



Universidade de Évora - Instituto de Investigação e Formação Avançada

Programa de Doutoramento em Química

Tese de Doutoramento

**Desenvolvimento de carvões ativados com base em novos
precursores naturais oriundos de Angola**

Emílio Figueira Tchikuala

Orientador(es) | João Manuel Valente Nabais
Paulo Alexandre Mira Mourão

Évora 2020



Universidade de Évora - Instituto de Investigação e Formação Avançada

Programa de Doutoramento em Química

Tese de Doutoramento

**Desenvolvimento de carvões ativados com base em novos
precursores naturais oriundos de Angola**

Emílio Figueira Tchikuala

Orientador(es) | João Manuel Valente Nabais
Paulo Alexandre Mira Mourão

Évora 2020



A tese de doutoramento foi objeto de apreciação e discussão pública pelo seguinte júri nomeado pelo Diretor do Instituto de Investigação e Formação Avançada:

- Presidente | António José Estevão Grande Candeias (Universidade de Évora)
- Vogal | João Manuel Pires da Silva (Universidade de Lisboa - Faculdade de Ciências)
- Vogal | Luís Filipe Guerreiro Martins (Universidade de Évora)
- Vogal | Maria Luisa Leal da Silva Marques (Universidade de Lisboa)
- Vogal | Sílvia Róman Suero (Universidad de Extremadura)
- Vogal-orientador | Paulo Alexandre Mira Mourão (Universidade de Évora)

Este trabalho não se encontra escrito segundo o novo acordo ortográfico

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho ao meu querido Pai, Emílio Kutaya, meus queridos avôs, meus queridos irmãos, Martinho Antonio Wimbo, Lopes Tchifundo, Benvinda Bimbi e Alice Dulce Setunda (Póstumos) que tanto gostaria de encontrar ao regressar a casa e receber o abraço deles a exemplo de quando parti para Portugal, onde nenhum de nós sabia que fosse o último abraço.

Dedico o mesmo a minha querida Mãe Angelia Walende, minha querida esposa Emília Tchilombo Segunda, meus filhos, irmãos, sobrinhos (a) e toda família.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela vida e pela saúde que me proporcionou durante a minha formação e realização desta Investigação.

Agradeço,

À minha família, em especial os meus pais que desde cedo enveredaram pela minha formação, os meus sinceros agradecimentos, com amor e carinho.

À todos os meus professores desde o ensino primário até ao ensino superior que ajudaram a construir a base da minha formação, expresso os meus sinceros agradecimentos.

É de realçar o papel dos meus orientadores deste trabalho, Investigador Doutor Paulo Alexandre Mira Mourão e o Professor Doutor João Manuel Valente Nabais, por terem assumido tão grande responsabilidade e por toda dedicação concedida a este trabalho científico, homens de trato simples dotados de muita experiência e mestria acima da meta. Tiveram não só como orientadores e sempre presente, objetivos e extremamente acessíveis mais como exemplo de dedicação e disciplina e muitas vezes tiveram de sacrificar as suas famílias para estarem em volta do meu trabalho sem terem em conta os feriados e fins de semanas. Deixo uma palavra de agradecimentos às suas famílias por terem compreendido e cooperado com estas difíceis circunstâncias. A sua forma de estar e de verem o mundo foi um apoio fundamental para mim ao longo destes anos, com eles aprendi não só a ciência, aprendi que a relação interpessoal é muito mais importante para tornar as coisas possíveis e transpor barreiras.

Agradeço à memória do Professor Doutor Peter Joseph Michael Carrott, que tanto gostaria que estivesse na discussão deste trabalho, por todo conhecimento transmitido pela atenção prestada durante o meu percurso académico. Homem de trato simples, de notável mestria, afectuoso e dotado de compreensão que sempre mostrou durante as aulas, seminários, na convivência do dia a dia no Laboratório e fora do contexto de trabalho, pelas palavras de incentivo e a preocupação que sempre teve em resolver os meus problemas e vontade de me ver a concluir o doutoramento.

Agradeço à Professora Doutora Maria Manuela Lopes Ribeiro Carrott, pelas suas elevadas competências científicas, de notável experiência demonstradas e pelos

ensinamentos transmitidos durante a minha formação, pelo apoio prestado e permanente disponibilidade para ajudar a resolver o que lhe fosse apresentado, pelas palavras de incentivo que nunca faltaram para que pudesse concluir a escrita da tese.

A todos os professores que fizeram parte da grande equipa do curso de Doutoramento em Química, da Universidade de Évora, Escola de Ciências e Tecnologia, Departamento de Química (Centro de Química de Évora-Portugal) pelos valiosos ensinamentos e orientações prestadas com inteligência e dedicação, que muito fizeram por mim.

Uma palavra de agradecimento vai para a Professora Doutora Isabel Pestana da Paixão, pelo apoio incondicional no Laboratório de Química de Superfícies e a todo seu auxílio e disponibilidade ao longo de todo trabalho laboratorial e por ter estado sempre acessível ao longo do meu trabalho para esclarecer qualquer dúvida.

Uma palavra de agradecimento ao meu amigo, Carlos Eduardo Costa Laginhas, por ter estado sempre disponível ao longo do meu curso para esclarecer qualquer dúvida teórica e experimental no Laboratório de Química de Superfícies, pela socialização que deu na minha vida em momentos que precisei, o afecto que recebi e continuo recebendo da sua família e dos integrantes da Associação de Jogos Tradicionais da Guarda e pelo Continente Europeu, quantos amigos meteu no meu caminho! Quantas alegrias me proporcionou.

Aos meus antigos amigos e colegas de Laboratório, Luísa Maria Leal da Silva Marques, José Alexandre Fernandes Lucas Gomes, Cristovão Ramiro Belo, Agostinho Arcajo de Jesus, Joana Valério, Rita Penedo, um muito obrigado pela enorme amizade, espírito de camaradagem carinho paciência optimismo e entreaajuda nos momentos que mais precisei.

Agradeço à minha amiga e colega Sílvia Macedo Arante, pela amizade afecto, auxílio e disponibilidade ao longo de trabalho laboratorial e por estar sempre pronta em esclarecer qualquer dúvida e sem ter lhe faltado palavras de encorajamento académico.

Agradeço ao Dr. Oneid Divanon dos S. Lucas e a Dona Vera Lourenço, por terem me ajudado quando mais precisei.

Uma palavra de agradecimento para, Elisabete da Palama Carreiro, Carolina Silva Marques, Luís Fernandes, pela amizade e partilha de diálogo dentro e fora do Laboratório, sempre presente com uma palavra de otimismo de encorajamento académico, da ajuda e convívio durante o percurso académico.

Meu agradecimento vai para os funcionários do Departamento de Química pela ajuda e simpatia, em especial a Dona Ana Maria e Dona Aida Graça.

Um muito obrigado vai para à Dra. Rita Martins, Dra. Cristina Centeno, Dra. Susete Murteira dos Serviços da Ação Social da Universidade de Évora e à toda equipe que soube me servir durante a minha formação e em especial aos funcionários da Residência António Gedeão.

Aproveito deixar uma palavra de gratidão à todos amigos e colegas de todos Continentes que fizeram parte na minha convivência académica, tais como: África, Europa, Ásia, Austrália e as Américas, para não ter de citar nomes de países nem mesmo de amigos pela vastidão da amizade que Deus me deu.

Agradeço à Professora Doutora Sílvia Román Suero, do Departamento de Engenharia Química e Química Física da Universidade de Badajoz- Espanha por ceder o equipamento de Laboratório (Trituradora) e pela disponibilidade em ajudar sempre que foi necessário.

Ao Professor Doutor Francisco Bandeira, então Decano do ISCED de Benguela, homem de trato simples, a quem devo maior gratidão por me ter aceite e confiado ao desafio de prosseguir com a minha formação académica.

Agradeço à Professora Doutora Cristina da Universidade de Havana e o Professor Doutor João Prata da Universidade de Coimbra pela identificação dos nomes científicos das plantas dos precursores estudados.

Agradeço aos colegas da Universidade Katyavala Bwila (ISCED- Benguela), em especial, Professores do Departamento de Ciências Exactas do ISCED- Benguela (Professor David Benje Mukuenje).

Agradeço aos amigos, Professor Domingos Pascoal, Augusto Rasga, Nelson Jamba, pelo apoio prestado e companheirismo.

Agradeço aos amigos, e meus irmãos, Pires, Binji, Benjamim, Matilde, João Huvi, João Bongue, pelos seus préstimos pela protidão que sempre mostraram na colheita dos precursores e outros.

Uma palavra de agradecimento vai para Valentina Maria Segunda (Cheia) e ao Paulino Bambi Ovídio, por toda ajuda prestada quando mais precisei.

Agradeço à Irmã Ana Pina e a Irmã Francisca, pela recepção em Lisboa - Olivais, apoio a acomodação durante a minha estadia em Lisboa e sempre preocupadas com a minha alimentação e outros.

Agradeço a todos integrantes do (CORUÉ) Coro da Universidade de Évora, pela simpatia e integração nacional e internacional que me proporcionou quando mais precisei, sem deixar de apontar as nossas cantorias e fotografias tiradas nos momentos festivos.

Agradeço à Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT, Portugal) o financiamento concedido no âmbito da bolsa de estudo atribuída pelo governo Portugues à Fundação Calouste Gulbenkian (Doutoral Grant nº146128 “Bolsas de apoio à investigação para estudantes de doutoramento dos PALOP”), ao Centro de Química de Évora e ao Departamento de Química da Universidade de Évora.

A todos os elementos do Júri, pela sua disponibilidade para a apreciação deste trabalho.

Finalmente, agradeço a todos aqueles que direta ou indiretamente prestaram o seu apoio material, espiritual e moral e aos que tornaram possível a realização da presente dissertação.



RESUMO

Neste trabalho foi efectuada a produção de carvões activados a partir de desperdícios de madeiras naturais de Angola, designadamente madeira, casca e semente de Embondeiro e madeira de Njiliti, de Tchitiotioli, de Nuati, de Hama e de Candeia. Os materiais produzidos por activação com dióxido de carbono, ácido fosfórico e hidróxido de potássio foram devidamente caracterizados e efectuados estudos para aplicações em fase líquida.

Por FTIR foi possível identificar nos CAs obtidos os grupos funcionais álcool, alceno, alceno, amida, ligações (C = O), nomeadamente quinonas, lactonas e pironas. Nas amostras activadas com H_3PO_4 e KOH surgem novas bandas de absorção relativas ao ácido carboxílico com o desaparecimento do grupo pirona. No que diz respeito à estrutura porosa as amostras de carvões activados por dióxido de carbono atingiram área superficial aparente e volume poroso até $2298\text{ m}^2/\text{g}$ e $0,99\text{ cm}^3/\text{g}$, e uma gama de largura média de poros (L_0) entre 0,65 a 3,52 nm respetivamente. As amostras ativadas quimicamente mostram uma área superficial aparente entre 323 e $1682\text{ m}^2/\text{g}$ e volume poroso de 0.17 a $0.65\text{ cm}^3/\text{g}$. Os carvões activados produzidos por activação com dióxido de carbono são de natureza básica, com valores de pzc entre 6.68 e 11.90, enquanto que nos materiais produzidos com activação com KOH e H_3PO_4 são de natureza ácida com pcz entre 2.2 e 4.7.

Amostras seleccionadas foram testadas para a adsorção de alguns pesticidas problemáticos, designadamente MCPA, Diuron e metomil a partir de soluções aquosas. A capacidade de adsorção máxima foi de 325,300 e 180 mg/g para MCPA e Metomil, na amostra S EMB29, e para Diuron na amostra M EMB63, respectivamente.

Podemos destacar neste trabalho a potencial importância para aproveitamento de resíduos agrícolas da província de Benguela com a criação de produtos de valor acrescentado, os carvões activados.

Palavras chave: Madeiras angolanas, desperdícios agrícolas, carvões activados, adsorção, pesticidas.

Astract: Production of activated carbons based in new natural precursors from Angola

In this work the production of activated carbons from natural wood wastes from Angola, namely wood, bark and seed of Embondeiro and wood from Njiliti, from Tchitiotioli, from Nuati, from Hama and from Candeia were produced. Materials produced by activation with carbon dioxide, phosphoric acid and potassium hydroxide were properly characterized and studies were carried out for liquid phase applications.

By FTIR it was possible to identify the functional groups alcohol, alkane and alkene, amide, bonds (C = O), namely quinones and lactones and pyrones. In the samples activated with H_3PO_4 and KOH new absorption bands relative to the carboxylic acid appear with the disappearance of the pyrone group. As far as the porous structure was concerned the carbon dioxide activated carbon samples reached apparent surface area and pore volume up to 2298 m^2/g and 0.99 cm^3/g , and an average pore width range (L_0) between 0.65 to 3.52 nm respectively. The chemically activated samples show an apparent surface area between 323 and 1682 m^2/g and pore volume of 0.17 to 0.65 cm^3/g and average pore width around 1.5 to 6.16 nm. Activated carbons produced by activation with carbon dioxide are basic in nature, with pzc values between 6.68 and 11.90, where as in materials produced with activation with KOH and H_3PO_4 they are acidic with pcz between 2.2 and 4.7.

Selected samples were tested for the adsorption of some problematic pesticides, namely MCPA, Diuron and methomyl from aqueous solutions. The maximum adsorption capacity was 325, 300 and 180 mg/g for MCPA and Metomil, in sample S EMB29, and for Diuron in sample M EMB63, respectively.

We can highlight in this work the potential importance for the use of agricultural waste from the province of Benguela with the creation of value added products, activated carbons.

Keywords: Angolan wood, agricultural wastes, activated carbon, adsorption, pesticides.

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

A= Factor pré-exponencial

a_R = Expoente de Redlich- Peterson

a_m = Área média ocupada por uma molécula de adsorvato na monocamada

A_{BET} = Área BET (área específica aparente)

AC = Carvão activado

A_{ext} = Área externa (método α_s)

AFM = Microscopia de força atómica

b = Coeficiente de adsorção de Langmuir

B_m = Segundo coeficiente virial (molar)

BET= Brunauer-Emmett-Teller

BJH = Barrett- Joyner -Halenda

BdB =Broekhoff e de Boer

BDDT= Brunauer, Deming, Deming e Teller

C_{BET} = Constante BET

C^* = Concentração de saturação do adsorvato

C_{eq} = Concentração de equilíbrio

CA = Carvão Activado

CAs = Carvões Activados

d = Diâmetro molecular ou diâmetro de partícula

d_{002} = Espaçamento interplanar

DA = Dubinin-Astakhov

DR = Dubinin – Radushkevich

DS = Dubinin- Stoeckli

DRS = Dubinin, Radushkevich e Stoeckli

DRIFTS = Espectroscopia de infravermelho no modo de reflectância difusa

DRK = Dubinin-Radushkevich-Kaganer

DTA = Calorimetria Diferencial por Varrimento

DTG = Termogravimetria Diferencial

E = Energia

E_a = Energia de activação

E_o = Energia característica

FTIR = Espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier

FHH = Frenkel - Halsey- Hill

G = Gibbs energia

H = Entalpia

HK = Horvath- Kawazoe

HRTEM = Microscopia electrónica de transmissão de alta resolução

k = Boltzmann constante

k = Parâmetro de Scherrer

K_f = Constante de Freundlich

K_L = Constante de Langmuir

K_{MK} = Constante de McKay

K_R Constante de Redlich-Peterson

k_ϵ = Coeficiente de absorvidade molar

L_o = Largura média de poro

L_c = Altura média da microcristalites

L_a = Largura média das microcristalites

η_f = Expoente de Freundlich

η_{ads} = Quantidade adsorvida por unidade de massa de adsorvente

η_m = Capacidade da monocamada

N_p = Número médio de folhas aromáticas

N_A = Número de Avogadro ($6,022 \times 10^{23} mol^{-1}$)

p^o = pressão de saturação

pcz = Ponto de carga zero

Q_1 = Calor de adsorção da primeira camada

Q_L = Calor de liquefação do gás adsorvente

R= Constante dos gases ideias ($8,314/k^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

SEM = Microscopia electrónica de varrimento

STM = Microscopia de varrimento de efeito de túnel

SAXS = Dispersão de raios X de pequenos ângulos de incidência

STM = Microscopia de varrimento de efeito de túnel

TEM = Microscopia electrónica de transmissão

TPD = Desadsorção em temperatura Programada

TGA = Análise Termogravimetrica

TVFM = Teoria do preenchimento volúmico de microporos

V = volume

V_s = Volume microporoso (pelo método α_s)

V_0 = Volume microporoso (pelo método DR)

V_{mes} = Volume mesoporoso obtido por aplicação do método α_s

V_{total} = Volume total micróporo

V_{ultra} = Volume total dos ultramicroporos

$V_{t(mes)}$ = Volume total mesoporoso obtido por aplicação do método BJH e

XPS = Espectroscopia fotoelectrónica de raios X

β_L = Largura da banda a meia altura

β = Coeficiente de afinidade do adsorvato

β_R = Factor de heterogeneidade

ρ = Densidade do adsorvato

PRECURSORES

M EMB= Madeira de Embondeiro

C EMB= Casca de Embondeiro

S EMB= Semente de Embondeiro

M NJIL= Madeira de Njilite

M TCHIT= Madeira de Tchitiotioli

M NUAT= Madeira de Nuati

M HAMA= Madeira de Hama

M CAND = Madeira de Candeia

ÍNDICE GERAL

| | |
|---|-----------|
| Dedicatória..... | ii |
| Agradecimentos | iii |
| Resumo | vii |
| Lista de Símbolos e Abreviaturas..... | ix |
| Precursores | xii |
| Índice Geral..... | xiii |
| Índice de Figuras..... | xviii |
| Índice de Tabelas | xxxiv |
| 1 . Introdução..... | 3 |
| 1.1. Plano da Tese | 3 |
| 1.2. Carvões Activados | 5 |
| 1.2.1. Prespectiva Histórica | 14 |
| 1.2.2. Produção de Carvões Activados..... | 16 |
| 1.2.2.1. Precursores | 18 |
| 1.2.2.1.1. Madeiras de Origem Africana – Angolana | 23 |
| 1.2.2.2. Carbonização | 24 |
| 1.2.2.3. Activação..... | 25 |
| 1.3. Tecnicas de Caraterização de Carvões Activados | 29 |
| 1.3.1. Caracterização Estrutural por Difraccção de Raios X..... | 29 |
| 1.3.2. Caracterização Textural..... | 31 |
| 1.3.3. Espectroscopia de Infravermelho | 42 |
| 1.3.4. Microscopia Electrónica de Varrimento..... | 42 |
| 1.4. Adsorção em Fase Líquida..... | 43 |
| 2 . Parte Experimental..... | 47 |
| 2.1. Precursores | 47 |
| 2.2. Preparação dos Carvões Activados | 53 |
| 2.2.1. Activação Física..... | 53 |
| 2.2.2. Activação Química..... | 60 |

| | |
|--|-----------|
| 2.3. Caracterização dos Carvões Activados..... | 61 |
| 2.3.1. Análise Elementar..... | 61 |
| 2.3.2. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier. | 62 |
| 2.3.3. Densidade..... | 63 |
| 2.3.4. Ponto de Carga Zero | 64 |
| 2.3.5. Adsorção de N ₂ a 77 K | 64 |
| 2.3.6. Difração de Raios X..... | 65 |
| 2.3.7. Analise Termogravimétrica | 66 |
| 2.4. Adsorção em Fase Líquida..... | 67 |
| 2.4.1. Estudo de adsorção de Diuron | 68 |
| 2.4.1.1. Determinação da concentração..... | 68 |
| 2.4.1.2. Isotérmica de Adsorção..... | 68 |
| 2.4.1.2.1. Cinética de Adsorção..... | 68 |
| 2.4.1.2.2. Estudo da Influência da Concentração | 68 |
| 2.4.1.2.3. Estudo da Influência do pH..... | 68 |
| 2.4.2. Estudo da Adsorção do Metomil | 69 |
| 2.4.2.1. Determinação da Concentração..... | 69 |
| 2.4.2.2. Isotérmica de Adsorção..... | 69 |
| 2.4.2.2.1 Cinetica de Adsorção | 69 |
| 2.4.2.2.2 Estudo da Influência da Concentração..... | 69 |
| 2.4.2.2.3 Estudo da Influência do pH | 70 |
| 2.4.3. Estudo da Adsorção de MCPA | 70 |
| 2.4.3.1. Determinação da Concentração..... | 70 |
| 2.4.3.2. Isotérmica de Adsorção..... | 70 |
| 2.4.3.2.1 Cinetica da Adsorção | 70 |
| 2.4.3.2.2 Estudo da Influência da Concentração..... | 70 |
| 2.4.3.2.3 Estudo da Influência do pH | 71 |
| 3 Apresentação e Discussão de Resultados | 73 |
| 3.1. Caracterização dos precursores..... | 73 |
| 3.2. Caracterização dos processos de activação | 75 |
| 3.2.1. Activação Física..... | 75 |

