 (ISBN: 978-989-98541-7-8). **(Comunicação oral)**

Cansado, I.P.P.; Mourão, P.A.M.; Almodôvar, V.; Gomes, J.A.F.L.; Nabais, J.M.V.; Ribeiro Carrott, M.M.L.; Carrott, P.J.M.; XX Encontro Luso-Galego de Química. 2014, 255 (ISBN: 978-989-98541-7-8). **(Póster)**

Gomes, J.A.F.L.; Azaruja, B.C.; Mourão, P.A.M.; MDF and PB activated carbons for adsorption of dyes from liquid phase; VII International Materials Symposium | XVII Conference of Sociedade Portuguesa dos Materiais. 2015. **(Póster)**

Almodôvar, V.; Cansado, I.P.P.; Gomes, J.A.F.L.; Mourão, P.A.M.; Adsorption of pesticides onto activated carbons from wood composites; VII International Materials Symposium | XVII Conference of Sociedade Portuguesa dos Materiais. 2015. **(Póster)**

J.A.F.L. Gomes, B.C. Azaruja, P.A.M. Mourão, From MDF and PB wastes to carbon adsorbents for the removal of pollutants; NANOSMAT 2015 pg. 256-257, **(Póster)**.

J. Gomes, P. Mourão, I. Cansado, J. Nabais, P. Carrott, M.M.L. Ribeiro Carrott. "MDF and PB composites wastes used in the production of activated carbons by physical activation", Livro de resumos da 40ª Reunião Ibérica de Adsorção, Évora, Portugal, pp. 143-144, Setembro 2016. URL: <http://www.40ria.uevora.pt/> (**Póster**).

3. Trabalho futuro

O trabalho apresentado nesta dissertação de mestrado é apenas uma pequena parte do trabalho desenvolvido ao longo de quase dois anos no âmbito do projeto de investigação: “Dos desperdícios de compósitos de MDF e PB aos Carvões Ativados” do Centro de Química de Évora da Universidade de Évora.

Assim, é de todo relevante referir, neste momento os pontos que foram dados como trabalho futuro para o projeto como um todo, incluindo uma desejável evolução para um trabalho de doutoramento.

Tendo em mente que o processo de produção de carvões ativados por ativação física a partir destes precursores revelou-se bastante reprodutível, um dos pontos a desenvolver em estudos subsequentes é o aumento da escala de produção destes materiais, recorrendo a instalações de maiores capacidades e meios de preparação dos monólitos menos rudimentares.

Outro ponto a desenvolver será a otimização do sistema de adsorção em contínuo, explorando assim todas as suas capacidades para aumentar o conhecimento dos diversos processos de adsorção que ocorrem em meios complexos, onde a variável cinética do fluído toma uma importância bastante relevante.

Por fim, é de grande interesse o estudo de fluídos com cargas mais semelhantes com o que pode ser encontrado no dia-a-dia, ou seja, criar matrizes complexas e estudar o seu comportamento na presença de um material adsorvente, retirando daí conclusões para o possível scale-up da produção de materiais adsorventes em forma de monólito.

Bibliografia

- [1] Instituto Português de Acreditação, Base de Dados de Empresas Certificadas. 31-12-2016 ed.; 2016.
- [2] 2015 Global Forest Products Facts and Figures; 16669; Food and Agriculture Organization of the United Nations: 2016; p 16.
- [3] Mourão, P. A. M. Desenvolvimento de carvões activados a partir da cortiça Universidade de Évora, Évora, 2005.
- [4] Rowell, R. M., Handbook of wood chemistry and wood composites. Taylor & Francis Group: 2005; p 474.
- [5] Bayraktar, E., Composite Materials. In Reference Module in Materials Science and Materials Engineering, Elsevier: 2017.
- [6] European Panel Federation. <http://europanel.org/> (último acesso em 20-08-2017).
- [7] Sonae Indústria. www.sonaeindustria.com (último acesso em 05-09-2017).
- [8] Hughes, M., Wood and wood products - Manufacture of wood-based panels. Aalto University - Finland, 2016; p 63.
- [9] Facts about Particleboard and MDF; Australian Wood Panels Association Incorporated: Australia, 2012; p 41.
- [10] Marsh, H.; Heintz, E. A.; R.-R, F., Introduction to Carbon Technologies. Universidad de Alicante: 1997.
- [11] Marsh, H.; Rodríguez-Reinoso, F., Activated Carbon. Elsevier Science Ltd: Oxford, 2006.
- [12] Williams, D. R. Earth Fact Sheet. <https://nssdc.gsfc.nasa.gov/planetary/factsheet/earthfact.html> (último acesso em 30-08-2017).
- [13] Byrne, C. E.; Nagle, D. C., Carbonization of wood for advanced materials applications. Carbon 1997, 35 (2), 259-266.
- [14] Kercher, A. K.; Nagle, D. C., Monolithic activated carbon sheets from carbonized medium-density fiberboard. Carbon 2003, 41 (1), 3-13.
- [15] Bansal, R. C.; Goyal, M., Activated Carbon Adsorption. Taylor & Francis Group: 2005; p 487.

[16] Ioannidou, O.; Zabaniotou, A., Agricultural residues as precursors for activated carbon production—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2007, 11 (9), 1966-2005.

[17] Yahya, M. A.; Al-Qodah, Z.; Ngah, C. W. Z., Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2015, 46 (Supplement C), 218-235.

[18] Suhas; Gupta, V. K.; Carrott, P. J. M.; Singh, R.; Chaudhary, M.; Kushwaha, S., Cellulose: A review as natural, modified and activated carbon adsorbent. *Bioresource Technology* 2016, 216 (Supplement C), 1066-1076.

[19] Cai, J.; He, Y.; Yu, X.; Banks, S. W.; Yang, Y.; Zhang, X.; Yu, Y.; Liu, R.; Bridgwater, A. V., Review of physicochemical properties and analytical characterization of lignocellulosic biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2017, 76 (Supplement C), 309-322.

[20] Nagle, D. C.; Byrne, C. E. Carbonized wood and materials formed therefrom. US006051096A, 18-04-2000.

[21] Nagle, D. C.; Byrne, C. E. Carbonized wood and materials formed therefrom. US006124028A, 26-09-2000.

[22] Gan, Q.; Allen, S. J.; Matthews, R., Activation of waste MDF sawdust charcoal and its reactive dye adsorption characteristics. *Waste Management* 2004, 24 (8), 841-848.

[23] Wu, Y.; Jin, X.-J.; Zhang, J., Characteristics of nitrogen-enriched activated carbon prepared from waste medium density fiberboard by potassium hydroxide. *Journal of Wood Science* 2013, 59 (2), 133-140.

[24] Girods, P.; Dufour, A.; Fierro, V.; Rogaume, Y.; Rogaume, C.; Zoulalian, A.; Celzard, A., Activated carbons prepared from wood particleboard wastes: Characterisation and phenol adsorption capacities. *Journal of Hazardous Materials* 2009, 166 (1), 491-501.

[25] Vanreppelen, K.; Kuppens, T.; Thewys, T.; Carleer, R.; Yperman, J.; Schreurs, S., Activated carbon from co-pyrolysis of particle board and melamine (urea) formaldehyde resin: A techno-economic evaluation. *Chemical Engineering Journal* 2011, 172 (2), 835-846.