| | |
|--|------------|
| 3.3. Caracterização dos carvões activados | 81 |
| 3.3.1. Densidade..... | 81 |
| 3.3.2. Análise elementar | 82 |
| 3.3.3. Ponto de carga zero..... | 85 |
| 3.3.4. Espectroscopia de infravermelho..... | 86 |
| 3.3.5 . Caracterização estrutural..... | 104 |
| 3.3.5.1 . Amostras preparadas por activação física | 105 |
| 3.3.5.1.1. Análise comparativa | 138 |
| 3.3.5.2. Amostras preparadas por activação química. | 145 |
| 3.3.6. Difração de raios X nos carvões activados | 156 |
| 3.3.7 Microscopia electrónica de varrimento..... | 167 |
| 3.3.7.1. Amostras activadas fisicamente..... | 167 |
| 3.3.7.2. Amostras Activadas Quimicamente..... | 174 |
| 3.4. Adsorção em fase líquida | 176 |
| 3.4.1. Cinética de adsorção | 176 |
| 3.4.2. Adsorção de Diuron em carvões activados fisicamente..... | 178 |
| 3.4.3. Adsorção de MCPA em carvões activados fisicamente..... | 184 |
| 3.4.4. Adsorção de Metomil em carvões activados fisicamente..... | 186 |
| 3.4.5. Adsorção de MCPA em carvões activados quimicamente..... | 188 |
| 3.4.6. Adsorção de Metomil em carvões activados quimicamente. | 190 |
| 3.4.7. Análise das isotérmicas de adsorção em fase líquida utilizando os modelos de Langmuir e Freundlich..... | 192 |
| 3.4.7.1. Aplicação das equações de Lagmuir e Frendlich as isotérmicas de fase líquida obtidas em carvões activados fisicamente | 193 |
| 3.4.7.2. Adsorção de Diuron..... | 194 |
| 3.7.1.2. Adsorção de MCPA..... | 197 |
| 3.7.1.3. Adsorção de Metomil..... | 198 |
| 3.4.7.2. Aplicação das equações de Langmuir é Frendlich às isotérmicas de fase líquida obtidas em carvões activados quimicamente..... | 199 |
| 3.7.2.1. Adsorção de MCPA..... | 199 |
| 3.7.2.2. Adsorção de Metomil..... | 201 |
| 4. Conclusões | 205 |
| 5. Sugestões de Trabalho Futuro..... | 209 |

| | |
|--|------------|
| 6. Bibliografia..... | 211 |
| 7. Publicações | 228 |
| 8. anexos | 233 |
| Anexo 1. Analise Termogravimetrica dos precursores estudados..... | 233 |
| Anexo 2. Espectros FTIR dos carvões activados M EMB. | 237 |
| Anexo 3. Espectros FTIR de carvões activados C EMB. | 239 |
| Anexo 4. Espectros FTIR de carvões activados S EMB..... | 242 |
| Anexo 5. Espectros FTIR de carvões activados M NJIL. | 244 |
| Anexo 6. Espectro Geral de FTIR carvões activados M TCHIT. | 246 |
| Anexo 7. Espectros FTIR carvões activados M NUAT. | 248 |
| Anexo 8. Espectros FTIR de carvões activados M HAMA. | 250 |
| Anexo 9. Espectro Geral de FTIR carvões activados M CAND..... | 252 |
| Anexo 10. Espectro geral de FTIR carvões activados quimicamente H ₃ PO ₄ . | 255 |
| Anexo 11. Espectro geral de FTIR carvões activados quimicamente KOH.... | 256 |
| Anexo 12. Isotérmicas de adsorção de N ₂ a 77 K carvões activados fisicamente. 257 | |
| Anexo 13. Isotérmica de adsorção de N ₂ a 77 K da amostra de C EMB..... | 260 |
| Anexo 14. Isotérmica geral de adsorção de N ₂ a 77 K da amostra de S EMB. 265 | |
| Anexo 15. Isotérmica de adsorção de N ₂ a 77 K da amostra de M NJIL..... | 268 |
| Anexo 16. Isotérmica geral de adsorção de N ₂ a 77 K da amostra de M TCHIT. 272 | |
| Anexo 17. Isotérmica de adsorção de N ₂ a 77 K da amostra de M NUAT. | 275 |

| | |
|---|-----|
| Anexo 18. Isotérmicas geral de adsorção de N ₂ a 77 K da amostra de M HAMA. | 279 |
| Anexo 19. Isotérmicas geral de adsorção de N ₂ a 77 K da amostra de M CAND. | 282 |
| Anexo 20. Isotérmica de adsorção de nitrogénio, N ₂ 77 K, de carvões activados quimicamente. | 286 |
| Anexo 21. Isotérmica de adsorção de nitrogénio, N ₂ 77 K, carvões activados quimicamente KOH. | 291 |
| Anexo 22. Parâmetros obtidos pela aplicação das equações de Langmuir e Freundlich M EMB (Diuron). | 296 |
| Anexo 23. Parâmetros obtidos pela aplicação das equações de Langmuir e Freundlich (MCPA). | 305 |
| Anexo 24. Parâmetros obtidos pela aplicação das equações de Langmuir e Freundlich (Metomil). | 309 |
| Anexo 25. Parâmetros obtidos pela aplicação das equações de Langmuir e Freundlich (MCPA) H ₃ PO ₄ . | 311 |
| Anexo 26. Parâmetros obtidos pela aplicação das equações de Langmuir e Freundlich (Metomil) H ₃ PO ₄ e KOH. | 314 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1.1: Representação esquemática do carbono não grafitizado (A), e do carbono grafitizado (B) | 7 |
| Figura 1.2: Representação esquemática de diferentes tipos de poro num carvão activado | 8 |
| Figura 1.3: (a) Estrutura molecular de um precursor do tipo celulósico), (b) uma possível estrutura intermediária entre celulose e a de um carvão resultante, (c) Com possíveis estruturas carbonosas altamente defeituosas que, quando interconectadas, produzem microporosidade (d) modelo das amostras em (c) com a localização das moléculas adsorventes..... | 9 |
| Figura 1.4: Modelo bidimensional da estrutura macromolecular do carvão activado | 10 |
| Figura 1.5: Estruturas de grupos funcionais com oxigénio presentes num carvão activado..... | 12 |
| Figura 1.6: Diagrama geral para a produção de carvões activados a partir do precursor | 17 |
| Figura 1.7: Esquema geral para a produção de carvões activados pelos processos de activação física e química. | 17 |
| Figura 1.8: Primeiras fontes de produção comercial de carvões activados..... | 18 |
| Figura 1.9: Química estrutural da celulose, lenhina e da hemicelulose..... | 21 |
| Figura 1.10. Plantas usadas para a produção de carvões activados. | 22 |
| Figura 1.11: Mecanismo de formação de éster de fosfato por fosforilação de celulose | 28 |
| Figura 1.12: Classificação das isotérmicas de acordo com as recomendações da IUPAC..... | 32 |
| Figura 1.13: Classificação dos ciclos de histerese, segundo a IUPAC | 34 |
| Figura 1.14: Representação de aplicação do método α_s (a) sólido não poroso; (b) sólido microporoso: (A) ultramicroporoso e (B) supermicroporoso, (c) sólido mesoporoso | 37 |
| Figura 2.1: Precursores de Embondeiro: Madeira(a), Casca(b) e Semente(c). | 48 |
| Figura 2.2: Precursores de Madeira Njiliti (a), Tchitiotioli (b), Nuati (c), Hama (d) e Candeia (e). | 49 |
| Figura 2.3: Distribuição das altitudes (m) em Angola..... | 50 |

| | |
|--|----|
| Figura 2.4: Localização geográfica de Benguela na República de Angola..... | 51 |
| Figura 2.5: Trituradora usada neste trabalho (Universidade de Badajoz-Espanha. Departamento de Física Aplicada). | 52 |
| Figura 2.6: Precusores triturados: M EMB (a), C EMB (b), S EMB (c), M NJIL (d), M TCHIT (e), M NUAT (f), M HAMA (g) e M CAND (h). | 53 |
| Figura 2.7: Forno Tubular utilizado na produção de carvões activados. | 54 |
| Figura 2.8: Representação das condições de produção de carvões activados com CO ₂ | 54 |
| Figura 2.9: Carvões activados obtidos por activação física..... | 55 |
| Figura 2.10: Secagem dos precusores após impregnação em banho de areia. | 60 |
| Figura 2.11: Fotografia de carvões activados obtidos por activação química. | 61 |
| Figura 2.12: Analisador elementar Eurovector modelo Euro EA 3000. | 62 |
| Figura 2.13: Espectrómetro de infravermelho. | 63 |
| Figura 2.14: Picnómetro de hélio da Micromeritics, modelo Accupyc 1330.2. | 63 |
| Figura 2.15: Aparelho automatizado de análise volumétrica Quadrasorb (a) e unidade de desgaseificação Master Prep Quadrasorb da Quantachrome Instruments (b).... | 65 |
| Figura 2.16: Difractómetro de Raios-X Marca Bruker Modelo AXSD8 Advance. | 66 |
| Figura 2.17: Analisador Térmico Simultâneo (STA) da Marca Perkin-Elmer modelo STA 6000 (a) e Cadinho de alumínio (b)..... | 67 |
| Figura 2.18: Poluentes usados durante os estudos realizados a) Diuron; b) MCPA; c) Metomil..... | 67 |
| Figura 3.1: Analise termogravimétrica dos precusores estudados..... | 73 |
| Figura 3.2: Grau de queima em função do tempo de activação da Madeira de Embondeiro..... | 76 |
| Figura 3.3: Grau de queima em função do tempo de activação da Casca de Embondeiro..... | 76 |
| Figura 3.4: Grau de queima em função do tempo de activação da Semente de Embondeiro..... | 77 |
| Figura 3.5: Grau de queima em função do tempo de activação da Madeira de Njiliti. | 77 |
| Figura 3.6: Grau de queima em função do tempo de activação da Madeira de Nuati. | 78 |
| Figura 3.7: Grau de queima em função do tempo de activação da Madeira de Tchitiotili. | 78 |

| | |
|--|-----|
| Figura 3.8: Grau de queima em função do tempo de activação da Madeira de HAMA. | 79 |
| Figura 3.9: Grau de queima em função do tempo de activação da Madeira de Candeia. | 79 |
| Figura 3.10: Grau de queima em função do tempo de activação para todos os precursores. | 80 |
| Figura 3.11: Espectros FTIR para os materiais produzidos a partir da madeira de Embondeiro. | 89 |
| Figura 3.12: Espectros FTIR para os materiais produzidos a partir da Casca de Embondeiro. | 92 |
| Figura 3.13: Espectros FTIR para os materiais produzidos a partir da Semente de Embondeiro. | 93 |
| Figura 3.14: Espectros FTIR para os materiais produzidos a partir da Madeira de Njiliti. | 94 |
| Figura 3.15: Espectros FTIR para os materiais produzidos a partir da Madeira de Tchitiotioli. | 96 |
| Figura 3.16: Espectros FTIR para os materiais produzidos a partir da Madeira de Nuati. | 98 |
| Figura 3.17: Espectros FTIR para os materiais produzidos a partir da Madeira de Hama. | 99 |
| Figura 3.18: Espectros FTIR para os materiais produzidos a partir da Madeira de Candeia. | 101 |
| Figura 3.19: Espectros FTIR para os materiais activados quimicamente com H_3PO_4 | 102 |
| Figura 3.20: Espectros FTIR para os materiais activados quimicamente com KOH. | 103 |
| Figura 3.21: Isotérmicas de adsorção/desadsorção de nitrogénio a 77K, de carvões activados fisicamente com precursores de Madeira de Embondeiro (M EMB) a 800°C. | 106 |
| Figura 3.22: Aplicação da equação DR às isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77 K das amostras produzidas a partir de M EMB. | 106 |
| Figura 3.23: Aplicação da equação α_s às isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77K das amostras produzidas à partir de M EMB. | 107 |
| Figura 3.24. Evolução do V_{poroso} em função do tempo de activação. | 107 |

| | |
|---|-----|
| Figura 3.25: Evolução do V_{mic} em função do tempo de activação..... | 108 |
| Figura 3.26: Evolução de ABET e V_{mic} em função do tempo de activação. | 108 |
| Figura 3.27: Evolução de ABET e grau de queima em função do tempo de activação. | 109 |
| Figura 3.28: Isotérmicas de adsorção/desadsorção de nitrogénio a 77K, de carvões activados fisicamente de precursores de Casca de Embondeiro (C EMB) a 900°C. | 110 |
| Figura 3.29: Aplicação da equação DR às isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77K das amostras produzidas a partir de C EMB. | 111 |
| Figura 3.30: Aplicação da equação α_s às isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77 K das amostras produzidas a partir de C EMB. | 111 |
| Figura 3.31: Evolução do V_{poroso} em função do tempo de activação. | 112 |
| Figura 3.32: Evolução do V_{mic} em função do tempo de activação..... | 112 |
| Figura 3.33: Evolução de ABET e V_{mic} em função do tempo de activação. | 113 |
| Figura 3.34: Evolução de ABET e grau de queima em função do tempo de activação. | 113 |
| Figura 3.35: Isotérmicas de adsorção/desadsorção de nitrogénio a 77K, de carvões activados fisicamente de precursores de Semente de Embondeiro (S EMB) 900°C | 115 |
| Figura 3.36: Aplicação da equação DR as isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77K das amostras produzidas a partir de S EMB..... | 115 |
| Figura 3.37: Aplicação da equação α_s as isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77K das amostras produzidas a partir de S EMB. | 116 |
| Figura 3.38: Evolução do V_{poroso} em função do tempo de activação. | 116 |
| Figura 3.39: Evolução do V_{mic} em função do tempo de activação..... | 117 |
| Figura 3.40: Evolução de ABET e V_{mic} em função do tempo de activação. | 117 |
| Figura 3.41: Evolução de ABET e grau de queima em função do tempo de activação. | 118 |
| Figura 3.42: Isotérmicas de adsorção/desadsorção de nitrogénio a 77K, de carvões activados fisicamente de precursores de Madeira de Njiliti (M NJIL) 800°C. | 119 |
| Figura 3.43: Aplicação da equação DR as isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77K das amostras produzidas a partir de M NJIL. | 120 |
| Figura 3.44: Aplicação da equação α_s as isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77K das amostras produzidas a partir de M NJIL..... | 120 |

| | |
|---|-----|
| Figura 3.45: Evolução do V_{poroso} em função do tempo de activação. | 121 |
| Figura 3.46: Evolução do V_{mic} em função do tempo de activação. | 121 |
| Figura 3.47: Evolução de ABET e V_{mic} em função do tempo de activação. | 122 |
| Figura 3.48: Evolução de ABET e grau de queima em função do tempo de activação. | 122 |
| Figura 3.49: Isotérmicas de adsorção/desadsorção de nitrogénio a 77K, de carvões activados fisicamente de precursores de Madeira de Tchitiotioli (M TCHIT) 800°C. | 123 |
| Figura 3.50: Aplicação da equação DR as isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77K das amostras produzidas a partir de M TCHIT. | 124 |
| Figura 3.51: Aplicação da equação α_s as isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77 K das amostras produzidas a partir de M TCHIT. | 124 |
| Figura 3.52: Evolução do V_{poroso} em função do tempo de activação. | 125 |
| Figura 3.53: Evolução do V_{imc} em função do tempo de activação..... | 125 |
| Figura 3.54: Evolução de ABET e V_{mic} em função do tempo de activação. | 126 |
| Figura 3.55: Evolução de ABET e grau de queima em função do tempo de activação. | 126 |
| Figura 3.56: Isotérmicas de adsorção/desadsorção de nitrogénio a 77K, de carvões activados fisicamente de Precursores de Madeira de Nuati (M NUAT) 800°C..... | 127 |
| Figura 3.57: Aplicação da equação DR as isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77K das amostras produzidas a partir de M NUAT. | 128 |
| Figura 3.58: Aplicação da equação α_s às isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77K das amostras produzidas a partir de M NUAT. | 128 |
| Figura 3.59: Evolução do V_{poroso} em função do tempo de activação. | 129 |
| Figura 3.60: Evolução do V_{imc} em função do tempo de activação..... | 129 |
| Figura 3.61: Evolução de ABET e V_{mic} em função do tempo de activação..... | 130 |
| Figura 3.62: Evolução de ABET e grau de queima em função do tempo de activação. | 130 |
| Figura 3.63: Isotérmicas de adsorção/desadsorção de nitrogénio a 77K, de carvões activados fisicamente de precursores de Madeira HAMA (M HAMA) 800°C. | 131 |
| Figura 3.64: Aplicação da equação DR às isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77K das amostras produzidas a partir de M HAMA | 132 |
| Figura 3.65: Aplicação da equação α_s às isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77K das amostras produzidas a partir de M HAMA..... | 132 |

| | |
|--|-----|
| Figura 3.66: Evolução do V_{poroso} em função do tempo de activação. | 133 |
| Figura 3.67: Evolução do V_{mic} em função do tempo de activação..... | 133 |
| Figura 3.68: Evolução de ABET e V_{mic} em função do tempo de activação. | 134 |
| Figura 3.69: Evolução de ABET e grau de queima em função do tempo de activação. | 134 |
| Figura 3.70: Isotérmicas de adsorção/desadsorção de nitrogénio a 77K, de carvões activados fisicamente de precursores de Madeira de Candeia (M CAND)..... | 135 |
| Figura 3.71: Aplicação da equação DR às isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77K das amostras produzidas a partir de M CAND..... | 136 |
| Figura 3.72: Aplicação da equação α_s às isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77K das amostras produzidas a partir de M CAND. | 136 |
| Figura 3.73: Evolução do V_{poroso} em função do tempo de activação. | 137 |
| Figura 3.74: Evolução do V_{mic} em função do tempo de activação..... | 137 |
| Figura 3.75: Evolução de ABET e V_{mic} em função do tempo de activação..... | 138 |
| Figura 3.76: Evolução de ABET e grau de queima em função do tempo de activação. | 138 |
| Figura 3.77: Isotérmica de adsorção/desadsorção de nitrogénio a 77K, de carvões activados de precursores de M EMB, S EMB, M NUAT, por via húmida com H_3PO_4 | 147 |
| Figura 3.78: Aplicação da equação DR às isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77K das amostras produzidas a partir da activação química por H_3PO_4 | 148 |
| Figura 3.79: Aplicação da equação α_s às isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77K das amostras produzidas a partir da activação química H_3PO_4 | 148 |
| Figura 3.80: Representação gráfica da aplicação do método BET à amostra M EMB H_3PO_4 | 149 |
| Figura 3.81: Confirmação da aplicação do método BET à amostra M EMB H_3PO_4 | 149 |
| Figura 3.82: Representação gráfica da aplicação do método α_s à amostra M EMB H_3PO_4 | 150 |
| Figura 3.83: Representação gráfica da aplicação do método DR à amostra M EMB H_3PO_4 | 150 |
| Figura 3.84: Isotérmica de adsorção/desadsorção de nitrogénio a 77K de carvões activados de precursores de M EMB, S EMB, M NUAT, por via húmida com KOH. | 151 |

| | |
|---|-----|
| Figura 3.85: Aplicação da equação DR às isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77K das amostras produzidas a partir da activação química por KOH. | 151 |
| Figura 3.86: Aplicação da equação α_s às isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77K das amostras produzidas a partir da activação química por KOH..... | 152 |
| Figura 3.87: Representação gráfica da aplicação do método BET à amostra M EMB KOH. | 152 |
| Figura 3.88: Confirmação da aplicação do método BET à amostra M EMB KOH.. | 153 |
| Figura 3.89: Representação gráfica da aplicação do método α_s à amostra M EMB KOH. | 153 |
| Figura 3.90: Representação gráfica da aplicação do método DR à amostra M EMB KOH. | 154 |
| Figura 3.91: Difractograma de raios X das amostras de carvões activados de madeira de Embondeiro (M EMB)..... | 160 |
| Figura 3.92: Difractograma de raios X das amostras de carvões activados de casca de Embondeiro (C EMB). | 160 |
| Figura 3.93: Difractograma de raios X das amostras de carvões activados de semente de Embondeiro (S EMB). | 161 |
| Figura 3.94: Difractograma de raios X das amostras de carvões activados de..... | 161 |
| Figura 3.95: Difractograma de raios X das amostras de carvões activados de madeira de Tchitiotioli (M TCHIT). | 162 |
| Figura 3.96: Difractograma de raios X das amostras de carvões activados de madeira de Nuati (M NUAT)..... | 162 |
| Figura 3.97: Difractograma de raios X das amostras de carvões activados de madeira de Hama (M HAMA). | 163 |
| Figura 3.98: Difractograma de raios X das amostras de carvões activados de madeiras de Candeia (M CAND). | 163 |
| Figura 3.99: Imagens obtidas por SEM para as amostras carbonizadas, a) M EMB C 60X; b) M EMB C 200X; c) M EMB C 1000X d) M EMB C 5000X..... | 168 |
| Figura 3.100: Imagens obtidas por SEM para as amostras activadas por dióxido de carbono, (1000 e 5000X). a) M EMB16 1000X, b) M EMB16 5000X M; c) M EMB42 1000XB; d) M EMB42 5000X ; e) M EMB63 1000X; f) M EMB63 5000X | 169 |
| Figura 3.101: Imagens obtidas por SEM para as amostras activadas por dióxido de carbono,a) C EMB33 5000X; b) S EMB29 1000XC ; c) M NJIL 5000X ; d) M TCHIT55 5000XB; e) M HAMA57 1000XB ; f) M CAND47 5000X..... | 171 |

| | |
|--|-----|
| Figura 3.102: Imagens obtidas por SEM para as amostras activadas por dióxido de carbono,: a) M NUAT C XB ; b) M NUAT33 XB ; c) M NUAT59 XB ; d) M NUAT63 XB, e) M NUAT85 XB, 5000X. | 173 |
| Figura 3.103: Imagens obtidas por SEM para as amostras activadas quimicamente com H ₃ PO ₄ a) M EMB A 1000X ; b) S EMB A 500X ; c) M NUAT A 1000X. | 174 |
| Figura 3.104: Imagens obtidas por SEM para as amostras activadas quimicamente com KOH a) M EMB B, b) S EMB B5, c) M NUAT B6. | 176 |
| Figura 3.105: Curva de calibração de Diuron a 248 nm. | 177 |
| Figura 3.106: Cinética de adsorção de Diuron nas amostras de M EMB. | 177 |
| Figura 3.107: Cinética de adsorção de Diuron nas amostras de M NJIL. | 178 |
| Figura 3.108: Isotérmicas de adsorção de Diuron para as amostras preparadas a partir de M EMB. | 181 |
| Figura 3.109: Isotérmicas de adsorção de Diuron para as amostras preparadas a partir de C EMB. | 181 |
| Figura 3.110: Isotérmicas de adsorção de Diuron para as amostras preparadas a partir de S EMB. | 182 |
| Figura 3.111: Isotérmicas de adsorção de Diuron para as amostras preparadas a partir de M NJIL. | 182 |
| Figura 3.112: Isotérmicas de adsorção de Diuron para as amostras preparadas a partir de M NUAT. | 183 |
| Figura 3.113: Isotérmicas de adsorção de Diuron para as amostras preparadas a partir de M HAMA, M CAND. | 183 |
| Figura 3.114: Curva de calibração da solução de MCPA a 279 nm. | 184 |
| Figura 3.115: Isotérmicas de adsorção de MCPA para as amostras preparadas a partir de M EMB42, S EMB29, C EMB33, M NJIL40, M NUAT33, M TCHIT55, M HAMA57, M CAND47. | 184 |
| Figura 3.116: Curva de calibração da solução de Metomil. | 186 |
| Figura 3.117: Isotérmicas de adsorção de Metomil para as amostras preparadas a partir de M EMB42, S EMB29, M NJIL40, M NUAT33, M HAMA57. | 187 |
| Figura 3.118: Isotérmicas de adsorção de MCPA para as amostras preparadas quimicamente com H ₃ PO ₄ | 189 |
| Figura 3.119: Isotérmicas de adsorção de MCPA para as amostras preparadas quimicamente com KOH. | 190 |

| | |
|--|-----|
| Figura 3.120: Isotérmicas de adsorção de Metomil para as amostras preparadas quimicamente com H ₃ PO ₄ | 191 |
| Figura 3.121: Isotérmicas de adsorção de Metomil para as amostras preparadas quimicamente com KOH. | 192 |
| | |
| Figura A. 1. 1. Analise Termogravimetrica do precursor das madeiras de Embondeiro(a), Casca do Embondeiro(b), Semente do Embondeiro(c), Madeira Njiliti(d) Madeira Tchitiotioli(e), Madeira Nuati(f), Madeira Hama (g) e a Madeira de Candeia(h). | 236 |
| | |
| Figura A. 2. 1. Espectro FTIR da amostra M EMB C. | 237 |
| Figura A. 2. 2. Espectro FTIR da amostra M EMB16. | 237 |
| Figura A. 2. 3. Espectro FTIR da amostra M EMB35. | 237 |
| Figura A. 2. 4. Espectro FTIR da amostra M EMB42. | 238 |
| Figura A. 2. 5. Espectro FTIR da amostra M EMB51. | 238 |
| Figura A. 2. 6. Espectro FTIR da amostra M EMB63. | 238 |
| | |
| Figura A. 3. 1. Espectro FTIR da amostra C EMB C. | 239 |
| Figura A. 3. 2. Espectro FTIR da amostra C EMB16. | 239 |
| Figura A. 3. 3. Espectro FTIR da amostra C EMB27. | 239 |
| Figura A. 3. 4. Espectro FTIR da amostra C EMB49. | 240 |
| Figura A. 3. 5. Espectro FTIR da amostra C EMB63. | 240 |
| Figura A. 3. 6. Espectro FTIR da amostra C EMB71. | 240 |
| Figura A. 3. 7. Espectro FTIR da amostra C EMB73. | 241 |
| Figura A. 3. 8. Espectro FTIR da amostra C EMB82. | 241 |
| | |
| Figura A.4. 1. Espectro FTIR da amostra S EMB C. | 242 |
| Figura A.4. 2. Espectro FTIR da amostra S EMB14. | 242 |
| Figura A.4. 3. Espectro FTIR da amostra S EMB29. | 242 |
| Figura A.4. 4. Espectro FTIR da amostra S EMB39. | 243 |
| Figura A.4. 5. Espectro FTIR da amostra S EMB62. | 243 |
| Figura A.4. 6. Espectro FTIR da amostra S EMB68. | 243 |

| | |
|---|-----|
| Figura A.5. 1. Espectro FTIR da amostra M NJIL C..... | 244 |
| Figura A.5. 2. Espectro FTIR da amostra M NJIL14..... | 244 |
| Figura A.5. 3. Espectro FTIR da amostra M NJIL40 | 244 |
| Figura A.5. 4. Espectro FTIR da amostra M NJIL59..... | 245 |
| Figura A.5. 5. Espectro FTIR da amostra M NJIL66..... | 245 |
| Figura A.5.6 Espectro FTIR da amostra M NJIL73..... | 245 |
| | |
| Figura A.6. 1. Espectro FTIR da amostra M TCHIT C..... | 246 |
| Figura A.6. 2. Espectro FTIR da amostra M TCHIT4. | 246 |
| Figura A.6. 3. Espectro FTIR da amostra M TCHIT19. | 246 |
| Figura A.6. 4. Espectro FTIR da amostra M TCHIT40. | 247 |
| Figura A.6. 5. Espectro FTIR da amostra M TCHIT55. | 247 |
| Figura A.6. 6. Espectro FTIR da amostra M TCHIT85. | 247 |
| | |
| Figura A.7. 1. Espectro FTIR da amostra M NUAT C..... | 248 |
| Figura A.7. 2. Espectro FTIR da amostra M NUAT4. | 248 |
| Figura A.7. 3. Espectro FTIR da amostra M NUAT24. | 248 |
| Figura A.7. 4. Espectro FTIR da amostra M NUAT33 | 249 |
| Figura A.7. 5. Espectro FTIR da amostra M NUAT37. | 249 |
| Figura A.7. 6. Espectro FTIR da amostra M NUAT59. | 249 |
| Figura A.7. 7. Espectro FTIR da amostra M NUAT85. | 250 |
| | |
| Figura A.8. 1. Espectro FTIR da amostra M HAMA C..... | 250 |
| Figura A.8. 2. Espectro FTIR da amostra M HAMA12..... | 250 |
| Figura A.8. 3. Espectro FTIR da amostra M HAMA26..... | 251 |
| Figura A.8. 4. Espectro FTIR da amostra M HAMA55..... | 251 |
| Figura A.8. 5. Espectro FTIR da amostra M HAMA57..... | 251 |
| Figura A.8. 6. Espectro FTIR da amostra M HAMA75..... | 252 |
| | |
| Figura A.9. 1. Espectro FTIR da amostra M CAND C. | 252 |
| Figura A.9. 2. Espectro FTIR da amostra M CAND6..... | 252 |
| Figura A.9. 3. Espectro FTIR da amostra M CAND30..... | 253 |
| Figura A.9. 4. Espectro FTIR da amostra M CAND47 | 253 |

| | |
|---|-----|
| Figura A.9. 5. Espectro FTIR da amostra M CAND63..... | 253 |
| Figura A.9. 6. Espectro FTIR da amostra M CAND77..... | 254 |
| Figura A.10. 1. Espectro FTIR da amostra M EMB H ₃ PO ₄ | 255 |
| Figura A.10. 2. Espectro FTIR da amostra S EMB H ₃ PO ₄ | 255 |
| Figura A.10. 3. Espectro FTIR da amostra M NUAT H ₃ PO ₄ | 255 |
| Figura A.11. 1. Espectro FTIR da amostra M EMB KOH. | 256 |
| Figura A.11. 2. Espectro FTIR da amostra S EMB KOH..... | 256 |
| Figura A.11. 3. Espectro FTIR da amostra M NUAT KOH. | 256 |
| Figura A.12. 1. Isotérmica Adsorção de nitrogénio N ₂ 77 K da amostra M EMBC..... | 257 |
| Figura A.12. 2. Isotérmica Adsorção de nitrogénio N ₂ 77 K da amostra MEMB16. | 257 |
| Figura A.12. 3. Isotérmica de adsorção de N ₂ a 77 K da amostra de M EB35..... | 257 |
| Figura A.12. 4. Isotérmica de adsorção de N ₂ a 77 K da amostra de M EMB42.... | 258 |
| Figura A.12. 5. Isotérmica de adsorção de N ₂ a 77 K da amostra de MEMB51..... | 258 |
| Figura A.12. 6. Isotérmica de adsorção de N ₂ a 77 K da amostra de M EMB63.... | 258 |
| Figura A.12. 7. Representação gráfica da aplicação do método BET à amostra M EMB C..... | 259 |
| Figura A.12. 8. Confirmação da aplicação do método BET à amostra M EMB C. . | 259 |
| Figura A.12. 9. Representação gráfica da aplicação do método α_s à amostra M EMB C..... | 259 |
| Figura A.12. 10. Representação gráfica da aplicação do método DR à amostra M EMB C..... | 260 |
| Figura A.13. 1. Isotérmica de adsorção de N ₂ a 77 K da amostra de C EMB C..... | 260 |
| Figura A.13. 2. Isotérmica de adsorção de N ₂ a 77 K da amostra de C EMB27. ... | 261 |
| Figura A.13. 3. Isotérmica de adsorção de N ₂ a 77 K da amostra de C EMB33. ... | 261 |
| Figura A.13. 4. Isotérmica de adsorção de N ₂ a 77 K da amostra de C EMB49. ... | 261 |
| Figura A.13. 5. Isotérmica de adsorção de N ₂ a 77 K da amostra de C EMB63. ... | 262 |
| Figura A.13. 6. Isotérmica de adsorção de N ₂ a 77 K da amostra de C EMB71. ... | 262 |
| Figura A.13. 7. Isotérmica de adsorção de N ₂ a 77 K da amostra de C EMB73. ... | 262 |
| Figura A.13. 8. Isotérmica de adsorção de N ₂ a 77 K da amostra de C EMB82. ... | 263 |

| | |
|--|-----|
| Figura A.13. 9. Representação gráfica da aplicação do método BET à amostra C EMB33. | 263 |
| Figura A.13. 10. Confirmação da aplicação do método BET à amostra C EMB33. | 263 |
| Figura A.13. 11. Representação gráfica da aplicação do método α_s à amostra CEMB33. | 264 |
| Figura A.13. 12. Representação gráfica da aplicação do método α_s à amostra CEMB33. | 264 |
| Figura A.14. 1. Isotérmica de adsorção de N ₂ a 77 K da amostra de S EMB C. | 265 |
| Figura A.14. 2. Isotérmica de adsorção de N ₂ a 77 K da amostra de S EMB14. ... | 265 |
| Figura A.14. 3. Isotérmica de adsorção de N ₂ a 77 K da amostra de S EMB29. ... | 265 |
| Figura A.14. 4. Isotérmica de adsorção de N ₂ a 77 K da amostra de S EMB39. ... | 266 |
| Figura A.14. 5. Isotérmica de adsorção de N ₂ a 77 K da amostra de S EMB62. ... | 266 |
| Figura A.14. 6. Isotérmica de adsorção de N ₂ a 77 K da amostra de S EMB68. ... | 266 |
| Figura A.14. 7. Representação gráfica da aplicação do método BET à amostra S EMB62. | 267 |
| Figura A.14. 8. Confirmação da aplicação do método BET à amostra S EMB62. ... | 267 |
| Figura A.14. 9. Representação gráfica da aplicação do método α_s à amostras S EMB62. | 267 |
| Figura A.14. 10. Representação gráfica da aplicação do método DR à amostra S EMB62. | 268 |
| Figura A.15. 1. Isotérmica de adsorção de N ₂ a 77 K da amostra de M NJIL C. | 268 |
| Figura A.15. 2. Isotérmica de adsorção de N ₂ a 77 K da amostra de M NJIL14. ... | 269 |
| Figura A.15. 3. Isotérmica de adsorção de N ₂ a 77 K da amostra de M NJIL40. ... | 269 |
| Figura A.15. 4. Isotérmica de adsorção de N ₂ a 77 K da amostra de M NJIL59. ... | 269 |
| Figura A.15. 5. Isotérmica de adsorção de N ₂ a 77 K da amostra de M NJIL66. ... | 270 |
| Figura A.15. 6. Isotérmica de adsorção de N ₂ a 77 K da amostra de M NJIL73. | 270 |
| Figura A.15. 7. Representação gráfica da aplicação do método BET à amostra M NJIL14. | 270 |
| Figura A.15. 8. Confirmação da aplicação do método BET à amostra M NJIL14. . | 271 |
| Figura A.15. 9. Representação gráfica da aplicação do método α_s à amostra M NJIL14. | 271 |

| | |
|---|-----|
| Figura A.15. 10. Representação gráfica da aplicação do método DR à amostra M NJIL14..... | 271 |
| Figura A.16. 1. Isotérmica de adsorção de N ₂ a 77 K da amostra de M TCHIT C.. | 272 |
| Figura A.16. 2. Isotérmica de adsorção de N ₂ a 77 K da amostra de M TCHIT4. ... | 272 |
| Figura A.16. 3. Isotérmica de adsorção de N ₂ a 77 K da amostra de M TCHIT19. | 272 |
| Figura A.16. 4. Isotérmica de adsorção de N ₂ a 77 K da amostra de M TCHIT40. | 273 |
| Figura A.16. 5. Isotérmica de adsorção de N ₂ a 77 K da amostra de M TCHIT55. | 273 |
| Figura A.16. 6. Isotérmica de adsorção de N ₂ a 77 K da amostra de M TCHIT85. | 273 |
| Figura A.16. 7. Representação gráfica da aplicação do método BET à amostra M TCHIT40..... | 274 |
| Figura A.16. 8. Confirmação da aplicação do método BET à amostra M TCHIT40. | 274 |
| Figura A.16. 9. Representação gráfica da aplicação do método α_s à amostra M TCHIT40..... | 274 |
| Figura A.16. 10. Isotérmica de adsorção de N ₂ a 77 K da amostra de M NUAT C. | 275 |
| Figura A.17. 1. Isotérmica de adsorção de N ₂ a 77 K da amostra de M NUAT C. | 275 |
| Figura A.17. 2. Isotérmica de adsorção de N ₂ a 77 K da amostra de M NUAT4. | 275 |
| Figura A.17. 3. Isotérmica de adsorção de N ₂ a 77 K da amostra de M NUAT24. . | 276 |
| Figura A.17. 4. Isotérmica de adsorção de N ₂ a 77 K da amostra de M NUAT33. . | 276 |
| Figura A.17. 5. Isotérmica de adsorção de N ₂ a 77 K da amostra de M NUAT37. . | 276 |
| Figura A.17. 6. Isotérmica de adsorção de N ₂ a 77 K da amostra de M NUAT59. . | 277 |
| Figura A.17. 7. Isotérmica de adsorção de N ₂ a 77 K da amostra de M NUAT85. . | 277 |
| Figura A.17. 8. Representação gráfica da aplicação do método BET à amostra M NUAT24. | 277 |
| Figura A.17. 9. Confirmação da aplicação do método BET à amostra M NUAT24. | 278 |
| Figura A.17. 10. Representação gráfica da aplicação do método α_s à amostra M NUAT24. | 278 |
| Figura A.17. 11. Representação gráfica da aplicação do método DR à amostra M NUAT24. | 278 |

| | |
|--|-----|
| Figura A.18. 1. Isotérmica de adsorção de N ₂ a 77 K da amostra de M HAMA C.. | 279 |
| Figura A.18. 2. Isotérmica de adsorção de N ₂ a 77 K da amostra de M HAMA12. | 279 |
| Figura A.18. 3. Isotérmica de adsorção de N ₂ a 77 K da amostra de M HAMA26. | 279 |
| Figura A.18. 4. Isotérmica de adsorção de N ₂ a 77 K da amostra de M HAMA55. | 280 |
| Figura A.18. 5. Isotérmica de adsorção de N ₂ a 77 K da amostra de M HAMA57. | 280 |
| Figura A.18. 6. Isotérmica de adsorção de N ₂ a 77 K da amostra de M HAMA75. | 280 |
| Figura A.18. 7. Representação gráfica da aplicação do método BET à amostra M HAMA75..... | 281 |
| Figura A.18. 8. Confirmação da aplicação do método BET à amostra M HAMA75. | 281 |
| Figura A.18. 9. Representação gráfica da aplicação do método de α_s à amostra M HAMA75..... | 281 |
| Figura A.18. 10. Representação gráfica da aplicação do método DR à amostra M HAMA75..... | 282 |
| | |
| Figura A.19. 1. Isotérmica de adsorção de N ₂ a 77 K da amostra de M CAND C.. | 282 |
| Figura A.19. 2. Isotérmica de adsorção de N ₂ a 77 K da amostra de M CAND6. .. | 282 |
| Figura A.19. 3. Isotérmica de adsorção de N ₂ a 77 K da amostra de M CAND30.. | 283 |
| Figura A.19. 4. Isotérmica de adsorção de N ₂ a 77 K da amostra de M CAND47.. | 283 |
| Figura A.19. 5. Isotérmica de adsorção de N ₂ a 77 K da amostra de M CAND63.. | 283 |
| Figura A.19. 6. Isotérmica de adsorção de N ₂ a 77 K da amostra de M CAND77.. | 284 |
| Figura A.19. 7. Representação gráfica da aplicação do método BET à amostra M CAND63..... | 284 |
| Figura A.19. 8. Confirmação da aplicação do método BET à amostra M CAND63. | 284 |
| Figura A.19. 9. Representação gráfica da aplicação do método de α_s à amostra M CAND63..... | 285 |
| Figura A.19. 10. Representação gráfica da aplicação do método DR à amostra M CAND63..... | 285 |
| | |
| Figura A.20. 1. Isotérmica de adsorção de N ₂ a 77 K da amostra activada com H ₃ PO ₄ M EMB. | 286 |