[26] Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquérol, J.; Siemieniewska, T., *Pure and Applied Chemistry* 1985, 57.

[27] Rouquerol, J.; Avnir, D.; Fairbridge, C. W.; Everett, D. H.; Haynes, J. M.; Pernicone, N.; Ramsay, J. D. F.; Sing, K. S. W.; Unger, K. K., *Pure and Applied Chemistry* 1994, 66.

[28] Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark Alexander, V.; Olivier James, P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing Kenneth, S. W., *Physisorption of gases, with special*

reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). In *Pure and Applied Chemistry*, 2015; Vol. 87, p 1051.

- [29] Gregg, S. J.; Sing, K. S. W., *Adsorption, Surface Area and Porosity*. 2^a ed.; 1982.
- [30] Carrott, P. J. M.; Nabais, J. M. V.; Ribeiro Carrott, M. M. L.; Menéndez, J. A., Thermal treatments of activated carbon fibres using a microwave furnace. *Microporous and Mesoporous Materials* 2001, 47 (2), 243-252.
- [31] El-Hendawy, A.-N. A.; Samra, S. E.; Girgis, B. S., Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2001, 180 (3), 209-221.
- [32] Carrott, P. J. M.; Nabais, J. M. V.; Ribeiro Carrott, M. M. L.; Pajares, J. A., Preparation of activated carbon fibres from acrylic textile fibres. *Carbon* 2001, 39 (10), 1543-1555.
- [33] Nabais, J. M. V. *Preparação e modificação de fibras de carbono activadas a partir de fibras têxteis acrílicas*. Universidade de Évora, Évora, 2002.
- [34] Yang, T.; Lua, A. C., Characteristics of activated carbons prepared from pistachio-nut shells by physical activation. *Journal of Colloid and Interface Science* 2003, 267 (2), 408-417.
- [35] Mourão, P. A. M.; Carrott, P. J. M.; Ribeiro Carrott, M. M. L., Application of different equations to adsorption isotherms of phenolic compounds on activated carbons prepared from cork. *Carbon* 2006, 44 (12), 2422-2429.
- [36] Amaya, A.; Medero, N.; Tancredi, N.; Silva, H.; Deiana, C., Activated carbon briquettes from biomass materials. *Bioresource Technology* 2007, 98 (8), 1635-1641.
- [37] Rouquerol, J.; Sing, K. S. W.; Llewellyn, P.; Maurin, G., *Adsorption by Powders and Porous Solids (Second Edition)*. Academic Press: Oxford, 2014.
- [38] Gergova, K.; Eser, S., Effects of activation method on the pore structure of activated carbons from apricot stones. *Carbon* 1996, 34 (7), 879-888.
- [39] Warhurst, A. M.; Fowler, G. D.; McConnachie, G. L.; Pollard, S. J. T., Pore structure and adsorption characteristics of steam pyrolysis carbons from *Moringa oleifera*. *Carbon* 1997, 35 (8), 1039-1045.
- [40] Gaspard, S.; Altenor, S.; Dawson, E. A.; Barnes, P. A.; Ouensanga, A., Activated carbon from vetiver roots: Gas and liquid adsorption studies. *Journal of Hazardous Materials* 2007, 144 (1), 73-81.

- [41] Nabais, J. M. V.; Gomes, J. A.; Suhas; Carrott, P. J. M.; Laginhas, C.; Roman, S., Phenol removal onto novel activated carbons made from lignocellulosic precursors: Influence of surface properties. *Journal of Hazardous Materials* 2009, 167 (1), 904-910.
- [42] Pastor-Villegas, J.; Valenzuela-Calahorro, C.; Bernalte-Garcia, A.; Gomez-Serrano, V., Characterization study of char and activated carbon prepared from raw and extracted rockrose. *Carbon* 1993, 31 (7), 1061-1069.
- [43] Gomez-Serrano, V.; Valenzuela-Calahorro, C.; Pastor-Villegas, J., Characterization of rockrose wood, char and activated carbon. *Biomass and Bioenergy* 1993, 4 (5), 355-364.
- [44] Gomez-Serrano, V.; Pastor-Villegas, J.; Perez-Florindo, A.; Duran-Valle, C.; Valenzuela-Calahorro, C., FT-IR study of rockrose and of char and activated carbon. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 1996, 36 (1), 71-80.
- [45] Ibarra, J.; Muñoz, E.; Moliner, R., FTIR study of the evolution of coal structure during the coalification process. *Organic Geochemistry* 1996, 24 (6), 725-735.
- [46] Sgriccia, N.; Hawley, M. C.; Misra, M., Characterization of natural fiber surfaces and natural fiber composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2008, 39 (10), 1632-1637.
- [47] Gomes, J. A. F. L.; Azaruja, B. A.; Mourão, P. A. M., From MDF and PB wastes to adsorbents for the removal of pollutants. *Applied Surface Science* 2016, 380, 119-126.
- [48] Cansado, I. P. P.; Mourão, P. A. M.; Gomes, J. A. F. L.; Almodôvar, V., Adsorption of MCPA, 2,4-D and diuron onto activated carbons from wood composites. *Ciência & Tecnologia dos Materiais* 2017, 29 (1), e224-e228.
- [49] Gomes, J. A. F. L.; Azaruja, B. C.; Mourão, P. A. M., MDF and PB activated carbons for adsorption of dyes from liquid phase. *Ciência & Tecnologia dos Materiais* 2017, 29 (1), e219-e223.
- [50] David, E., Production of eco-materials from organic wastes by pyrolysis process. *Journal of Alloys and Compounds* 2008, 452 (1), 188-193.
- [51] Lillo-Ródenas, M. A.; Marco-Lozar, J. P.; Cazorla-Amorós, D.; Linares-Solano, A., Activated carbons prepared by pyrolysis of mixtures of carbon precursor/alkaline hydroxide. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2007, 80 (1), 166-174.
- [52] Puziy, A. M.; Poddubnaya, O. I.; Martínez-Alonso, A.; Castro-Muñiz, A.; Suárez-García, F.; Tascón, J. M. D., Oxygen and phosphorus enriched carbons from lignocellulosic material. *Carbon* 2007, 45 (10), 1941-1950.