| | |
|---|-----|
| Figuera A.20. 2. Isotérmica de adsorção de N ₂ a 77 K da amostra activada com H ₃ PO ₄ , S EMB. | 286 |
| Figuera A.20. 3. Representação gráfica da aplicação do método BET à amostra S EMB H ₃ PO ₄ | 287 |
| Figuera A.20. 4. Confirmação da aplicação do método BET à amostra EMB H ₃ PO ₄ | 287 |
| Figuera A.20. 5. Representação gráfica da aplicação do método α_s à amostra S EMB H ₃ PO ₄ | 288 |
| Figuera A.20. 6. Representação gráfica da aplicação do método DR à amostra S EMB H ₃ PO ₄ | 288 |
| Figuera A.20. 7. Isotérmica de adsorção de N ₂ a 77 K da amostra activada H ₃ PO ₄ M NUAT. | 289 |
| Figuera A.20. 8. Representação gráfica da aplicação do método BET à amostra M NUAT H ₃ PO ₄ | 289 |
| Figuera A.20. 9. Confirmação da aplicação do método BET à amostra M NUAT H ₃ PO ₄ | 290 |
| Figuera A.20. 10. Representação gráfica da aplicação do método α_s à amostra M NUAT H ₃ PO ₄ | 290 |
| Figuera A.20. 11. Representação gráfica da aplicação do método DR à amostra M NUAT H ₃ PO ₄ | 291 |
| | |
| Figura A. 21. 1 . Isotérmica de adsorção de N ₂ a 77 K da amostra activada KOH M EMB.Quimicam | 291 |
| Figura A. 21. 2. Isotérmica de adsorção de N ₂ a 77 K da amostra activada KOH S EMB B. | 292 |
| Figura A. 21. 3. Representação gráfica da aplicação do método BET à amostra S EMB KOH. | 292 |
| Figura A. 21. 4. Confirmação da aplicação do método BET à amostra S EMB KOH. | 292 |
| Figura A. 21. 5. Representação gráfica da aplicação do método α_s à amostra S EMB KOH. | 293 |
| Figura A. 21. 6. Representação gráfica da aplicação do método DR á amostra SEMB KOH. | 293 |

| | |
|---|-----|
| Figura A. 21. 7. Isotérmica de adsorção de N ₂ a 77 K da amostra activada KOH M NUAT B. | 293 |
| Figura A. 21. 8. Representação gráfica da aplicação do método BET à amostra M NUAT KOH. | 294 |
| Figura A. 21. 9. Confirmação da aplicação do método BET à amostra M NUAT KOH. | 294 |
| Figura A. 21. 10 . Representação gráfica da aplicação do método α_s à amostra M NUAT KOH..... | 294 |
| Figura A. 21. 11. Representação gráfica da aplicação do método DR à amostra M NUAT KOH..... | 295 |
| | |
| Figuras A.22. 1. Parâmetros de Diuron obtidos pela aplicação das equações de Langmuir e Freundlich.M EMB..... | 296 |
| | |
| Figura A.23. 1. Parâmetros obtidos pela aplicação das equações de Langmuir e Freundlich. (MCPA)..... | 305 |
| | |
| Figura A.24. 1. Parâmetros obtidos pela aplicação das equações de Langmuir e Freundlich. (Metomil)..... | 309 |
| | |
| Figura A.25. 1.Parâmetros obtidos pela aplicação das equações de Langmuir e Freundlich (MCPA) H ₃ OP ₄ | 311 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 2.1: Precursores usados e sua designação. | 47 |
| Tabela 2.2: Condições experimentais e valores de rendimento de carbonização e grau de queima para activação física (M EMB)..... | 55 |
| Tabela 2.3: Condições experimentais e valores de rendimento de carbonização e grau de queima para activação física (C EMB). | 56 |
| Tabela 2.4: Condições experimentais e valores de rendimento de carbonização e grau de queima para activação física (S EMB). | 56 |
| Tabela 2.5: Condições experimentais e valores de rendimento de carbonização e grau de queima para activação física (M NJIL). | 57 |
| Tabela 2.6: Condições experimentais e valores de rendimento de carbonização e grau de queima para activação física (M TCHIT). | 57 |
| Tabela 2.7: Condições experimentais e valores de rendimento de carbonização e grau de queima para activação física (M NUAT)..... | 58 |
| Tabela 2.8: Condições experimentais e valores de rendimento de carbonização e grau de queima para activação física (M HAMA). | 59 |
| Tabela 2.9. Condições experimentais e valores de rendimento de carbonização grau de queima para activação física (M CAND). | 59 |
| Tabela 3.1: Características dos precursores..... | 75 |
| Tabela 3.2: Rendimento obtido para os precursores durante a carbonização. | 80 |
| Tabela 3.3: Velocidade da activação..... | 81 |
| Tabela 3.4: Valores da densidade de hélio nos carvões activado..... | 82 |
| Tabela 3.5: Análise elementar dos carvões activados. | 83 |
| Tabela 3.6: Ponto de carga zero (pzc) de amostras representativas de carvões activados. | 86 |
| Tabela 3.7: Atribuição dos modos vibracionais espectros de FTIR, nomenclatura. . | 87 |
| Tabela 3.8: Atribuição geral das bandas de adsorção dos espectros FTIR | 88 |
| Tabela 3.9: Resumo de análise do espectro FTIR para os carvões activados produzidos apartir da M EMB..... | 90 |
| Tabela 3.10: Resumo de análise do espectro FTIR para os carvões activados produzidos apartir da C EMB. | 91 |
| Tabela 3.11: Resumo de análise do espectro FTIR para os carvões activados produzidos apartir da S EMB. | 93 |

| | |
|--|-----|
| Tabela 3.12: Resumo de análise do espectro FTIR para os carvões activados produzidos apartir da M NJIL . | 95 |
| Tabela 3.13: Resumo de análise do espectro FTIR para os carvões activados produzidos apartir da M TCHIT. | 97 |
| Tabela 3.14: Resumo de análise do espectro FTIR para os carvões activados produzidos apartir da M NUAT. | 98 |
| Tabela 3.15: Resumo de análise do espectro FTIR para os carvões activados produzidos apartir da M HAMA . | 100 |
| Tabela 3.16: Resumo de análise do espectro FTIR para os carvões activados produzidos apartir da M CAND . | 101 |
| Tabela 3.17: Resumo de análise dos espectros FTIR para os carvões activados quimicamente com H ₃ PO ₄ . | 103 |
| Tabela 3.18: Resumo de análise dos espectros FTIR para os carvões activados quimicamente com KOH. | 104 |
| Tabela 3.19 Caraterísticas estruturais das amostras ativadas fisicamente. | 139 |
| Tabela 3.20: Caraterísticas estruturais de amostras ativadas quimicamente. | 154 |
| Tabela 3.21: Caracterização microestrutural das amostras M EMB. | 164 |
| Tabela 3.22: Caracterização microestrutural das amostras C EMB. | 164 |
| Tabela 3.23: Caracterização microestrutural das amostras S EMB. | 164 |
| Tabela 3.24: Caracterização microestrutural das amostras M NJIL. | 165 |
| Tabela 3.25: Caracterização microestrutural das amostras M TCHIT. | 165 |
| Tabela 3.26: Caracterização microestrutural das amostras M NUAT. | 165 |
| Tabela 3.27: Caracterização microestrutural das amostras M HAMA. | 166 |
| Tabela 3.28: Caracterização microestrutural das amostras M CAND. | 166 |
| Tabela 3.29: Paráametros obtidos pela aplicação das equações de Langmuir e Freundlich às isotérmicas de adsorção de Diuron nas amostras M EMB. | 195 |
| Tabela 3.30: Parámetros obtidos pela aplicação das equações de Langmuir e Freundlich às isotérmicas de adsorção de Diuron nas amostras C EMB. | 195 |
| Tabela 3.31: Parámetros obtidos pela aplicação das equações de Langmuir e Freundlich às isotérmicas de adsorção de Diuron nas amostras S EMB. | 196 |
| Tabela 3.32: Parámetros obtidos pela aplicação das equações de Langmuir e Freundlich às isotérmicas de adsorção de Diuron nas amostras M NJIL. | 196 |
| Tabela 3.33: Parámetros obtidos pela aplicação das equações de Langmuir e Freundlich às isotérmicas de adsorção de Diuron nas amostras M NUAT. | 196 |

| | |
|---|-----|
| Tabela 3.34: Parámetros obtidos pela aplicação das equações de Langmuir e Freundlich às isotérmicas de adsorção de Diuron nas amostras M CAND. | 197 |
| Tabela 3.35: Parámetros obtidos pela aplicação das equações de Langmuir e Freundlich às isotérmicas de adsorção de MCPA..... | 198 |
| Tabela 3.36: Parámetros obtidos pela aplicação das equações de Langmuir e Freundlich às isotérmicas de adsorção de Metomil. | 199 |
| Tabela 3.37: Parámetros obtidos pela aplicação das equações de Langmuir e Freundlich às isotérmicas de adsorção de MCPA nas amostras activadas quimicamente(H_3PO_4). | 200 |
| Tabela 3.38: Parámetros obtidos pela aplicação das equações de Langmuir e Freundlich às isotérmicas de adsorção de MCPA nas amostras activadas quimicamente(KOH). | 201 |
| Tabela 3.39: Parámetros obtidos pela aplicação das equações de Langmuir e Freundlich às isotérmicas de adsorção de Metomil nas amostras activadas quimicamente(H_3PO_4). | 202 |
| Tabela 3.40: Parámetros obtidos pela aplicação das equações de Langmuir e Freundlich às isotérmicas de adsorção de Metomil nas amostras activadas quimicamente(KOH). | 203 |

Esta página foi internacionalmente deixada em branco



Introdução

1 . INTRODUÇÃO

1.1. Plano da Tese

O objectivo deste trabalho é explorar o potencial de um conjunto de madeiras de origem Africana, em concretas madeiras recolhidas em Angola, como material precursor para a produção de CAs. Pretendeu-se efectuar a caracterização dos precursores e estudar o uso de diversos métodos para produção de CAs. Foi também efectivada a caracterização dos materiais produzidos e a sua aplicação na remoção de poluentes relevantes para Angola e em particular para a provincia de Benguela.

O plano de investigação subjacente ao conjunto de trabalhos que conduziu à elaboração da tese de doutoramento assenta-se em 6 grandes etapas com diversas tarefas.

A primeira etapa passou por seleccionar os materiais utilizados como precursores na produção dos CAs tendo por base a disponibilidade desses precursores em Angola, em particular na região de Benguela, associado ao facto de serem considerados desperdícios de inúmeras actividades e consequentemente sem valor comercial.

Ainda nesta etapa foi feita a caracterização do precursor ao nível físico e químico, visando contribuir para um melhor entendimento do processo de activação, à luz dessas características. Embora existam muitas publicações sobre a produção de CAs, não foi encontrada nenhuma que reporte a produção deste tipo de materiais a partir de madeiras oriundas de Angola. Podemos também referir que uma das áreas que mais tem motivado, e que continua interessante a motivar, os investigadores de todo o mundo é a busca por novos precursores e novas metodologias para a produção de CAs têm motivado investigadores no mundo inteiro. Se por um lados se pretende obter CAs com menor custo de produção, por outro lado, busca-se materiais com características químicas e texturas controladas dando resposta a algumas aplicações específicas [1, 2].

Actualmente em Angola regista-se um volume considerável de desperdício de diversas madeiras, quer oriundas do abate de árvores para implantação de zonas residenciais, instalações fabris, exploração mineira, petrolífera e gás, quer ainda para a sua utilização na produção de carvão doméstico, gerando uma quantidade enorme

destes desperdícios de biomassa que, sem utilização posterior, são abandonados, sofrendo uma degradação lenta. Em particular na região de Benguela podem ser observadas diversas toneladas de resíduos das madeiras mais usadas, designadamente Hama, Candeia, Njiliti, Nuati, Tchitiotioli e Embondeiro.

Na segunda etapa foi estudada a produção dos CAs, tendo por base um delineamento completo das condições experimentais, tanto ao nível térmico (temperatura máxima, taxa de aquecimento e tempo de activação) como ao nível dos agentes activantes (carácter, quantidade, relação mássica, tempo e modo de activação). A escolha destes últimos foi directamente ligada ao tipo de activação, física ou química, por impregnação ou misturas físicas. Na activação física foram testados os agentes activantes, dióxido de carbono e o vapor de água, enquanto na activação química compostos com carácter químico diferenciados foram experimentados, tais como ácido fosfórico e hidróxido de potássio.

Como estes precursores foram alvo pela primeira vez de um estudo exaustivo e comparativo, o progresso desta etapa dependeu do retorno da informação obtida na fase seguinte, a da caracterização dos adsorventes. Este objectivo só foi alcançado mediante a sobreposição parcial destas etapas.

A terceira etapa corresponde à caracterização química e estrutural dos adsorventes preparados. Existe uma ligação direta, entre esta etapa e a anterior, no sentido de melhorar o processo de produção dos adsorventes em função dos resultados obtidos pela caracterização continua dos mesmos. Esta metodologia permitiu efectuar uma optimização eficaz do processo de produção. As caracterizações físicas e químicas dos materiais produzidos abrangiram, mas não limitada, às seguintes técnicas:

- ❖ - Microestruturais; difração de raios X, microscopia eletrónica de varrimento, determinação de densidade,
- ❖ - Texturais; adsorção de nitrogénio a 77 K
- ❖ - Químicas; análise elementar, ponto de carga zero, espectroscopia de infravermelho, análise térmica, microscopia electronica de varrimento e adsorção em fase líquida.

Na quarta etapa, algumas amostras seleccionadas pelo seu potencial de aplicação, em resultado das suas características físicas (ex. raio de poro, distribuição de tamanhos de poro e volume poroso) e químicas (ex. composição elementar, ponto de

carga zero, química superficial) foram testadas para a despoluição de águas através de ensaios de adsorção em fase líquida de poluentes relevantes para Angola, designadamente compostos fenólicos, herbicidas e pesticidas.

Angola depara-se com graves problemas ambientais, em particular ao nível da poluição atmosférica e dos cursos de água, resultado de actividades humanas e industriais intensas, com particular incidência na última década em consequência do desenvolvimento exponencial que se tem verificado neste país, que associados a outros problemas herdados do passado, tornam premente apostar no tratamento, entre outros, dos efluentes líquidos. Um exemplo é o rio Catumbela, na Província de Benguela, que está a sofrer o impacto dos resíduos acumulados de uma antiga fábrica de celulose, que apesar de já estar inoperante continua a libertar poluentes para os cursos de água, designadamente clorofenóis [3, 4]. Esta situação é multiplicada por todo o território Angolano tanto ao nível dos contaminantes como do tipo de efluentes e afluentes, alguns para consumo humano, sendo a água para consumo humano o exemplo paradigmático.

A quinta etapa compreendeu o teste de amostras escolhidas na quarta etapa em condições que simulam as situações reais existentes nos efluentes em território Angolano. Nesta fase foi necessário recriar, por exemplo em termos de temperatura e pH, as condições do meio real, mas também formas de aplicação dos adsorventes, como exemplo em colunas de adsorção.

A sexta etapa correspondeu à elaboração de comunicações, orais e em poster, a apresentados em congressos nacionais e internacionais. Também nesta fase foi feita a escrita dos manuscritos a submetidos a revistas da especialidade e também ao documento final conducente à tese de doutoramento.

1.2. Carvões Activados

Os CAs são uma das classes de materiais carbonosos, que se caracterizam principalmente por apresentarem elevada porosidade. Estes materiais constituem um dos mais importantes tipos de carbono industrial, sendo preparado por processos que envolvem um grande número de matérias-primas, tais como: cascas de coco, madeira, turfa e carvão vegetal, desperdícios de café, desperdícios de cortiça, casca de amêndoa, videira, e esparto entre outros [5, 6, 7, 8, 9, 10].

Estes materiais apresentam uma textura e propriedades análogas à de uma estrutura mais ou menos desorganizada de planos grafiticos. Com base na análise por difracção de raios X, propuseram-se dois tipos genéricos de estrutura para os CAs [11]. O primeiro tipo consiste numa rede de cristalinos elementares que são formados por camadas paralelas e que difere da grafite no sentido em que as camadas não são perfeitamente orientadas em relação ao seu eixo perpendicular comum. O desvio angular de uma camada em relação à outra é aleatório sendo as camadas sobrepostas umas a outras de forma irregular [11]. Biscoe e Warren, propuseram uma estrutura turboestrática para esse tipo de arranjo, embora este termo não seja o mais recomendado [12, 13, 14, 15]. As dimensões dos cristalinos elementares podem variar amplamente, mas são, em geral, compostas por cerca de três camadas de grafite paralelas, cujo diâmetro é de cerca de nove vezes a largura de um hexágono de carbono[16]. O espaço entre as camadas de CAs é consideravelmente maior do que na grafite (0,344-0.365 nm) sendo a estrutura dos CAs descrito como uma estrutura desordenada de um reticulado espacial dos hexágonos de carbono. Esta estrutura é estabilizada por heteróatomos, conforme justificado pelos resultados encontrados em materiais de carbono com elevado teor de oxigénio. Esta desordem estrutural deve-se a defeitos na rede hexagonal da grafite, tais como deslocações, vacaturas e átomos intersticiais, especialmente oxigénio. Mostrou-se experimentalmente que as redes presentes em carvões são arranjasdas a grosso modo de maneira paralela e equidistante, mas não são, por outro lado, mutuamente orientadas. Foi também demonstrado que os precursores ricos em oxigénio impedem uma grafitização elevada, ao passo que, os altos índices de carbono e hidrogénio melhoram a formação de uma estrutura grafitica tridimensional com uma estrutura porosa menos desenvolvida [17,18]. A figura1 mostra uma representação destas duas estruturas.

Apesar da temperatura utilizada durante a produção de carvão activado ser, em geral, muito mais baixa do que durante um processo de grafitização, a proporção da estrutura de grafite do carbono definitivo influencia claramente a sua textura porosa. Consequentemente, o tipo de precursores específicos, e a temperatura de activação vão influenciar decisivamente a sua estrutura porosa. O CA é normalmente produzido por carbonização e activação do precursor, ocorrendo nesta segunda etapa a remoção da maioria dos elementos não removidos pela decomposição pirolítica do

precursor. O carbonizado apresenta por isso normalmente uma estrutura porosa pouco desenvolvida.

Durante o processo de activação os compostos mais voláteis são removidos por acção de uma oxidação seletiva de precursor desenvolvendo um sistema poroso. Os canais resultantes nas regiões de grafite e os espaços entre os domínios cristalinos do carvão activado, juntamente com fissuras no interior e paralelos aos planos de grafite constituem a estrutura porosa, com uma grande área de superfície interna, responsável pelas suas propriedades adsorptivas.

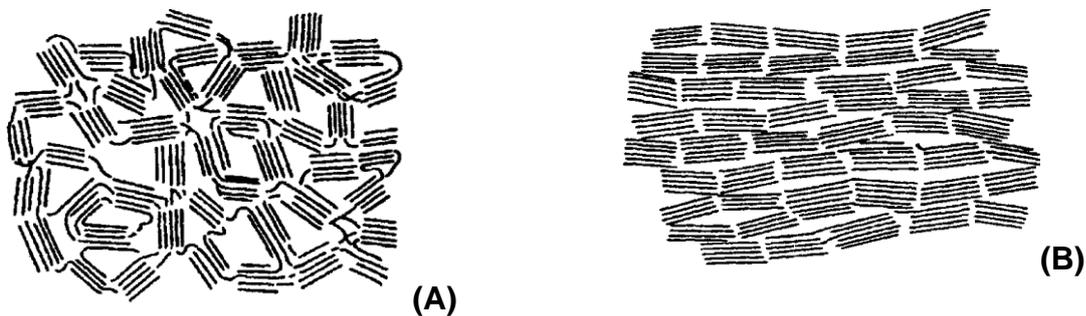


Figura 1.1: Representação esquemática do carbono não grafitado (A), e do carbono grafitado (B) [19].

Esta estrutura porosa, representada na figura 1. 2, é formada normalmente por uma vasta gama de tamanho de poros, que pode ser dividida em três grupos, seguindo as definições da IUPAC [17, 20] de acordo com a sua largura média:

Macroporos: mais de 50 nm

Mesoporos: entre 2 e 50 nm

Microporos: menos de 2 nm

Os macroporos podem ser vistos como canais (poros de transporte) onde circulam as moléculas do adsorptivo até alcançarem poros situados no interior das partículas de carvão. Deste modo, os macroporos são importantes do ponto de vista da quantidade adsorvida por condicionarem a acessibilidade aos poros de menor dimensão [21,22, 23]. Os microporos constituem a maior parte da superfície interna dos CAs, até cerca de 90-95% da área total porosa, sendo responsáveis pela maior parte da adsorção. Os CAs, pela sua complexa e bem desenvolvida rede porosa, a qual pode ser ajustada aos objectivos pretendidos através do controle das condições de produção

e tipo de precursor usado, são capazes de adsorver selectivamente molécula de diferentes dimensões.

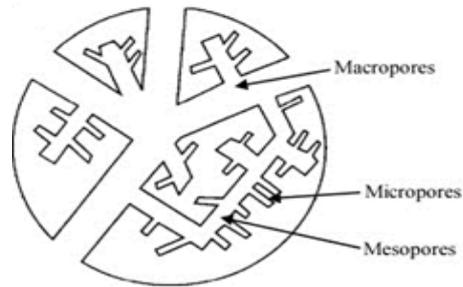


Figura 1.2: Representação esquemática de diferentes tipos de poro num carvão activado [21].

A adequação de um CA para uma aplicação particular depende, entre outras, da proporção em que os poros de diferentes tamanhos estão presentes. Nesta linha interessa conhecer e controlar o processo de activação, de forma a conduzir esta etapa de produção, visando o objetivo referido. Por outro lado, todas estas transformações têm impacto ao nível da química de superfície e também das propriedades físicas, tais como densidade e resistência mecânica, entre outras.

A superfície dos CAs é constituída essencialmente pelos planos basais, distribuindo-se por estes vários grupos funcionais. Dependendo do precursor e principalmente do uso de métodos de activação química, é possível obter CAs com uma superfície enriquecida em grupos funcionais, por vezes com elevada heterogeneidade. A presença de valências insaturadas ou electrões desemparelhados e heteroátomos na estrutura de carbono irá influenciar as propriedades adsortivas. Os locais de superfície associados com grupos funcionais constituem uma pequena parte da área de superfície total, contudo, o ponto importante a ter em conta é que pequenas variações na natureza química podem produzir uma mudança significativa na sua capacidade de adsorção. Frequentemente estes heteroátomos, em particular oxigénio, hidrogénio e nitrogénio, são também responsáveis pela estabilização da estrutura desordenada característica dos carvões [18, 19, 22, 23, 24, 25, 26].

A natureza dos grupos funcionais presentes nos CAs depende em grande medida do método de activação e da matéria-prima usados para a sua produção. Os CAs preparados a temperaturas inferiores a cerca de 400-500 °C irão desenvolver óxidos superficiais ácidos, enquanto aqueles activados a temperaturas de cerca de 800-1000°C irão desenvolver óxidos de superfície, principalmente de carácter básico [20,

21]. Ambos os tipos de óxidos de superfície irão conferir um carácter polar à superfície de CA, influenciando a sua capacidade de adsorção e também as suas aplicações.

Exemplo de uma estrutura molecular de um precursor de tipo celulósico e a possível estrutura intermediária entre celulose e a de um CA resultante, merece relevo o trabalho de Bayrne e Marsh [27], em que tratam com particular ênfase a estrutura molecular de um precursor do tipo celulósico com uma estrutura intermediária, ver figura 1. 3.

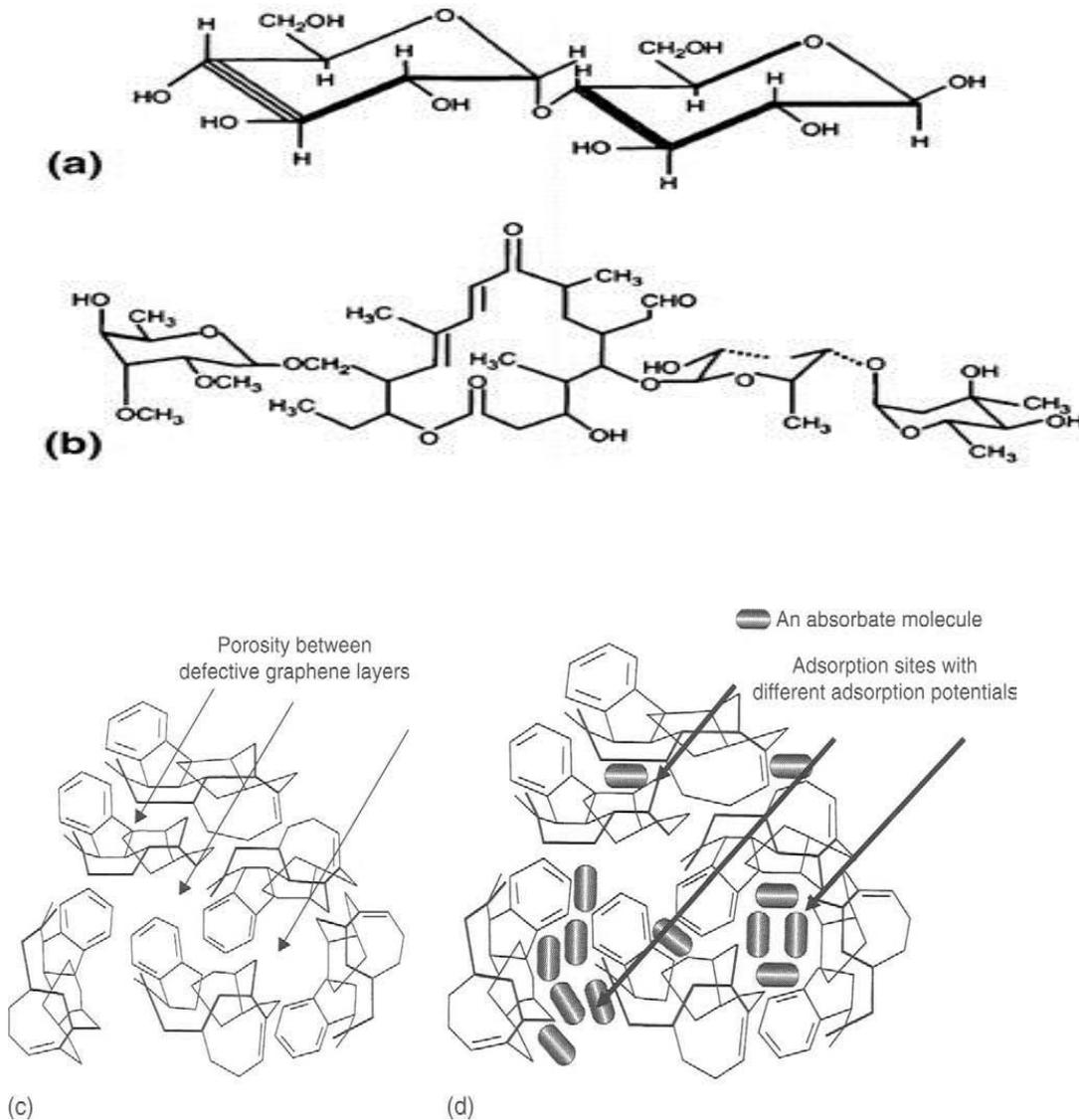


Figura 1.3: (a) Estrutura molecular de um precursor do tipo celulósico), (b) uma possível estrutura intermediária entre celulose e a de um carvão resultante, (c) Com possíveis estruturas carbonosas altamente defeituosas que, quando interconectadas, produzem microporosidade (d) modelo das amostras em (c) com a localização das moléculas adsorventes [21, 27].

Shinn propôs em 1984 [28] um modelo bidimensional mais aberto, que inclui três importantes propriedades, nomeadamente (i) a ligação contínua dentro da rede tridimensional, (ii) a porosidade (espaço) entre os componentes moleculares (atômicos) e (iii) a presença da funcionalidade da superfície dentro da porosidade, tal como é mostrado na figura 1.4.

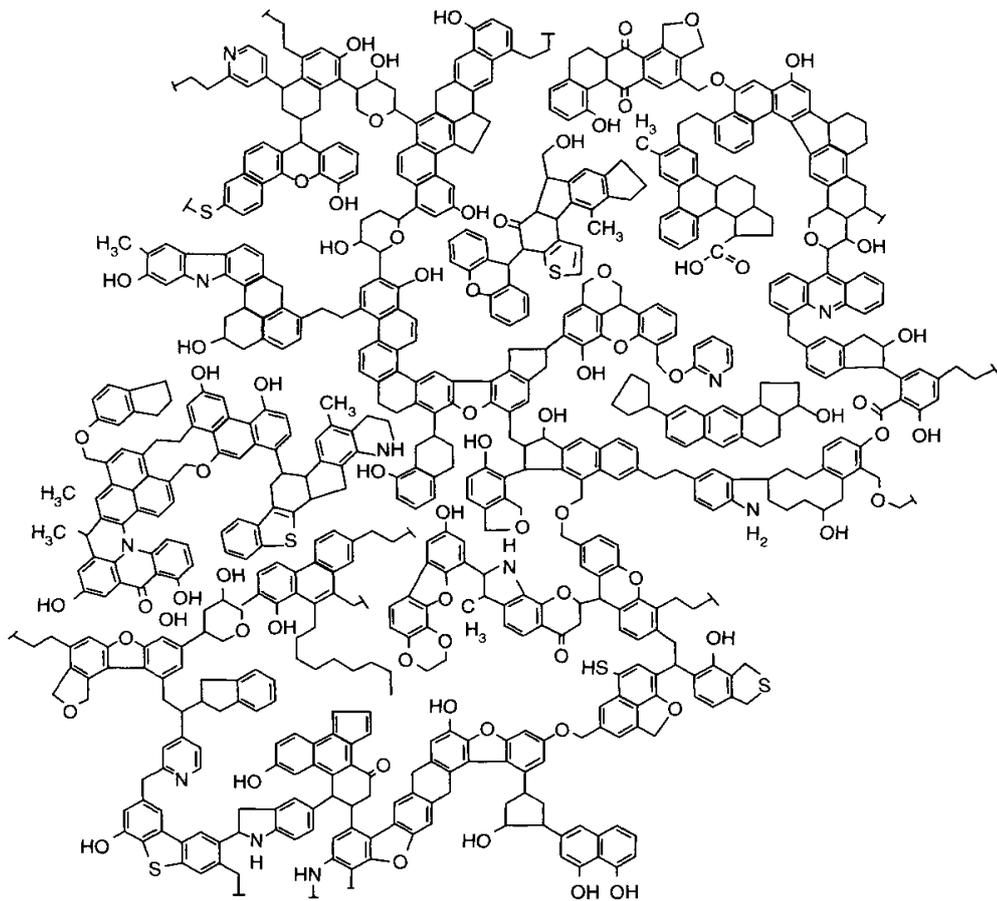


Figura 1.4: Modelo bidimensional da estrutura macromolecular do carvão activado [28].

As formas físicas mais comuns nas quais os CAs se apresentam são pó (partículas com dimensões inferiores a 0.18mm), na forma granular (incluindo várias formas de extrusão) em esferas e na forma de fibras ou tecidos de CAs [29, 30, 31].

A produção anual a nível mundial de CAs é estimada entre 300.000 e 400.000 toneladas, sendo os maiores produtores a nível mundial a Calgon e a Norit [32]. Cerca de 55 % deste total, é na forma de pó, cerca de 35 % na forma granular e o restante em variadas formas de extrusão. Cerca de 80% da produção total em pó granular e o

restante em diversas formas é usado para aplicações em fase líquida e 20% em forma granular e outras formas para a aplicação em fase gasosa [33].

O CA é um material de carbono processado com uma estrutura porosa altamente desenvolvida e uma grande área de superfície específica interna, consistente, constituído principalmente de carbono (87 a 97%), mas também contém elementos como hidrogénio, oxigénio, enxofre e nitrogénio, bem como vários compostos, oriundos da matéria-prima usada em sua produção ou gerada durante sua fabricação. O CA também pode conter várias substâncias minerais em quantidades de 1 a 20%. Estas substâncias são frequentemente removidas, por diversos processos, reduzindo o teor de cinzas e valores que podem chegar a cerca de 0,1%. O CA tem a capacidade de absorver várias substâncias, tanto da fase gasosa como líquida. É essa capacidade de contrapor diferentes moléculas na superfície interna do CA que justifica chamá-lo de adsorvente e, na verdade, é um adsorvente muito poderoso. O volume de poros excede usualmente $0.2 \text{ cm}^3/\text{g}$, sendo em muitos casos maior que $1 \text{ cm}^3/\text{g}$. a área de superfície específica interna é geralmente maior que $400 \text{ cm}^2/\text{g}$, mas muitas vezes excede esse valor, atingindo $2000 \text{ m}^2/\text{g}$.

Para além da rede porosa os CAs apresentam também uma estrutura química constituída por centros ativos com presença de oxigénio nitrogénio, hidrogénio e por vezes enxofre [34]. Estes grupos funcionais são introduzidos durante o processo de produção dos CAs estando dependente do precursor usado e do método de produção usado. A figura 1. 5 mostra os principais grupos funcionais e oxigénio para amostras de CAs onde é notório a presença de grupos responsáveis pelo carácter ácido tais como anidridos, lactona ácido carboxílico, fenol, éter, quinona e carbonilo. O comportamento básico, dos CAs é devido aos electrões π encontrados nos planos poliaromáticos [35, 36]. De notar que os CAs possuem um carácter anfotérico, sendo maioritariamente básico ou acida consoante os grupos funcionais presentes.

O CA nunca é livre de oxigénio, excepto em circunstâncias extremas, quando são aquecidos a cerca de 950°C em vácuo ou hidrogénio em vácuo refrigerado e armazenado.

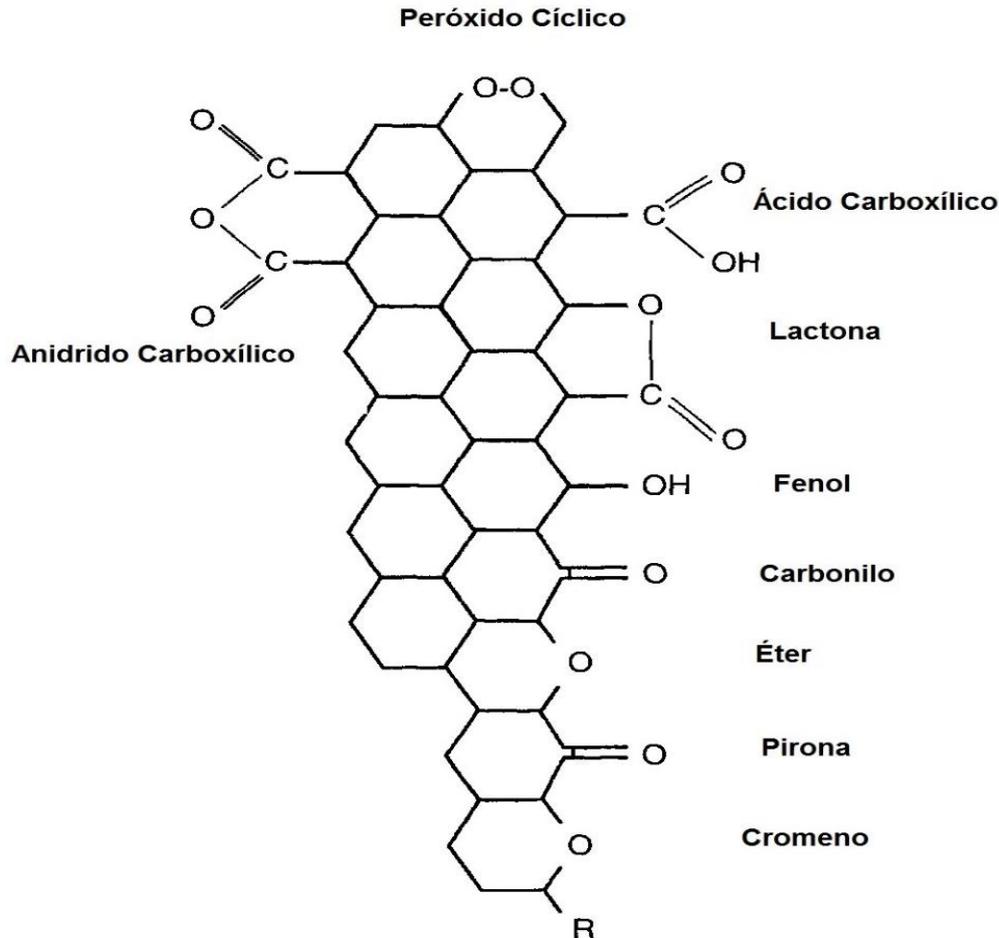


Figura 1.5: Estruturas de grupos funcionais com oxigênio presentes num carvão activado [37, 38].

Os CAs, são amplamente utilizados em vários ramos da indústria, principalmente no controle de poluição e na purificação de produtos naturais e sintéticos. O tratamento da água com CA consiste na principal tecnologia do chamado terceiro estágio em processo de tratamento de água. A adsorção em CA promove a remoção de compostos sintéticos e naturais, tais como pesticidas, herbicidas, agentes responsáveis por odor, cor, mau gosto e sabor, por exemplo cloro usado como bactericida no tratamento da água, elimina e remove substâncias orgânicas nelas dissolvidas através do mecanismo de adsorção. Além disso, o CA remove compostos orgânicos, fenólicos e substâncias que diminuem a qualidade da água, micropoluentes, podendo actuar como barreira a bactérias e vírus. Os CAs são amplamente utilizados em processos de purificação de gases em particular no controlo de emissões de chaminés. Aplicam-se também na remoção de odores em condicionadores de ar, depuradores de cozinha, máscara de gás, filtros de cigarro,

remoção de óleo de ar comprimido e contaminantes em sistemas de refrigeração, na remoção do cloro livre remanescente e muito mais. No tratamento de água, o carvão pode ser utilizado na forma de pó, granular ou monólitos [23, 25, 39, 40].

Os CAs, podem também ser utilizados para reduzir ou mesmo evitar a libertação de compostos orgânicos voláteis para a atmosfera e em aplicações na recuperação e reciclagem de solventes industrial [41, 42].

As aplicações dos CAs em fase gasosa resultam em geral de uma microporosidade bastante desenvolvida de modo a oferecer capacidade adsortiva, com grande seletividade para gases e vapores orgânicos. Os CAs para uso na fase gasosa apresentam alta capacidade adsortiva, capacidade de retenção, uma adsorção preferencial de gases na presença de humidade e baixa resistência ao fluxo dos gases e à temperatura oferece o decréscimo de pressões e a libertação completa das moléculas [39]. Alteração na legislação ambiental que regula a poluição do ar está a levar a um aumento considerável do mercado de purificação de gases por CAs [33].

Óxido de ferro e zinco depositados em CAs, têm sido usados em filtros de cigarros para absorver cianeto de hidrogénio. Também o vapor de mercúrio no ar pode ser removido por CAs impregnados com enxofre, estas emissões são controladas graças às reacções de oxidação [29].