- [53] Gerçel, Ö.; Özcan, A.; Özcan, A. S.; Gerçel, H. F., Preparation of activated carbon from a renewable bio-plant of *Euphorbia rigida* by H₂SO₄ activation and its adsorption behavior in aqueous solutions. *Applied Surface Science* 2007, 253 (11), 4843-4852.
- [54] Webb, P. A.; Orr, C.; Camp, R. W., Analytical methods in fine particle technology Micromeritics Instrument Corporation: 1997; p 301.
- [55] Noh, J. S.; Schwarz, J. A., Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration. *Journal of Colloid and Interface Science* 1989, 130 (1), 157-164.
- [56] Błażewicz, S.; Świątkowski, A.; Trznadel, B. J., The influence of heat treatment on activated carbon structure and porosity. *Carbon* 1999, 37 (4), 693-700.
- [57] Yagub, M. T.; Sen, T. K.; Afroze, S.; Ang, H. M., Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advances in Colloid and Interface Science* 2014, 209 (Supplement C), 172-184.
- [58] Cherifi, H.; Fatiha, B.; Salah, H., Kinetic studies on the adsorption of methylene blue onto vegetal fiber activated carbons. *Applied Surface Science* 2013, 282 (Supplement C), 52-59.
- [59] Ioannou, Z.; Simitzis, J., Adsorption kinetics of phenol and 3-nitrophenol from aqueous solutions on conventional and novel carbons. *Journal of Hazardous Materials* 2009, 171 (1), 954-964.
- [60] Makrigianni, V.; Giannakas, A.; Deligiannakis, Y.; Konstantinou, I., Adsorption of phenol and methylene blue from aqueous solutions by pyrolytic tire char: Equilibrium and kinetic studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2015, 3 (1), 574-582.
- [61] Tseng, R.-L.; Wu, F.-C.; Juang, R.-S., Characteristics and applications of the Lagergren's first-order equation for adsorption kinetics. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 2010, 41 (6), 661-669.
- [62] Liu, Y., New insights into pseudo-second-order kinetic equation for adsorption. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2008, 320 (1), 275-278.
- [63] Qiu, H.; Lv, L.; Pan, B.-c.; Zhang, Q.-j.; Zhang, W.-m.; Zhang, Q.-x., Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University-SCIENCE A* 2009, 10 (5), 716-724.
- [64] Jung, K.-W.; Choi, B. H.; Hwang, M.-J.; Jeong, T.-U.; Ahn, K.-H., Fabrication of granular activated carbons derived from spent coffee grounds by entrapment in calcium alginate beads for adsorption of acid orange 7 and methylene blue. *Bioresource Technology* 2016, 219 (Supplement C), 185-195.
- [65] ASTM D2866-11, Standard Test Method for Total Ash Content of Activated Carbon. ASTM International: West Conshohocken, PA, 2011.

- [66] Li, K. Y.; Fleischmann, C. M.; Spearpoint, M. J., Determining thermal physical properties of pyrolyzing New Zealand medium density fibreboard (MDF). *Chemical Engineering Science* 2013, 95 (Supplement C), 211-220.
- [67] Stoeckli, H. F., Microporous carbons and their characterization: The present state of the art. *Carbon* 1990, 28 (1), 1-6.
- [68] Hermans, P. H.; Weidinger, A., X-ray studies on the crystallinity of cellulose. *Journal of Polymer Science* 1949, 4 (2), 135-144.
- [69] Thygesen, A.; Oddershede, J.; Lilholt, H.; Thomsen, A. B.; Ståhl, K., On the determination of crystallinity and cellulose content in plant fibres. *Cellulose* 2005, 12 (6), 563.
- [70] Moreno-Castilla, C.; Rivera-Utrilla, J.; López-Ramón, M. V.; carrasco-Marín, F., Adsorption of some substituted phenols on activated carbons from a bituminous coal. *Carbon* 1995, 33 (6), 845-851.
- [71] Mattson, J. A.; Mark, H. B.; Malbin, M. D.; Weber, W. J.; Crittenden, J. C., Surface chemistry of active carbon: Specific adsorption of phenols. *Journal of Colloid and Interface Science* 1969, 31 (1), 116-130.
- [72] Liu, X.; Pinto, N. G., Ideal adsorbed phase model for adsorption of phenolic compounds on activated carbon. *Carbon* 1997, 35 (9), 1387-1397.
- [73] Zogorski, J. S.; Faust, S. D.; Haas, J. H., The kinetics of adsorption of phenols by granular activated carbon. *Journal of Colloid and Interface Science* 1976, 55 (2), 329-341.
- [74] Chemicalize, <https://chemicalize.com/>, ChemAxon Ltd (último acesso em 03-12-2017).
- [75] Yuh-Shan, H., Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. *Scientometrics* 2004, 59 (1), 171-177.
- [76] Ho, Y. S.; McKay, G., Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chemical Engineering Journal* 1998, 70 (2), 115-124.
- [77] Fierro, V.; Torné-Fernández, V.; Montané, D.; Celzard, A., Adsorption of phenol onto activated carbons having different textural and surface properties. *Microporous and Mesoporous Materials* 2008, 111 (1), 276-284.
- [78] Kannan, N.; Sundaram, M. M., Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study. *Dyes and Pigments* 2001, 51 (1), 25-40.

[79] Wu, F.-C.; Tseng, R.-L.; Juang, R.-S., Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics. *Chemical Engineering Journal* 2009, 153 (1), 1-8.

[80] Cheung, W. H.; Szeto, Y. S.; McKay, G., Intraparticle diffusion processes during acid dye adsorption onto chitosan. *Bioresource Technology* 2007, 98 (15), 2897-2904.