Na indústria são utilizados como catalisador para dessulfurização de emanações gasosas carregadas com SO_2 . Substâncias oxidantes, tais como cloro, dióxido de cloro e ozônio, podem ser destruídas por catálise em leito de CA. A utilização de CAs em reactores de centrais nucleares aplica-se para adsorver fugas acidentais de iodo radioactivo. O CA é ainda utilizado como catalisador ou como apoio catalítico de alguns processos (por exemplo na fase gasosa e líquida); desempenha um papel relevante na síntese inorgânica orgânica; reacções de oxidação-redução do dióxido de enxofre a trióxido de enxofre ou óxido nitroso a nitrogénio entre outras; na coloração e descoloração; na obtenção de agentes intermediários e/ou outros catalisadores comerciais; sendo amplamente utilizado no processo de tratamento de gasolina, ou na dessulfurização do gás natural [29].

Os CAs apresentam aplicações diversas na medicina, na remoção de toxinas do sangue de órgãos artificiais remoção de venenos ou materiais tóxicos ingeridos [39, 40, 42].

1.2.1. Perspectiva Histórica

As propriedades de adsorção do CA foram utilizadas na antiguidade, Hipócrates e seus discípulos recomendaram a pulverização de feridas com carvão em pó, a fim de remover o seu odor desagradável. No entanto, o uso de CA para fins industriais foi só iniciado no final do século XVIII. O químico sueco Karl Wilhelm Scheele, um boticário de profissão, foi o primeiro a descobrir (1773) o fenômeno da adsorção de gases no carvão. Uma dúzia de anos depois (1783), o acadêmico Russo Lovits, de Santo Petersburgo, descobriu que o carvão, quando imerso na solução de ácido tartárico, descolora-o adsorvendo os contaminantes orgânicos presentes. Esta descoberta levou à primeira aplicação industrial de carvão vegetal na indústria açucareira na Inglaterra em 1794, onde foi usado como agente descolorante para o xarope de açúcar. Este evento iniciou pesquisas sobre a adsorção a partir da fase líquida.

A descoberta, em 1903, da seletividade do processo de adsorção em relação a várias substâncias na fase líquida que ocorrem em sílica gel como adsorvente, é atribuída ao cientista russo Mikhail Tsvet, que trabalhava naquela época na Universidade Técnica de Varsóvia. Este cientista observou que passava a surgir uma so quando passando uma solução alcoólica de caroteno através de uma camada de sílica gel que região de coloração diferente no gel. Tsvet referiu-se a este processo como a separação cromatográfica de adsorção das misturas. Essa descoberta não foi apenas o começo de uma nova técnica analítica, mas também a origem de um novo campo da ciência.

Cerca de 1900-1901 R.V.Ostrejko registou duas patentes que abriram novas perspectivas para a tecnologia de fabricação de CAs. Estas patentes mencionaram o aquecimento de um material vegetal com cloretos metálicos, e a activação com dióxido de carbono e vapor de água.

Em 1909, em Raciborz (Silésia), no então território alemão, foi construída uma fábrica, chamada Chemische Werke, para fabricar pela primeira vez, em escala comercial, carvão activado em pó a partir de uma planta com o nome de epoint, de acordo com as patentes de Ostrejko. Em 1911 a produção teve início nesta planta de novos tipos de CAs, conhecidos como Norit e Purit, obtidos da turfa por activação com vapor de água. Após a Segunda Guerra Mundial, esta fábrica tornou-se a The Carbon Electrodes Works (ZEW). Aproximadamente ao mesmo tempo em que a fábrica de

Raciborz foi fundada, uma fábrica de destilação de madeira foi construída em Hajnowka (Leste da Polónia), inicialmente produzindo CAs apenas a partir de madeira. As origens da fábrica Norit em Amesterdão, hoje uma das mais avançadas fabricantes internacionais de CA, podem ser rastreadas até 1914 o mesmo tempo em que o processo de activação química da serradura com cloreto de zinco foi realizado pela primeira vez em Aussig e também na fábrica de corante da Bayer. O carvão em pó foi utilizado na época para a descoloração de soluções nas indústrias química e alimentar.

Durante a Primeira Guerra Mundial houve necessidade de se desenvolverem métodos para proteger as vias respiratórias humanas contra agentes de guerra tóxica introduzidos intencionalmente no ar. Em abril de 1915 na França, e em Maio do mesmo ano na vizinhança de Varsóvia, o exército alemão usou gases de guerra pela primeira vez contra britânicos e franceses no Ocidente e contra soldados russos no Oriente. Nikolai Zelinski, professor da Universidade de Moscovo, foi o primeiro a sugerir o uso do CA como meio de adsorção em máscaras de gás. Durante a Primeira Guerra Mundial, as cascas de coco forneceram a matéria-prima para a produção de CA. Essas experiências e pesquisas realizadas na década de 1930 levaram ao desenvolvimento de novas tecnologias para a obtenção de CAs granulados. Estes carvões encontraram aplicação comercial na adsorção de gases e vapores. Nas últimas décadas, observamos um rápido aumento na demanda por CA, que é acompanhado por um desenvolvimento igualmente dinâmico da ciência dos materiais de carbono e dos fenômenos de adsorção que ocorrem em suas superfícies dos CAs [10, 22, 40, 42].

1.2.2. Produção de Carvões Activados

Existem normalmente três etapas no processo de produção de CA, a preparação do precursor, a carbonização e a activação. Em processos industriais, estas etapas por vezes são executadas simultaneamente. O rendimento, do carbonizado é calculado pela expressão (1), tendo em conta a razão de massa entre a massa do precursor(m_{Prec}) e a massa do carbonizado(m_{Carb}).

$$\eta = \frac{m_{carbonizado}}{m_{precursor}} \times 100 \quad (1)$$

por outro lado, o grau de activação é determinado pelos parâmetros presentes na expressão abaixo:

$$G.Q = \frac{m_{carbonizado} - m_{activado}}{m_{carbonizado}} \times 100 \quad (2)$$

onde G.Q é o grau de queima, $m_{activado}$ é a massa dos CAs.

Os materiais adsorventes conseguidos a partir de uma enorme variedade de precursores, através de processos de carbonização e activação, apresentam uma elevada área aparente e um enorme volume microporoso. Variando as condições e também recorrendo a pós-modificações dos CA é possível, mesmo a partir de um só precursor, obter uma variedade muito interessante de materiais. Parâmetros experimentais como a taxa de aquecimento durante a carbonização, a temperatura final e a extensão do período de activação são alguns dos outros factores que alteram o volume poroso, a área superficial e a largura média do poro do adsorvente.

Na figura 1. 6 e 7, apresentam-se esquema gerais para a produção de CA por métodos de activação diferentes.

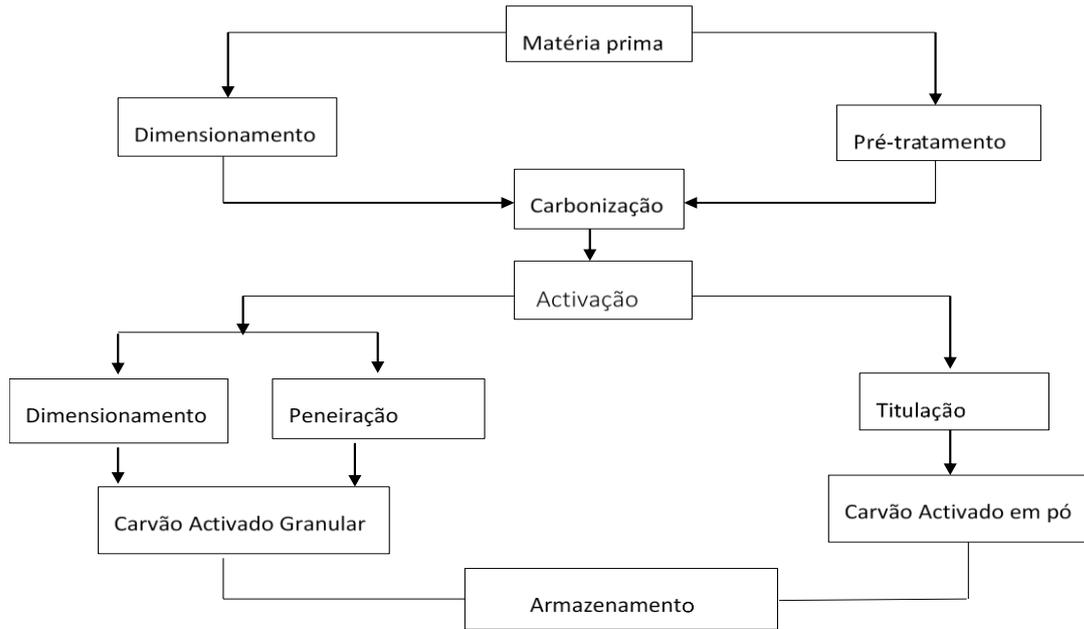


Figura 1.6: Diagrama geral para a produção de carvões activados a partir do precursor [43, 44].

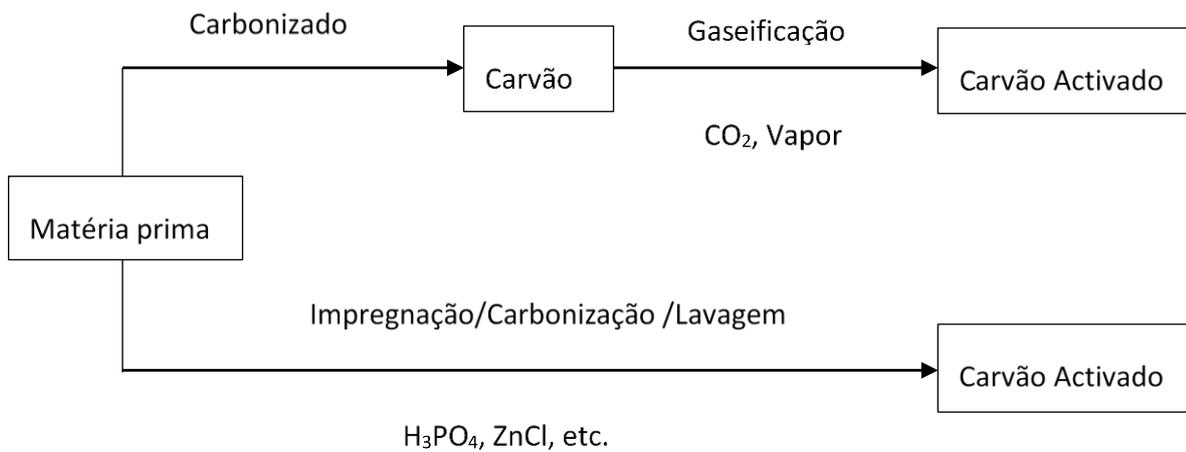


Figura 1.7: Esquema geral para a produção de carvões activados pelos processos de activação física e química [43, 44].

1.2.2.1. Precursores

A maior parte dos materiais com elevado teor em carbono e baixo teor inorgânico podem ser considerados candidatos a serem usados como precursores para a produção de CAs [45]. Assim, há vários tipos de materiais utilizados como precursores para a produção de CA, com origem natural e sintética, nomeadamente desperdícios de várias actividades industriais, rurais ou outras como a madeira, caroços de frutos, desperdícios de origem agrícola, cascas de amêndoa, de coco, de nozes sementes e cascas de diversos frutos, sobreiro, cortiça, resíduos da industria de café, esparto, polímeros naturais e sintéticos [29, 46]. Entre os precursores utilizados para fabricação de CA os materiais lenhocelulósicos tem sido os de uso mais frequente, com cerca de 47%. As primeiras matérias primas usadas são mostradas na figura 1.8.

A escolha do precursor depende, em primeiro lugar, da sua disponibilidade e preço e depois do processo de produção dos CAs, tais como o processo de produção, produtividade e simplicidade [45]. Na preparação do CA deve-se antes de mais separar os desperdícios das impurezas, posteriormente deve procurar-se dimensionar a matéria-prima, lavar e por fim pode ser impregnada com uma solução ligeiramente ácida de forma a diminuir o conteúdo em cinzas [47].

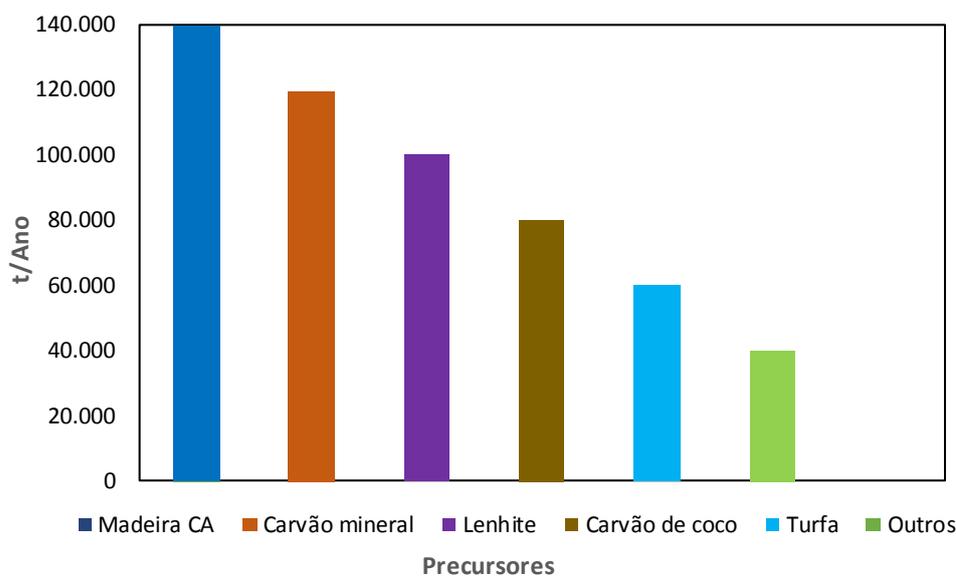


Figura 1.8: Primeiras fontes de produção comercial de carvões activados.

As madeiras estudadas apresentam semelhança com estruturas alveolares. As paredes de seus alvéolos, as paredes celulares da madeira, são constituídas por longas cadeias de moléculas de celulose de uma forma bem orientada, chamadas assim de fibrilhas elementares. De referir que estão agrupadas em pacotes chamados de microfibrilhas de celulose cristalina, de um diâmetro que ronda entre 2-5 nm. Algumas regiões das microfibrilhas estão muito alinhadas, densamente empacotadas e numa forma cristalina e nas outras não acontece o mesmo. As cadeias de celulose nas regiões não cristalinas das microfibrilhas estão devidamente interpenetradas encontradas apoiadamente por uma matriz amorfa e heterogénea de lenhina, que mantém as células unidas uma das outras de forma ordenada. Os espaços existentes entre as microfibrilhas presume-se serem preenchidos com uma matriz heterogénea chamada de hemicelulose, assim como lenhina e outros materiais amorfos, água, ar e certas impurezas como heteroátomos [48]. Baseado nos dois tipos básicos de células (prosêquimo e perêquima) podemos classificar as madeiras em macia e dura [48].

A matriz entre as microfibrilhas é composta na maioria das vezes por hemicelulose e lenhina que tem a função de fortalecer o material e de reforçar as paredes celulares circundantes. Os conteúdos típicos para os biopolímeros de madeiras são: 42-50% de celulose, 19-25% de hemicelulose e 16-25% de lenhina. As estruturas moleculares de celulose, hemicelulose e lenhina estão na figura 1. 9. As microfibrilhas nas paredes celulares em geral são formados a partir de cadeias de celulose alinhadas e mantidas juntas por ligação de hidrogênio entre os grupos hidroxilo na glicose. Os conjuntos das microfibrilhas encontram-se conectadas por celulose amorfa e hemicelulose, rodeada por lenhina [49].

A celulose é um homopolímero altamente orientado formado por cerca de 5000 a 10000 unidades β -D- glucose unidas por ligações β -1,4-glicosídicas formando longas macromoléculas lineares.

Ensaio de difração de raios - X indicam que existem grandes quantidades de celulose em arranjos paralelos de moléculas bem ordenados. Esta porção de celulose é altamente cristalina, quanto que em outras partes não são bem ordenadas, sendo amorfas.

A lenhina torna a estrutura microfibrillar de celulose dura e inflexível. A lenhina é um heterogéneo fenólico muito ramificado, tridimensional formado por polimerização enzimática de três monómeros elementares os álcoois cumaril, coniferil e sinapil. Estes álcoois estão ligados por ligações éter e carbono-carbono formando as unidades estruturais. Sabe-se que os constituintes estruturais no polímero de lenhina são referidos como unidades de guaiacil, sirignil e p-hidroxifenil, respetivamente, dos três álcoois monoméricos. A lenhina constitui 24.6% da substância lenhosa em madeiras macias e 7.4 – 24.6% em madeiras duras [48, 50].

O maior componente da substância lenhosa é um grupo heterogéneo de polissacarídeos conhecidos como hemicelulose que corresponde a 24 - 47% das substâncias nas paredes celulares, constituindo em unidades basicamente repetidas, sendo as hemiceluloses tem por tal incluírem cinco monómeros distintos (glucose, manose, galactose, xilose) [48].

Os materiais externos são substâncias orgânicas ou minerais representando cerca de 5% do peso seco de madeira. As substâncias orgânicas são uma mistura de compostos com diversas propriedades químicas. São chamadas de extrativos porque podem ser removidos dela por diversos procedimentos [51].

Os polissacarídeos, em associação com a lenhina, são os responsáveis pela estrutura de suporte das células de madeiras em estudo [52]. A fração ceróide das madeiras é constituída por alcanos (de 16 a 34 átomos de carbono), alcanóis (29 a 36 átomos de carbono) e triterpenóide maioritários. Estes produtos são usualmente obtidos diretamente das madeiras, por extração com solventes orgânicos e posteriores operações de separação e purificação, o que demonstra que se encontram de forma não combinada nas paredes das células parecendo contribuir conjuntamente com a suberina, para uma certa impermeabilização das mesmas [51]. A composição mineral das madeiras estudadas é reflectida globalmente no seu teor de cinzas contribuindo de certa maneira ao seu peso. Através da análise de elementos existentes, verificou-se ser o cálcio o elemento mais abundante, existindo ainda uma quantidade proporcionalmente importante, constituída por potássio, fosforo e magnésio [53, 54].

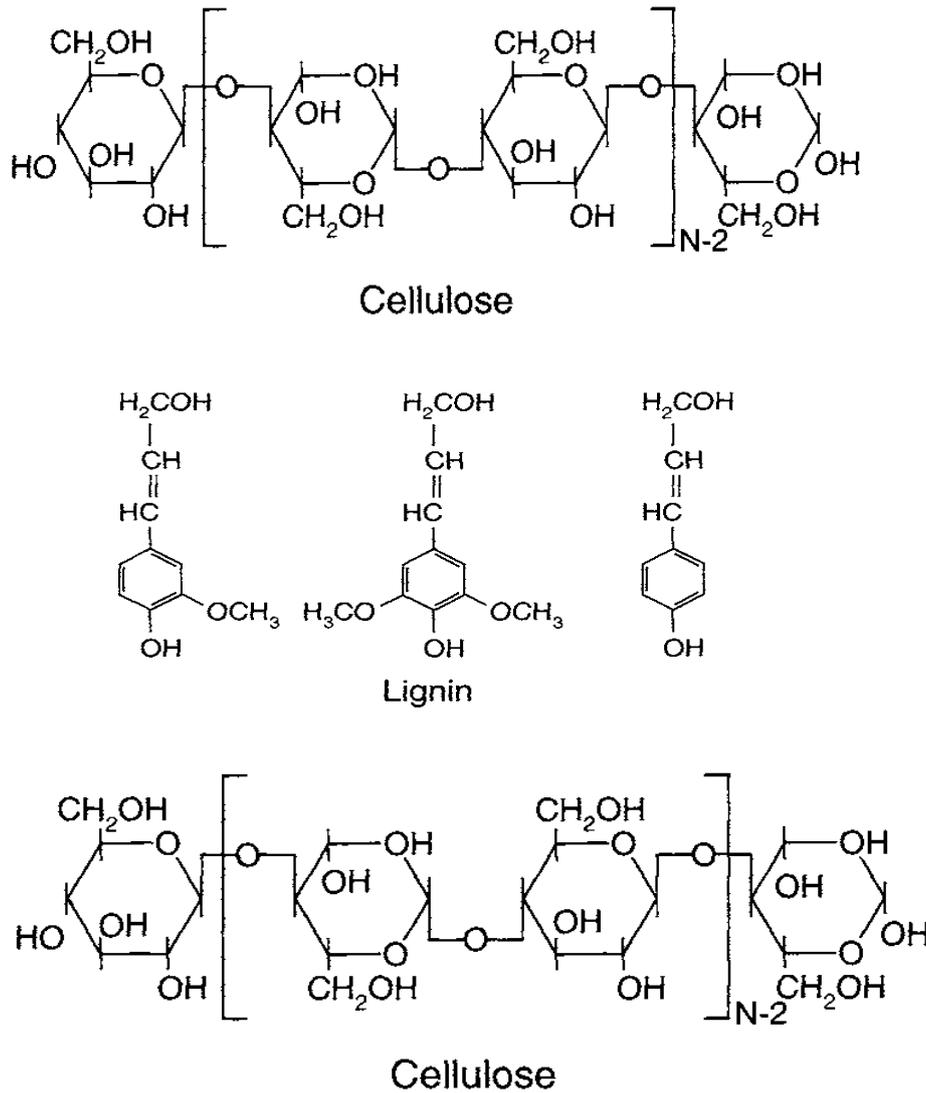


Figura 1.9: Química estrutural da celulose, lenhina e da hemicelulose [49].