Apêndices

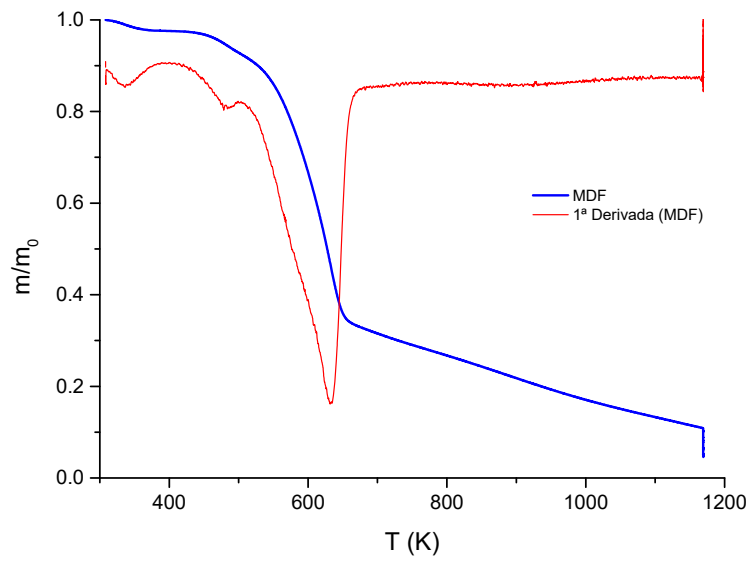


Figura A. 1 - Perfil deTGA do MDF com a 1ª derivada

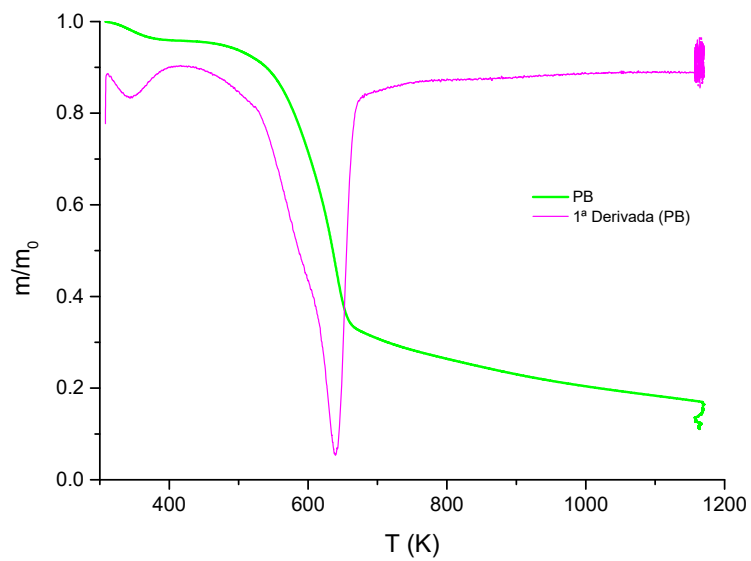


Figura A. 2 - Perfil de TGA do PB com a 1ª derivada

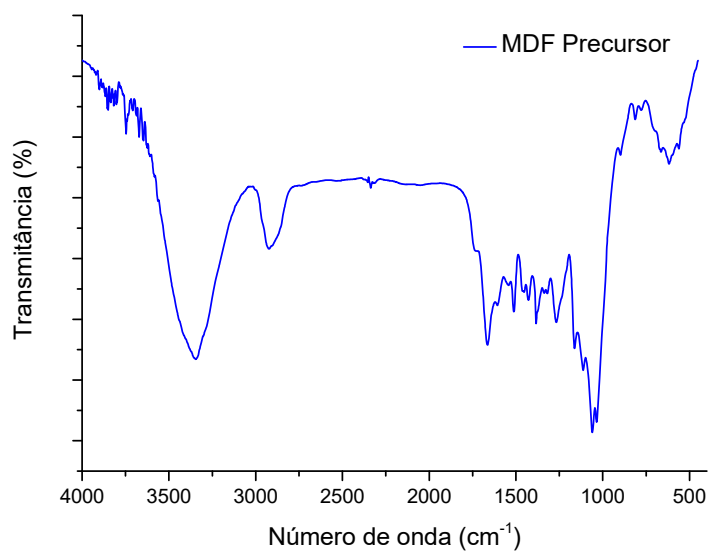


Figura A. 3 - Espectro FTIR do precursor MDF

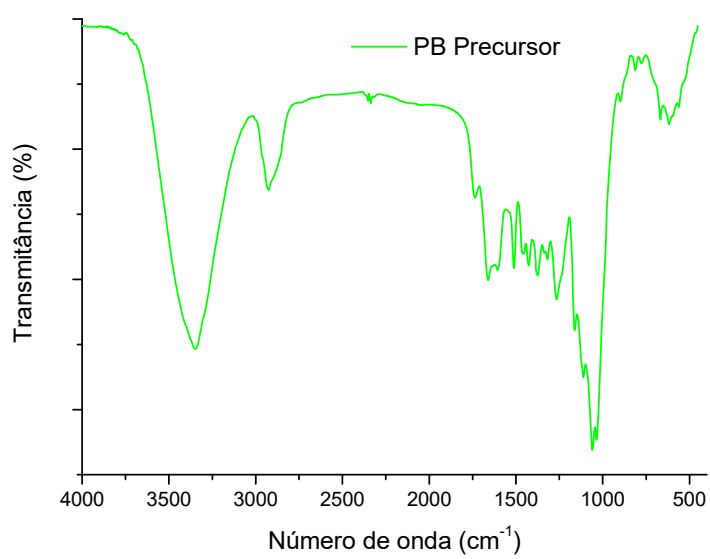


Figura A. 4 - Espectro FTIR do precursor PB

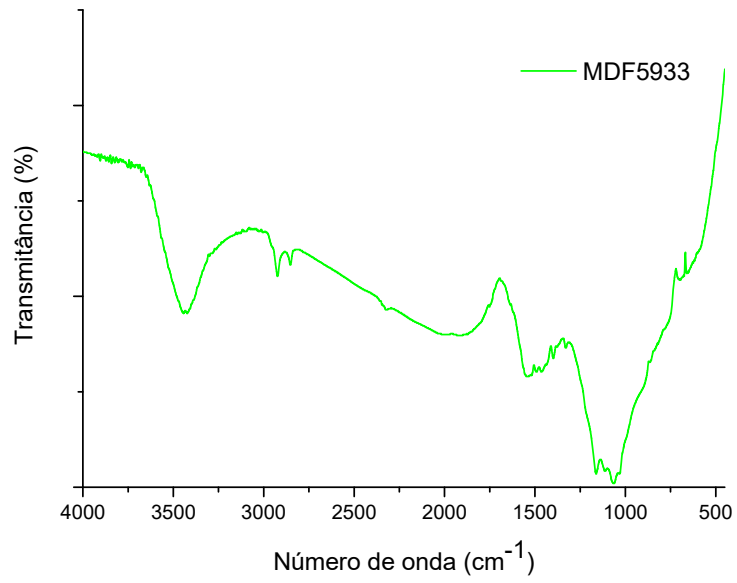


Figura A. 5 - Espectro FTIR da amostra MDF5933

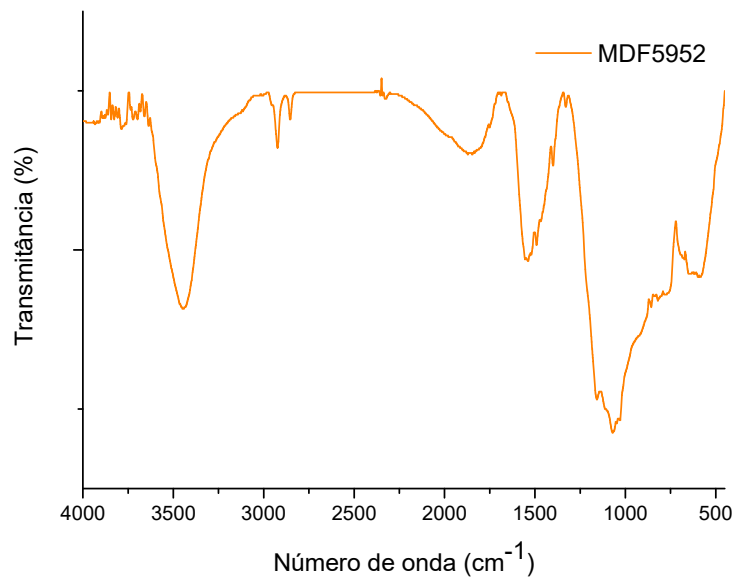


Figura A. 6 - Espectro FTIR da amostra MDF5952

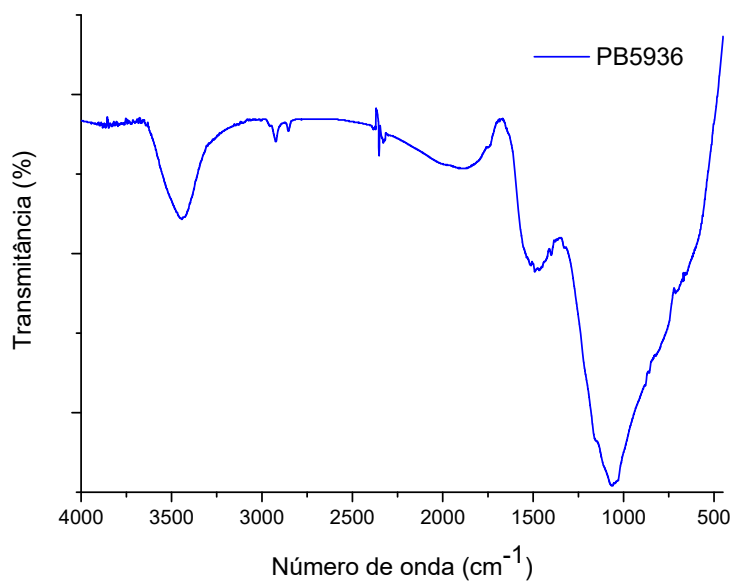


Figura A. 7 - Espectro FTIR da amostra PB5936

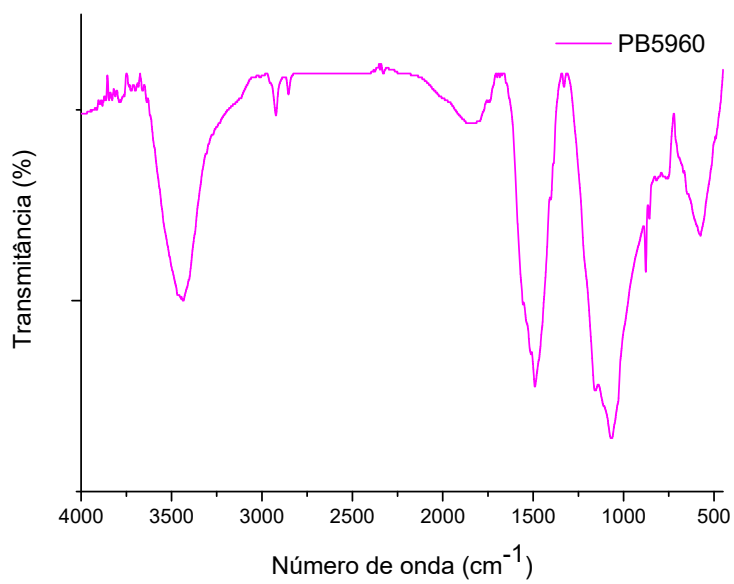


Figura A. 8 - Espectro FTIR da amostra PB5960