Neste trabalho serão utilizados vários precursores de madeira de Angola em particular da região de Benguela. No mundo, e com maior realce em Angola, a quantidade de madeira que é desperdiçada é significativa, motivada pelo abate das árvores e a preparação de carvão doméstico em grandes quantidades [30]. As madeiras mais utilizadas em Angola, na região de Benguela, são: Njiliti, Nuati, Tchitiotioli, Hama; Candeiai e Embondeiro, mostrado na figura 1.10.

Todas madeiras apresentam quantidades de desperdícios no país, e em particular na província de Benguela, muito elevados. Este fato torna relevante o seu aproveitamento e valorização pela produção de CAs.



Embondeiro (a)



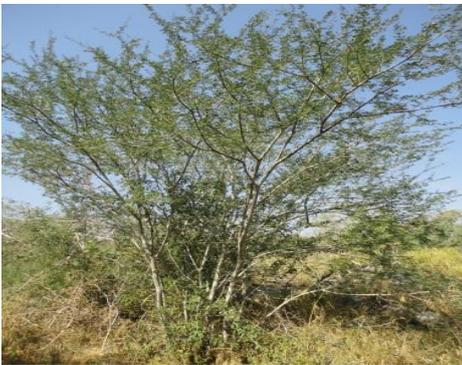
Njiliti (b)



Tchitiotioli (c)



Nuati (d)



Hama (e)



Candeia (f)

Figura 1.10. Plantas usadas para a produção de carvões activados.

1.2.2.1.1. Madeiras de Origem Africana – Angolana

A África sendo um continente com amplos recursos naturais é também um potencial fornecedor de precursores para a produção de CAs. Para além deste facto, este continente é também bastante profuso em Minas Produtivas e, portanto, com ampla necessidade do uso de CAs para protecção ambiental, tal como por exemplo na África do Sul na indústria de mineração de ouro [55, 56].

Das pesquisas realizadas apenas a África do Sul e outros apontados no nosso texto, mostraram evidências do fabrico de CAs a partir de madeiras. Estes CAs foram usados para adsorver ouro a partir de cloretos e de lixiviação de licores [57]. Esta aplicação tornou-se posteriormente popular, especialmente na Austrália. Mais tarde estes tipos de carvões passaram a ser utilizados para a recuperação de ouro a partir de soluções de cianeto [56, 58].

Para além das novas madeiras ou precursores apresentados neste trabalho, oriundos de Angola, na região de Benguela, foram encontrados algumas informações de certos precursores oriundos de África na produção de CAs como é o caso de *Khaya Senegalensis* de origem Nigeriana, resíduos de madeira *Prosopis africana* foram coletadas respectivamente de vendedores de madeira em Idah, estado de Kogi, Nigéria; serragem de madeira *Azelia africana nigeriana*, madeira de jatropa, originárias da África Ocidental, foram coletadas em Burkina Faso; *Lawsonia Inermis* madeira foi coletada do campo em Gabes (Tunísia), serviram para a produção de carvões [59, 60, 61, 62, 63].

Apesar destes factos apresentados não existe no continente africano uma actividade de pesquisa e desenvolvimento forte e consistente na produção e utilização de CA com os precursores de origem Angolana para o propósito apresentado na nossa investigação.

Além dos desperdícios de origem vegetal em forma mais ou menos próxima de que ocorrem na natureza, surgem outros desperdícios com processamento mais elaborado, tal como aglomerados, pastas, compósitos, entre outros com potencial para serem usados como precursores. Nesta última classe podemos incluir os aglomerados de madeira e outros compósitos de origem lenhocelulósica. As quantidades produzidas a nível europeu e também mundial crescem a um ritmo muito elevado, em resultado de inúmeras aplicações, em domínios que vão desde o

mobiliário, pavimentos, construção, etc., que por consequência geram um volume de desperdícios que evolui na mesma linha [64, 65].

A existência destes desperdícios, muitos deles tóxicos em resultado da sua composição (tintas, aglomerantes, adesivos, plásticos, etc.), criam um problema ambiental e simultaneamente geram uma oportunidade para a sua utilização como precursores na produção de CAs. Em vez de serem colocados em aterros ou simplesmente queimados para geração de energia, uma outra via será valorizá-los de uma forma muito mais correta do ponto de vista ambiental, mediante a produção de adsorventes com inúmeras aplicações. Trata-se de uma hipótese de trabalho que está praticamente intocável, pois o número de publicações não ultrapassa a meia dezena [66]. Paralelamente, com estes materiais reuniu-se as condições para testar variações significativas relativas ao precursor, entre elas, a dimensão, forma, densidade, a existência de partículas ou fibras, entre outras.

Os estudos apresentados na bibliografia e alguns ensaios preliminares no nosso laboratório, mostram uma resposta muito interessante destes precursores aos agentes activantes tradicionais. Esta resposta resulta no desenvolvimento de uma estrutura porosa com potencial de desempenho análogo a outros materiais produzidos em laboratórios [67]. Os resultados já publicados mostram também possíveis aplicações destes materiais de carbono no domínio da energia [68].

1.2.2.2. Carbonização

A carbonização do material precursor é realizada em atmosfera inerte e produz a remoção dos componentes voláteis surgindo, assim, uma massa fixa de carbono com uma estrutura porosa pouco desenvolvida. Durante a carbonização os precursores são sujeitos a temperaturas muito elevadas segundo diversos processos de aquecimento que têm impacto na produção de grupos funcionais e nas características estruturais do carbonizado [18].

Durante a carbonização de compostos lenhocelulósicos a pirolise liberta a maior parte dos elementos não carbonosos principalmente compostos voláteis, ricos em oxigénio, hidrogénio e nitrogénio na forma de gases e alcatrão, deixando a descoberto um esqueleto de carbono rígido formado por folhas aromáticas, rico em carbono com uma microporosidade extraordinariamente primitiva, consequência do entupimento total ou

parcial dos espaços entre as folhas, pelo alcatrão e outros produtos da decomposição térmica e do carbono desordenado [29, 35, 69].

1.2.2.3. Activação

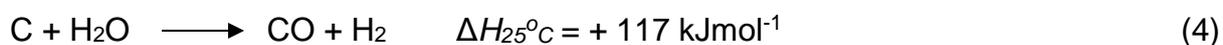
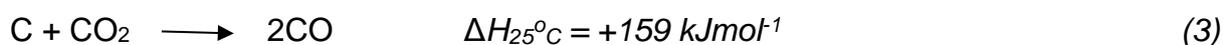
A activação tem como objectivo desbloquear a estrutura porosa com o desenvolvimento de uma estrutura complexa e extensa bem como a produção de grupos funcionais, factores determinantes para as aplicações destes materiais [26, 29, 35, 69].

O mecanismo do método da activação pode ser entendido como uma interacção entre o agente activante e os átomos que formam a estrutura do carbonizado [70]. Os métodos de activação mais usuais podem ser classificados em activação física e activação química. A extensão da activação é expressa em função do grau de queima, ou seja, percentagem de massa perdida durante o método de activação física em relação à quantidade de carbonizado inicial.

No decorrer do processo de activação física, o precursor previamente carbonizado, reage com gases como ar, vapor de água e dióxido de carbono a temperaturas adequadas, normalmente entre 800 e 1000°C durante tempos definidos. Durante a activação física são desbloqueados muitos espaços dando assim origem à formação de estruturas com poros abertos, aumentando a sua largura e o volume poroso [30, 32].

O processo de activação física implica, numa primeira etapa, a remoção do carbono amorfo abrindo assim espaço para que o agente chegue até às camadas aromáticas com a formação de estruturas microporosas e/ou mesoporosas [30].

O oxigênio normalmente não é usado como um agente activador porque a reação de carbono-oxigênio é altamente exotérmica e isso faz com que a reação seja impossível de controlar, a menos que pressões parciais extremamente baixas de oxigênio molecular sejam usadas. As reações de carbono com dióxido de carbono e vapor de água, equação (3) (4) são endotérmicas e fáceis de controlar [20, 26, 71].



O carácter endotérmico das reacções de gaseificação com dióxido de carbono e vapor de água facilita o controle das condições experimentais no forno, mas também torna necessária a utilização de aquecimento direto para manter as temperaturas de reacção, equação (5) e (6)



A combustão dos dois inibidores não só diminui a sua concentração, mas também aumenta a pressão parcial dos dois agentes de activação.

A análise da reacção envolvida na activação térmica indica que, independentemente do agente activador utilizado, há queima de carbono, conforme a seguinte reacção:



Em algumas das indústrias de CA, o fornecimento de calor é assegurado pela introdução de uma mistura de gases de combustão e vapor (como agente de activação), há uma activação combinada de dióxido de carbono e vapor. Em outras indústrias, o fornecimento de calor é assegurado pela introdução de gases liberados durante a carbonização no forno de activação para substituir o gás natural. A queima de certos carbonos não pode ser controlada, fazendo com que haja redução do rendimento em relação à reacção realizada em fornos indirectamente aquecidos.

Nas reacções endotérmicas de activação, as partículas de carvão devem ser mantidas em contacto directo com os gases oxidantes e o sistema deve ser aquecido além da temperatura de reacção desejada. A transferência de massa ocorre por difusão do agente activante do volume gasoso externo ao carvão para perto da sua superfície seguida pela sua difusão nos poros e subsequentes adsorção química. O conhecimento da decomposição térmica do material em activação permite controlar as variáveis com impacto na velocidade do processo nestas sub-etapas [64, 72, 73].

Na activação química o precursor é misturado com o agente activante, em solução ou no estado sólido, e depois submetido a pirólise em atmosfera inerte a temperaturas entre 400 e 800°C. Este modo de activação tem como base a acção desidratante de certas substâncias, tais como ácido fosfórico, hidróxido de sódio e de potássio, carbonato de potássio ou cloreto de zinco [74, 75, 76], e posterior eliminação dos

reagentes químicos usados na activação por lavagem [70]. O cloreto de zinco ($ZnCl_2$) é utilizado para a produção de CA a partir de materiais lenhocelulósicos com um bom rendimento e com a obtenção de uma porosidade significativa [30, 37].

A menor eficácia de recuperação, e problemas de corrosão e poluição levaram a que este agente tenha sido substituído gradualmente, por ácido fosfórico [77, 78, 79].

Os precursores lenhocelulósicos e a utilização de alguns agentes químicos, tal como H_3PO_4 , permitem impedir a formação de alcatrão facilitando a combustão desordenada e a aromatização da estrutura dando origem à estrutura porosa [77, 80, 81]. No processo de activações química por ácido fosfórico, existe um desenvolvimento rápido de microporosidade a partir de baixas concentrações, de activantes para maiores concentrações de H_3PO_4 , o desenvolvimento da microporosidade é menor sendo mais relevante o surgimento de mesoporosidade, que atinge valores superiores ao volume microporoso. Parece que uma característica dos CAs com ácido fosfórico é a heterogeneidade da microporosidade [49].

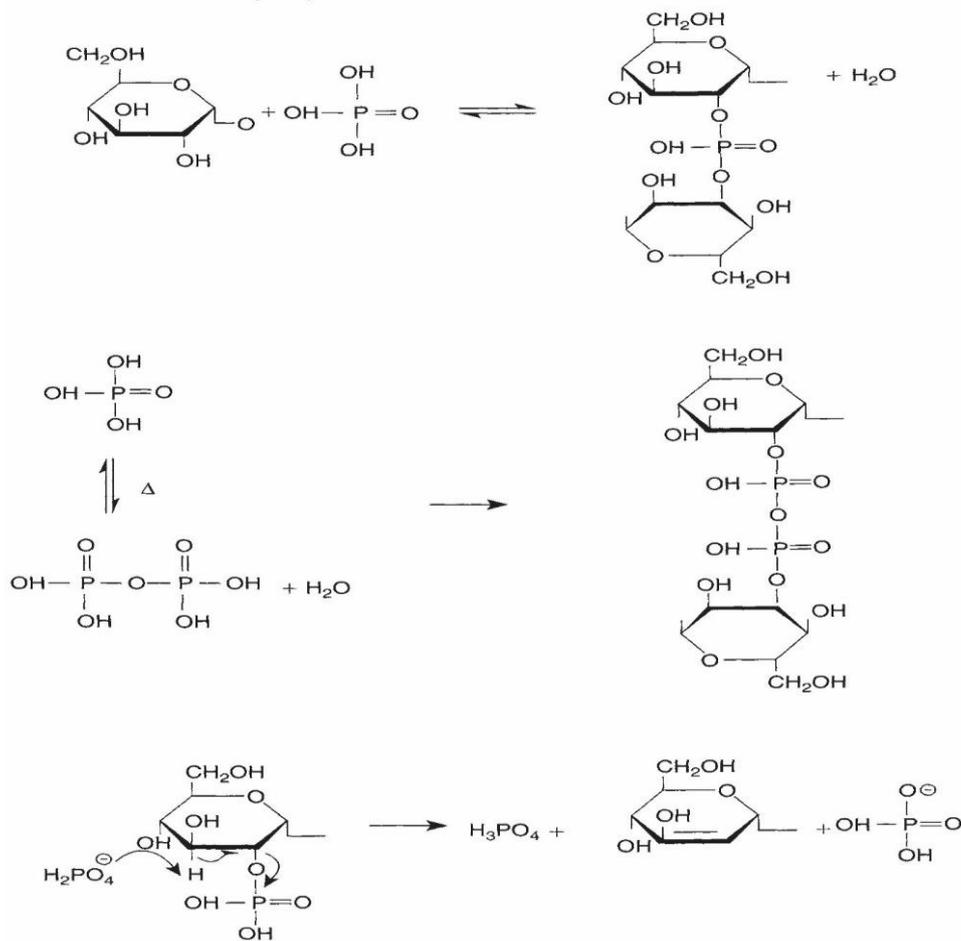
De referir que a reacção da madeira com ácido fosfórico começa logo no início da mistura dos componentes. Após o tratamento térmico a $50^\circ C$, nota-se sinais de alterações físicas e químicas. Tudo indica que o ácido inicialmente ataca a hemicelulose e lenhina, possivelmente pela maior facilidade de acesso a estes polímeros amorfos do que à celulose cristalina. A celulose parece ser mais resistente à hidrólise ácida do que outros polissacarídeos vistos pela integridade geral da estrutura celular após a reacção com H_3PO_4 . Efeitos primários do ataque do ácido prende-se com hidrólise de ligações glicosídicas na hemicelulose e celulose. Tais reacções são acompanhadas de desidratação, degradação e condensação [26, 49].

O elevado teor de carbono obtido por tratamento com ácido acima de cerca de $300^\circ C$ deve-se à reticulação estrutural que retém o peso molecular relativamente baixo em espécies de fase sólida. Existe uma conexão direta entre o desenvolvimento da porosidade e o processo de dilatação estrutural na tentativa de interpretar os mecanismos de dilatação, obtemos informações disponíveis descrevendo o uso de compostos de fósforo como retardadores para madeira e celulose [82, 83, 84].

De notar que a reacção com ácido fosfórico também estabiliza a estrutura de celulose inibindo a formação de levo-glucosano que, de outro modo, oferece uma rota para a

degradação substancial da celulose através da sua decomposição para produtos voláteis [49, 85, 86].

A formação de ésteres e de fosfato pela reação de celulose com ácido fosfórico é mostrada na figura 1.11, que ilustra como o ácido fosfórico pode ser inserido entre cadeias de celulose, interrompendo as ligações de hidrogênio existentes, substituindo-as por outras ligações químicas, e simultaneamente separando as correntes e dilatando a estrutura.



T > 450°C: Eliminação do H₃PO₄

Figura 1.11: Mecanismo de formação de éster de fosfato por fosforilação de celulose [49].

Um parâmetro relevante da ativação com ácido fosfórico é a modificação química do precursor pelo ácido fosfórico, que deve ser necessariamente removido após completar o seu processo o que é feito por lixiviação para recuperar o reagente. A

celulose alterada, pode também alterar a decomposição do maior efeito nesta estrutura.

O ácido fosfórico pode ser considerado um catalisador ácido que promove a divisão da ligação e, por ciclização e reações de condensação, permite a formação de reações cruzadas. Adicionalmente, a inserção de grupos fosfato expande a matriz, por um processo de dilatação, obtendo-se uma estrutura de poro acessível para processos de activação a temperaturas que rondam os 450°C. O enfraquecimento da densidade de ligação cruzada e dá assim origem ao crescimento e alinhamento de aglomerados poliaromáticos, dando espaço a produção de uma estrutura mais bem conservada com a presença de pequena porosidade nas suas estruturas.

A activação com KOH pode ser efetuado por misturas de solução impregnação com soluções aquosas de KOH e pirolise a temperatura entre 300 e 800°C. Além da temperatura, a proporção de KOH: Precursor tem um papel relevante no sistema de activação pois controla a extensão do desenvolvimento da porosidade desenvolvida tendo em consideração o processo da impregnação [87, 88, 89]. Para relações de impregnação média e alta, o KOH não atinge o interior das partículas e pode permanecer como um sólido na superfície externa tendo sido observado que, independentemente do precursor, o valor máximo do volume de poros, para CAs granulares, é 0.4 cm³/g.

1.3. Tecnicas de Caraterização de Carvões Activados

1.3.1. Caracterização Estrutural por Difraccção de Raios X

Os raios X são gerados quando uma partícula de alta energia cinética é rapidamente desacelerada. O método mais utilizado para produzir raios X é fazendo com que um electrão de alta energia (gerado no cátodo do tubo catódico) colida com um alvo metálico (ânodo). Quando esse electrão atinge o alvo, um electrão da camada K de um átomo do material é libertado na forma de fotoelectrão, fazendo com que haja um “espaço” nessa camada. Para ocupar a lacuna deixada por esse electrão, um outro electrão de uma camada mais externa passa à camada K, libertando energia a correspondente à diferença de energia entre as duas camadas na forma de um fotão de raios X [23, 90].

A difração de raios X faz incidir uma radiação monocromática sobre uma amostra constituída por um grande número de cristalites cuja orientação é estatisticamente aleatória [91]. Este método permite determinar as estruturas cristalinas constituintes dos materiais em estudo.

Quando os raios X atingem a estrutura cristalina, parte do feixe incidente não é difratado. A parte difratada só existe em direções bem definidas que são os ângulos 2θ do feixe incidente. Este ângulo depende do comprimento de onda dos raios X e da separação entre planos. Esta relação é dada pela Lei de Bragg, equação (8)

$$n\lambda = 2 \times d \times \text{sen}\theta \quad (8)$$

Sendo n = ordem de difração (número inteiro 1, 2, 3...); λ = comprimento de onda da radiação; d = distância interplanar para o conjunto de planos hkl (índices de Miller) da estrutura cristalina; θ = ângulo entre os raios X incidentes e os planos atômicos no cristal (ângulo de Bragg) [92]. Os planos de difração, bem como, as respetivas distâncias interplanares e densidades de átomos ao longo de cada plano cristalino são características específicas e únicas para cada substância cristalina, funcionando como a sua “impressão digital” [92, 93].