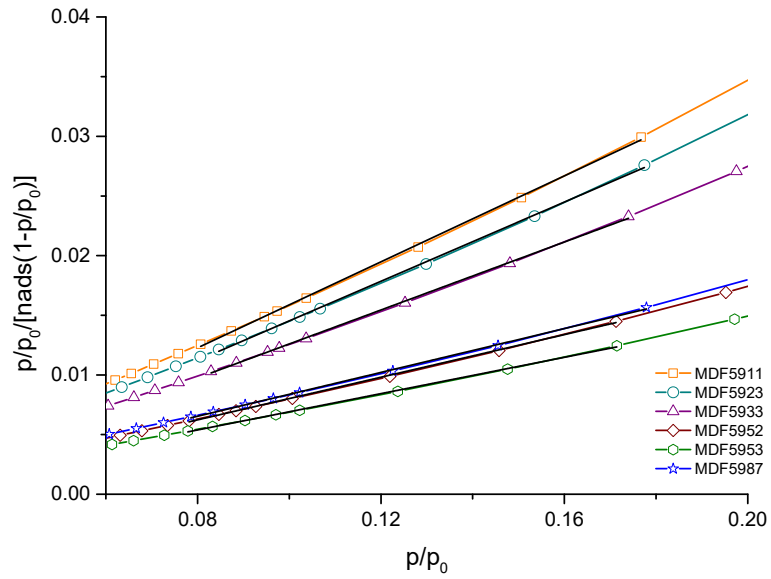


Figura A. 9 - Aplicação da equação BET às isotérmicas de adsorção de nitrogênio a 77K das amostras produzidas a partir de MDF

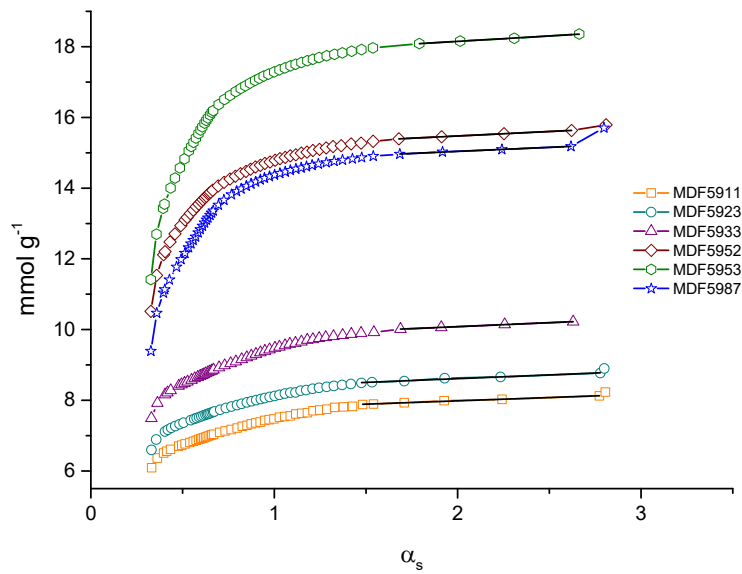


Figura A. 10 - - Aplicação da equação α_s às isotérmicas de adsorção de nitrogênio a 77K das amostras produzidas a partir de MDF

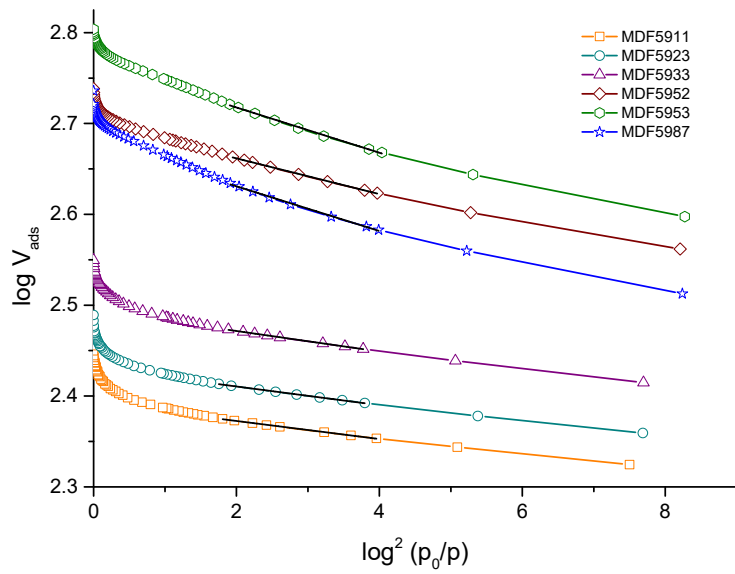


Figura A. 11 - - Aplicação da equação DR às isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77K das amostras produzidas a partir de MDF

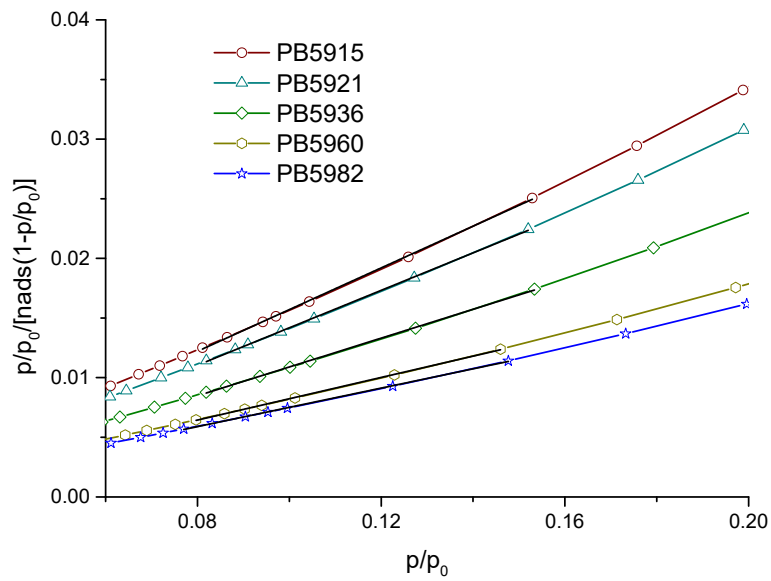


Figura A. 12 - - Aplicação da equação BET às isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77K das amostras produzidas a partir de PB

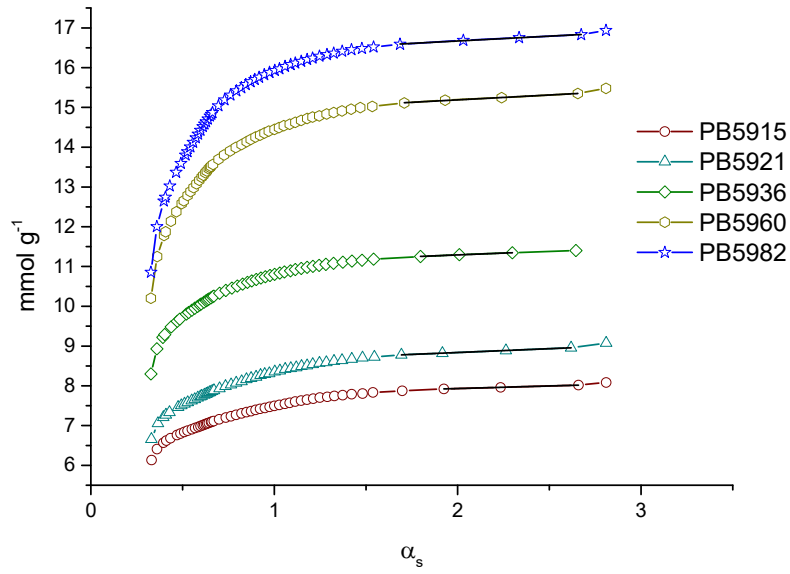


Figura A. 13 - Aplicação da equação α_s às isotérmicas de adsorção de nitrogênio a 77K das amostras produzidas a partir de PB

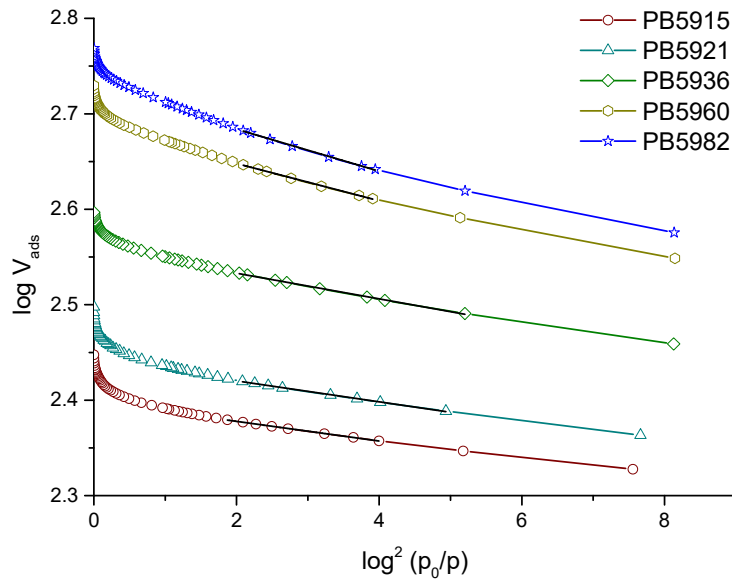


Figura A. 14 - Aplicação da equação DR às isotérmicas de adsorção de nitrogênio a 77K das amostras produzidas a partir de PB

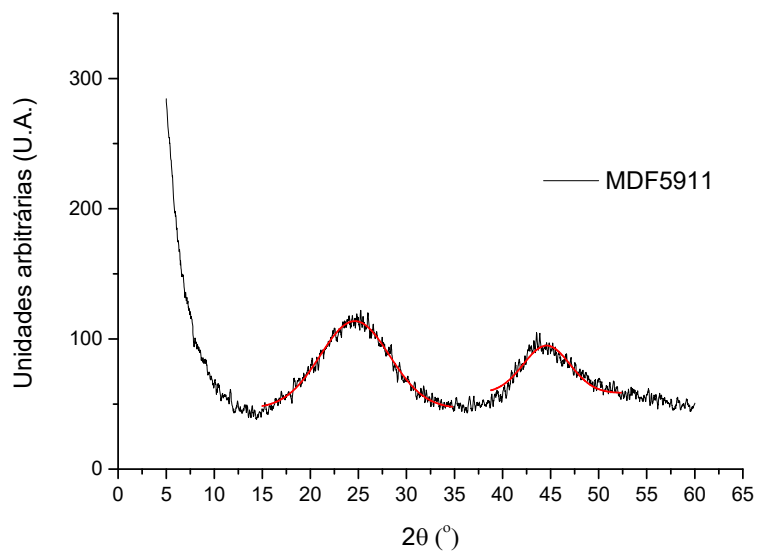


Figura A. 15 - Difratoograma de raios X da amostra MDF5911

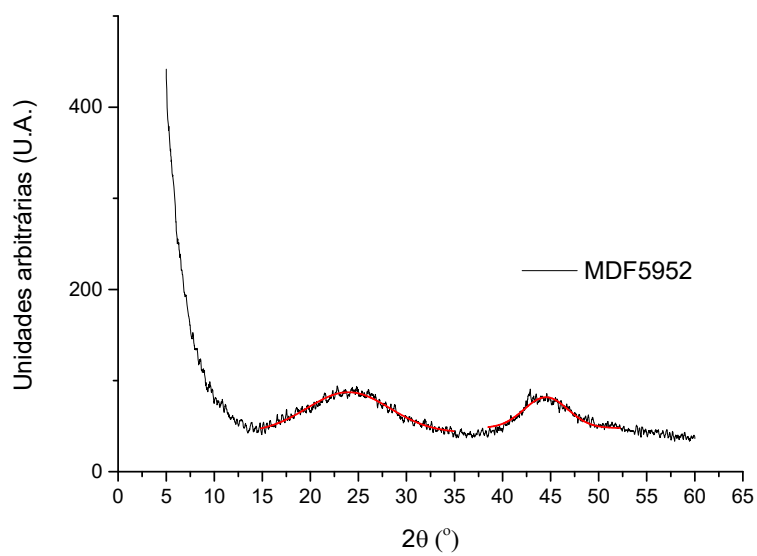


Figura A. 16 - Difratoograma de raios X da amostra MDF5952

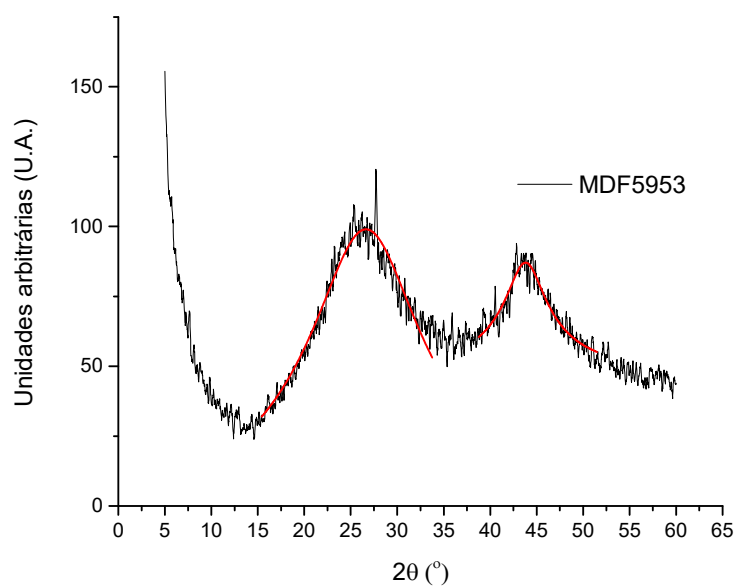


Figura A. 17 - Difratoograma de raios X da amostra MDF5953

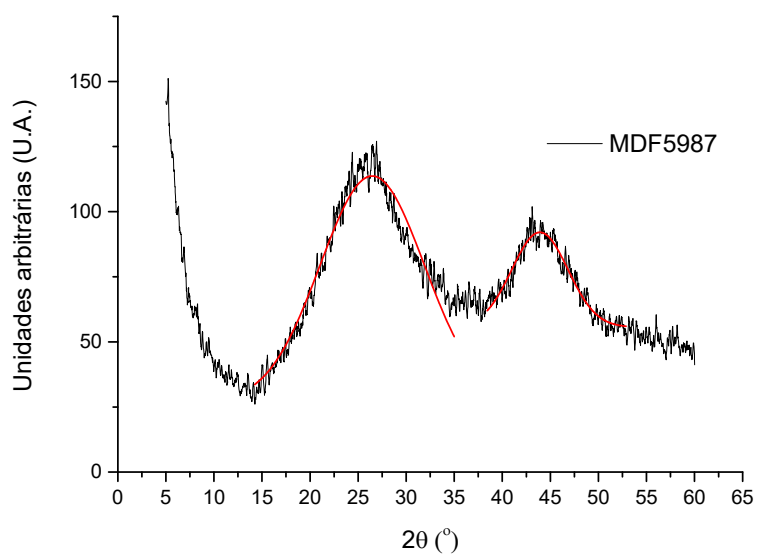


Figura A. 18 - Difratoograma de raios X da amostra MDF5987

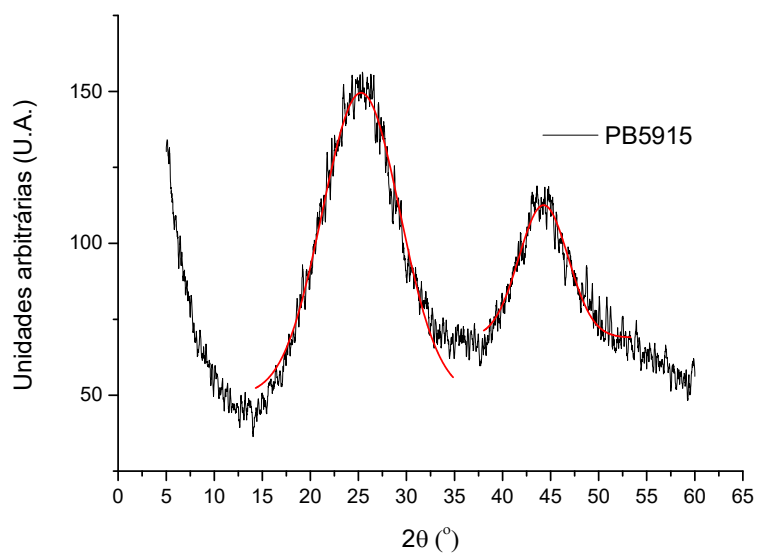


Figura A. 19 - Difratoograma de raios X da amostra PB5915

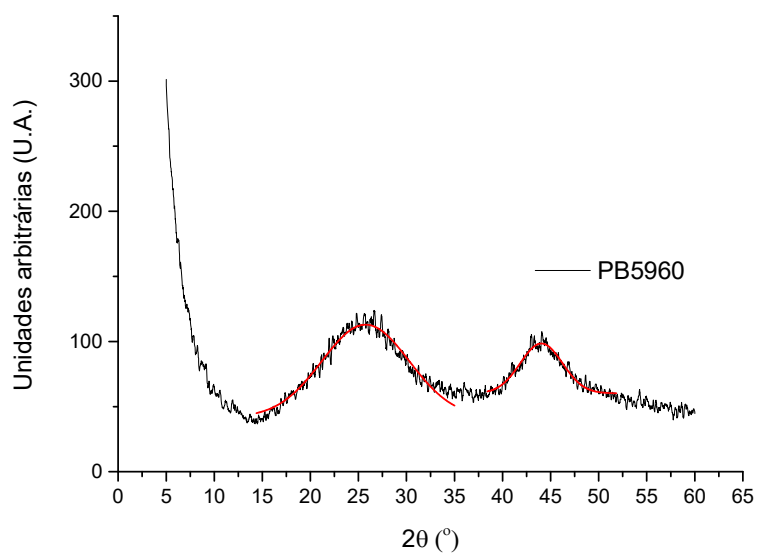


Figura A. 20 - Difratoograma de raios X da amostra PB5960

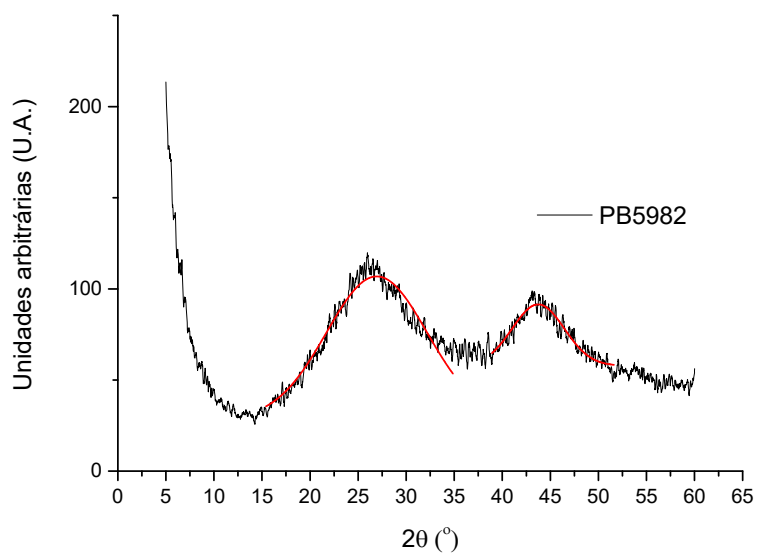


Figura A. 21 - Difratoograma de raios X da amostra PB5982

Anexos

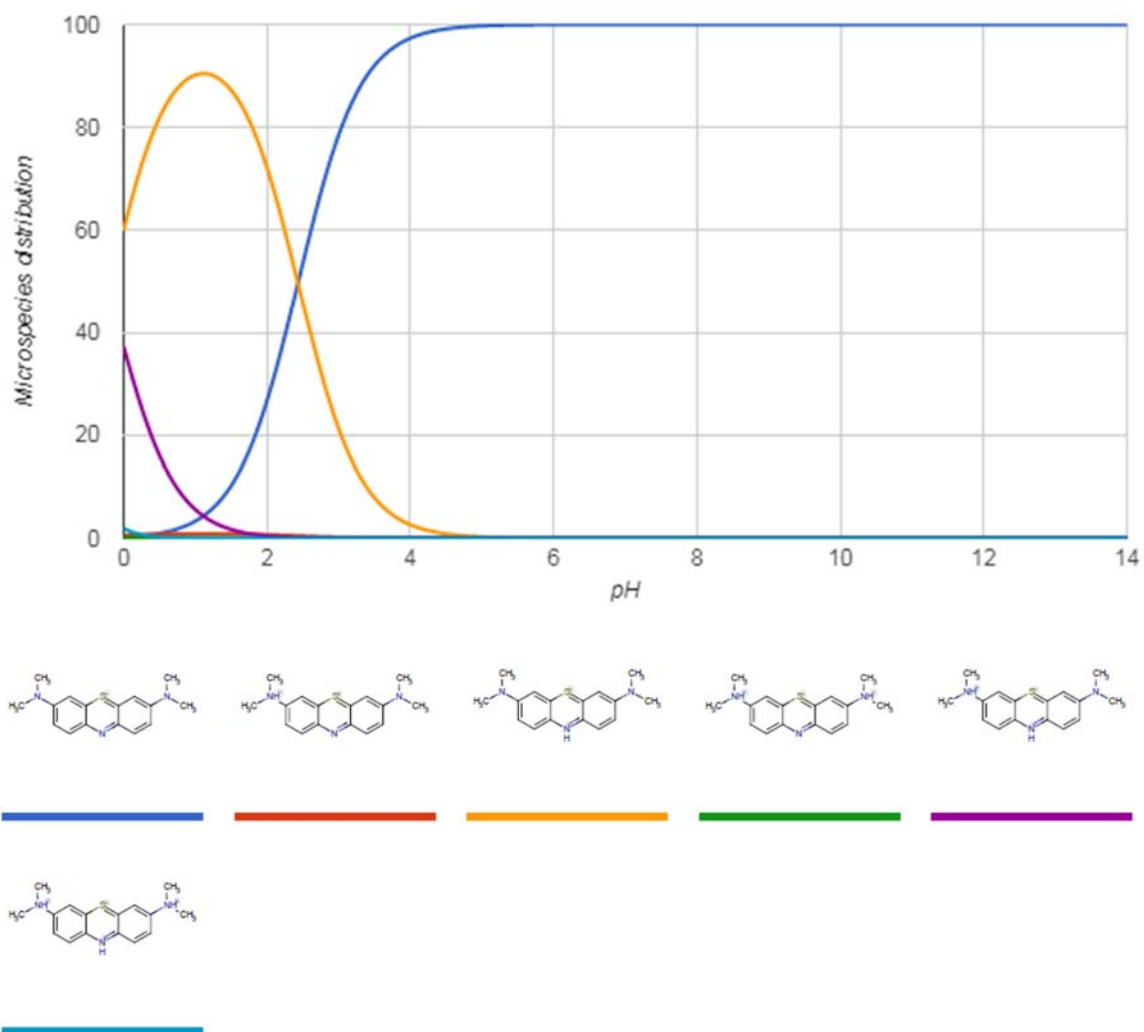


Figura A. 22 - Diagramas de especiação do azul-de-metileno em função do pH do meio, disponível em <https://chemicalize.com> [74].

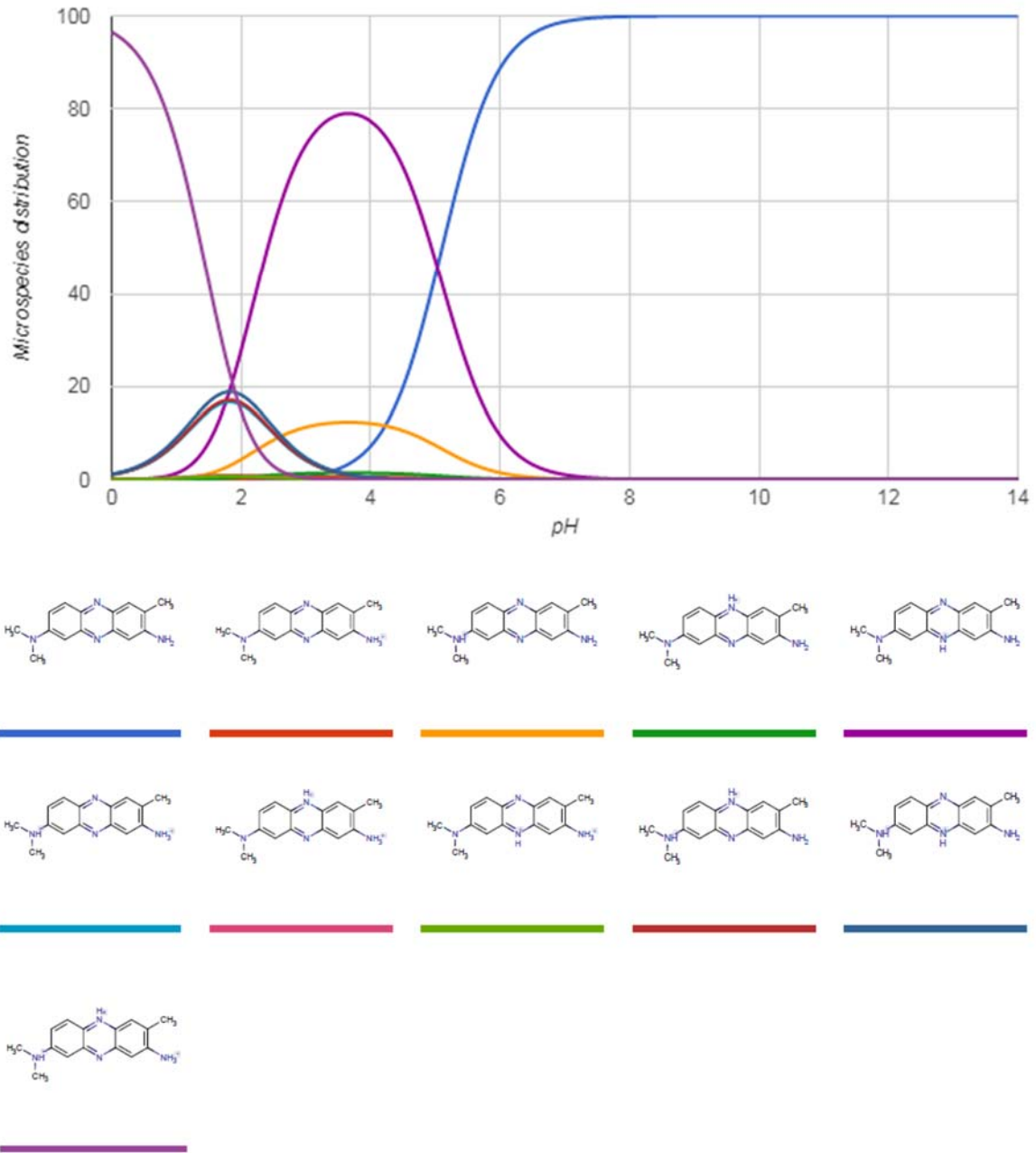


Figura A. 23 - Diagramas de especiação do vermelho neutro em função do pH do meio, disponível em <https://chemicalize.com> [74].