A intensidade difratada é influenciada por vários factores, designadamente o número de eletrões no átomo. A diferente densidade eletrónica ou atómica, motivada pela distinta distribuição dos átomos no espaço, leva a que os planos cristalinos apresentem bandas com diferentes intensidades.

A difracção de raios X é uma técnica que se usa para estudar estruturas físicas dos materiais, como ocorre no caso dos CA [94, 95, 96]. Nestes materiais são obtidos difratogramas com duas bandas com forma Gaussiana, posicionadas a 2θ próximo de 25° e de 42° , relativos aos planos (002) e (101), o qual é o resultado da sobreposição de duas resultantes dos planos (100) e (101).

O tamanho dos domínios encontrados, são caracterizados pela aplicação das equações de Warren aos planos (002) e (101) que permite estimar a altura (L_c) e largura (L_a) das microcristalites equação (9) e (10) [22, 26, 97, 98, 99]

$$L_c = \frac{0,90\lambda}{\beta_L \cos\theta_{002}} \quad (9)$$

$$L_a = \frac{1,84\lambda}{\beta_L \cos\theta_{101}} \quad (10)$$

sendo β_{La} Largura da banda a meia altura (corrigida do alargamento instrumental), λ ao comprimento de onda dos raios X e θ o ângulo de Bragg entre o feixe e o respectivo plano [23, 97, 98, 89].

1.3.2. Caracterização Textural

A adsorção pode ser entendido como um fenómeno de interface onde podem existir interação e ligações de índole física e / ou química [29, 35, 100, 101].

A determinação da estrutura porosa do CA é fundamental para aferir as potencialidades dos materiais, e como tal, é um passo relevante na sua caracterização. Não existe nenhum método capaz de fornecer uma caracterização completa sendo sempre necessário o uso de diversas metodologias. Esta caracterização é normalmente efetivada pelo estudo da adsorção de gases a uma temperatura definida, por exemplo N₂ a 77 K a CO₂ a 159 e 273K [24, 29, 30, 45, 47, 100, 101, 102,].

Hoje em dia para caracterização dos CAs, tem-se usado técnicas complementares assim como calorimetria de imersão, microscopia eletrónica e outras [69, 103, 104].

O processo de adsorção de um gás pode ser estudado através das isotérmicas de adsorção, obtidas pela representação gráfica de n_{ads} (mmol/g) em função da pressão relativa (p/p^0), onde p^0 é a pressão de saturação do adsorvato à temperatura do ensaio.

Na determinação experimental de uma isotérmica de adsorção, é costume no início remover da superfície do adsorvente todas as espécies fisicamente adsorvidas. Este requisito é alcançado de forma satisfatória através da desgaseificação em alto vácuo e elevada temperatura. Os CAs necessitam de temperaturas usualmente na gama 350-400°C igualmente forma durante o tempo necessária para a desgaseificação total e que pode chegar a 6 - 10h.

Pela observação das isotérmicas é possível tirar algumas conclusões sobre a textura porosa do material sendo, por isso, uma ferramenta importante no estudo da caracterização de um CA. A classificação do tipo de isotérmicas foi proposta em 1940 por Brunaur, Deming, Deming e Teller (BDDT) mostrada na figura 1.12 [105]. Nos CAs as isotérmicas mais comuns são as do tipo I sendo materiais que apresentam características de sólidos microporosos [22, 40, 105]

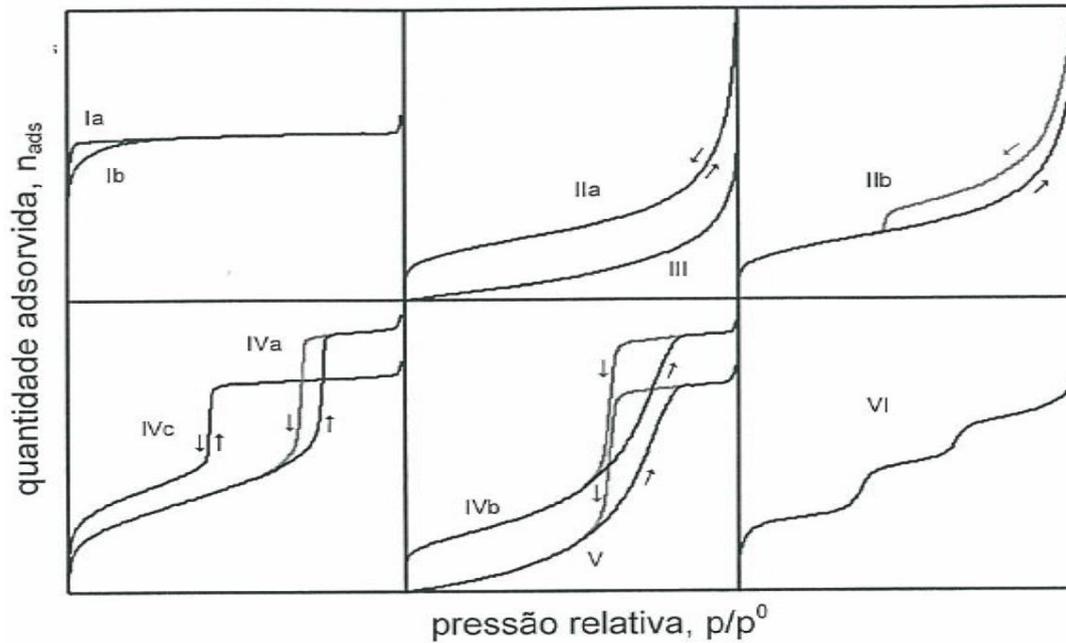


Figura 1.12: Classificação das isotérmicas de acordo com as recomendações da IUPAC [20, 28, 32, 105].

Quanto às isotérmicas do tipo II, podemos afirmar que elas apresentam características de adsorventes não porosos ou macroporosos nos quais pode decorrer adsorção em monocamada e multicamada não localizada. Se o ponto de inflexão da isotérmica é bem nítido pode-se obter no início da parte quase linear o ponto B bem delimitado que indica o preenchimento completo da monocamada estatística e o início do desenvolvimento da multicamada [14, 20,40, 45, 69].

Nas isotérmicas do tipo III existe no mesmo ponto a formação da multicamada onde as moléculas de gases têm maior afinidades umas pelas outras do que pela superfície do adsorvente. A isotérmica do tipo III está geralmente associada a interação adsorvente - adsorvato fracas e a interações adsorvato fortes. Neste caso, efeitos cooperativos levam ao desenvolvimento de uma multicamada, sem formação de uma

monocamada como no caso da adsorção de vapor de água numa superfície de carbono não porosa [20, 26, 45, 69].

As características mais notáveis de uma isotérmica tipo IV são o ciclo de histerese que está relacionado a uma condensação capilar nos mesoporos e o patamar, a valores elevados de p/p^0 . É de referir que recentemente, a partir de 1993, foram obtidos em novos materiais (MCM41), isotérmicas do tipo IV que por sinal são reversíveis, com ausência do ciclo de histerese. Este tipo de isotérmicas segue o mesmo trajecto que a do tipo II, resultado da dsorção monocamada-multicamada nas paredes dos mesoporos. Na maioria dos casos, este tipo de isotérmica mostra uma zona onde existe uma pequena variação da pressão relativa acompanhada de uma significativa subida do volume adsorvido. O ciclo de histerese presente está associado ao processo secundário de condensação capilar, que indica preenchimento total dos mesoporos para pressão relativa (p/p^0) menor que 1. Nos casos mais simples, a parte inicial curva segue o mesmo perfil observado para o tipo II. Quando o ponto B está bem definido é possível obter a capacidade da monocamada, representando a sua isotérmica impressão digital geometricamente específica da estrutura dos poros na qual esses fenómenos ocorrem [45, 47, 69, 106].

Nas isotérmicas do tipo V, tal como nas isotérmicas tipo III, as interações adsorvente-adsorvato são fracas, comparativamente com a força das interações adsorvato-adsorvato, as quais envolvem ligações de hidrogénio no caso da água ou por outra são incomuns e podem aparecer com certos adsorventes porosos. [4, 47, 69]. A isotérmica do tipo VI é pouco usual, representando a formação completa de camadas monomoleculares sucessivas numa superfície não porosa muito uniforme, como a de alguns tipos de carbono ultrapuro. A altura dos degraus permite deduzir, para cada camada, acerca da capacidade da monocamada [47, 69]. As isotérmicas do tipo VI, relativas à adsorção sobre superfície não porosas em multicamadas, podem ser consideradas uma cambiante das isotérmicas do tipo II [14, 40].

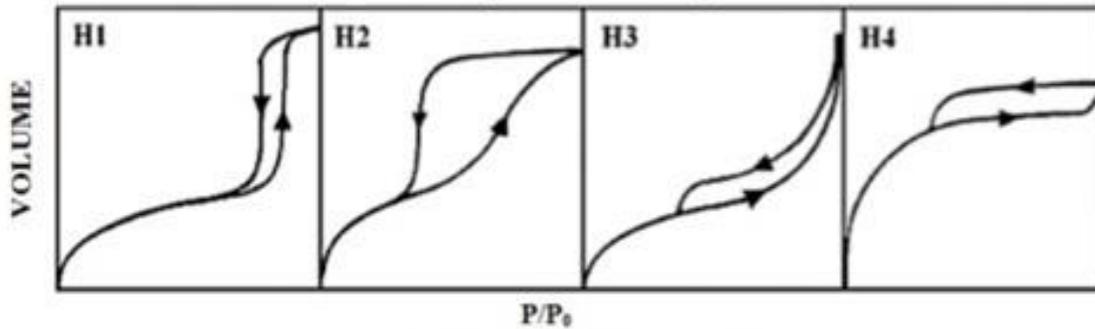


Figura 1.13: Classificação dos ciclos de histerese, segundo a IUPAC [20, 28, 32, 105].

Os ciclos de histerese acontecem devido às pressões de saturação não serem iguais para a condensação e para a evaporação no interior dos poros, o que resulta no fenómeno de não haver coincidência entre o ramo de adsorção e dessorção dá-se o nome de histerese. Este fenómeno ocorre quando as pressões de saturação são diferentes para a condensação e para a evaporação no interior dos poros [103, 104]. A figura 1.13 mostra os quatro ciclos de histerese.

Histerese tipo H1: Determinada por dois ramos das isotermicas, quase paralelos. Vulgarmente associada a materiais porosos constituídos por aglomerados rígidos de partículas esféricas de tamanho uniforme.

Histerese tipo H2: Apenas corre quando o ramo de dessorção é praticamente vertical. Traduz-se em poros com gargalo estreito e corpo largo.

Histerese tipo H3: Determinada por dois ramos assintóticos relativamente vertical $p/p^0=1$. Ligada a agregados não rígidos de partículas em forma de placa, originando poros em fenda.

Histerese tipo H4: Representada por dois ramos praticamente horizontais e paralelos.

É ainda de realçar a relevância da forma da isotérmica em função das dimensões moleculares das moléculas adsortivas. A razão entre o tamanho dos poros e a dimensão do adsortivo é o factor crucial a ser considerado. De acordo com Gregg e Sing, para poros em forma de fenda, como por exemplo os existentes nos CAs, o primeiro estágio da adsorção nos microporos, que implica um aumento da entalpia de adsorção, vai ser definida para larguras inferiores a um valor que fique entre dois e

cinco diâmetros moleculares. Para o nitrogénio a 77K estes valores correspondem de 0.3 a 0.7 e 0.7 a 1.8 nm, respectivamente [14, 26, 40, 47].

Considera-se a existência de dois mecanismos distintos de preenchimentos dos microporos. O primeiro, designado de preenchimento primário de microporos, ocorre a pressões relativas entre 10^{-5} a 10^{-2} com a entrada de moléculas individuais nos poros de dimensões moleculares na gama $d_p = \sigma - 2\sigma$. O segundo, nomeado de preenchimento secundário dos microporos, tem como base as interações adsorvato-adsorvato ou adsorção quase-multicamada, podendo ser considerado um processo cooperativo que acontece numa gama maior de pressão relativa ($p/p^0 \approx 0.01-0.4$) e em microporos maiores ($d_p = 2\sigma - 5\sigma$) ($p/p^0 \approx 0.01-0.4$) [47, 69, 99].

Os métodos α_s e t são considerados métodos empíricos para análise das isotérmicas de adsorção por terem por base a comparação da isotérmica obtida no material em análise com um isotérmico padrão do mesmo adsorvato, na forma reduzida, obtida num material de referência não poroso quimicamente análogo ao material em análise [32, 107].

Inicialmente proposto por Lippens e de Boer em 1965 [69], o método t consiste na representação da quantidade adsorvida em função de t (espessura do filme adsorvido), onde o valor da capacidade da monocamada e, por consequência, o valor da área superficial do sólido, obtém-se pelo declive da região linear.

Contudo, este método necessita da capacidade dos valores correspondentes à espessura média de uma camada molecular e à área efectiva do adsorvato e da monocamada de referência (obtida pelo método BET) [108].

O método α_s , desenvolvido por Kenneth Sing, é uma modificação do método t [107, 109, 110]. Este método não precisa do valor de t , pois este valor é substituído pela razão entre a quantidade adsorvida e a quantidade adsorvida a uma pressão relativa seleccionada. De uma forma geral, os ensaios são realizados a uma pressão relativa de 0.4; tal como apresentado na expressão (11) [10, 26, 107, 110].

$$\alpha_s = \frac{n_{ads(ref)}}{n_{ads(ref)}\left(\frac{p}{p^0}=0,4\right)} \quad (11)$$

A representação da quantidade adsorvida, obtida a partir da isotérmica de adsorção experimental, em função dos valores de α_s pode originar várias representações que correspondem a diferentes tipos de adsorvente, tal como apresentadas na figura 1.14:

Situação (a): representação típica de sólidos não porosos, onde a representação α_s , é uma recta com declive S_s , que passa pela origem, sendo a área superficial será dada pela expressão (12) [32, 110]:

$$A_s = \frac{A_{ref}}{n_{ads(ref)}\left(\frac{p}{p_0}=0,4\right)} S_s \quad (12)$$

onde, A_{ref} e $(n_{ads}(ref))$ os valores correspondentes aos materiais de referência.

Situação (b): nos sólidos microporosos observam-se desvios à linearidade a pressões relativas baixas. Podemos ter duas situações possíveis: (A) – observa-se normalmente para baixos valores de α_s onde o volume dos ultramicroporos pode ser obtido a partir da intersecção com o eixo das ordenadas [32] (B) – a valores de α_s mais elevados podemos encontrar uma segunda zona linear, podendo o volume total dos ultramicroporos e supermicroporos ser estimado pela intersecção com o eixo das ordenadas [26, 32, 107, 110].

Em ambas as situações, a representação α_s apresenta uma região linear a elevadas pressões relativas que não passa pela origem. A partir da ordenada na origem, é possível determinar o volume microporoso, V_0 , segundo a expressão (13) [32].

$$V_0 = \frac{n_{mic} \times M}{\rho_a} \quad (13)$$

onde, M é a massa molar do adsorvato e ρ_a é a densidade do adsorvato (para o nitrogénio a 77K o valor é 0.808 g. cm⁻³).

Situação (c): sólidos mesoporosos onde podemos observar um desvio à linearidade a pressões relativas elevadas motivado pela condensação capilar. Neste caso existem duas situações possíveis: (C) – a área superficial total do sólido pode ser estimada a partir do declive; (D) – a área superficial total pode ser obtida a partir do declive da reta que passa pela origem. A segunda zona linear, pode ser observada, normalmente, para valores de α_s mais elevados, correspondendo o valor do volume mesoporoso total à intersecção com o eixo das ordenadas e o valor da área externa

ao declive [32]. A área específica superficial externa, A_{ext} (m^2/g), é determinada com base no declive, S_s , da reta da representação α_s , segundo a equação (12).

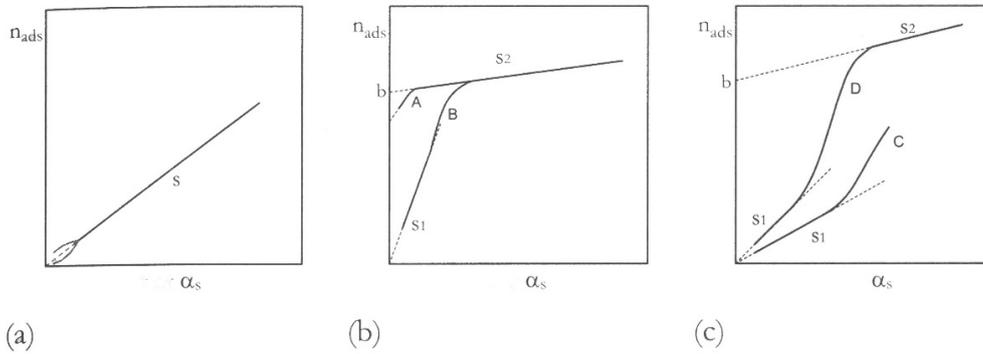


Figura 1.14: Representação de aplicação do método α_s (a) sólido não poroso; (b) sólido microporoso: (A) ultramicroporoso e (B) supermicroporoso, (c) sólido mesoporoso [107].

Foi proposto por Dubinin que o patamar das isotérmicas não representa o preenchimento de uma monocamada, como era suposto inicialmente, mas sim o preenchimento do volume dos poros com adsorvato, e postula que o mecanismo de adsorção em microporos é um preenchimento de microporos em vez de um recobrimento da superfície. Sendo assim, a base para o mecanismo de preenchimento microporoso reside na teoria do potencial de Polanyi, que considera a existência de uma curva característica, representação da quantidade de um adsorvato adsorvido num determinado solido em função do potencial de adsorção, cuja forma é independente da temperatura. Logo o potencial de adsorção pode ser representado pelo negativo da energia diferencial de adsorção equação (14)

$$A = \Delta G = -RT \ln \frac{p^0}{p} \tag{14}$$

sendo p a pressão de equilíbrio no sistema e p^0 a pressão de saturação do adsorvato à temperatura do sistema. No caso específico de adsorção em microporos, admite-se que as quantidades adsorvidas podem ser normalizadas, dividindo pelo volume total dos microporos, e que as curvas características de adsorvatos diferentes, diferem apenas de um factor de escala. Desta forma, pode-se escrever a seguinte relação para o preenchimento fracionário dos poros de acordo com a expressão (15)

$$\theta = \frac{v}{v_o} = f\left(\frac{A}{\beta}\right) \quad (15)$$

onde v é o volume adsorvido num determinado valor de A , v_o é o volume microporoso e β é um factor, designado de coeficiente de afinidade ou similaridade, que permite sobrepor as curvas características de adsorvatos diferentes.

Dubinin e Radushkevich, concluíram que a expressão que relaciona o grau de preenchimento dos microporos (θ) com o trabalho molar diferencial de adsorção, pode ser obtido pela equação (16)

$$\theta = \frac{v}{v_o} = \exp\left[-k\left(\frac{A}{\beta}\right)^2\right] \quad (16)$$

sendo k uma constante dependente da estrutura porosa, característica do sólido.

É prático e comum escrever

$$K = 2.303 \frac{R^2}{B} \quad (17)$$

Sendo B a constante estrutural do adsorvente. Combinando as equações 15 e 16, obtém-se a equação de Dubinin-Radushkevich (DR) (18)

$$\theta = \frac{v}{v_o} = \exp\left[-B\left(\frac{T}{\beta}\right)^2 \log^2\left(\frac{p}{p^o}\right)\right] \quad (18)$$

A linearização da equação de D_R é mostrado na equação (19)

$$\ln(n_{ads}) = \ln(n_{mic}) - \left(\frac{RT}{\beta E_o}\right)^2 \ln^2\left(\frac{p^o}{p}\right) \quad (19)$$

a representação (\ln_{ads}) Vs $\ln^2\left(\frac{p^o}{p}\right)$ permite-nos calcular o volume de microporos e a energia característica. Para o nitrogénio tem-se um coeficiente de afinidade $\beta = 0.34$.

Visto que as representações DR para alguns tipos de carbono não tinham aplicação muito lineares, Dubinin e outros investigadores procuram estender o âmbito da equação DR, desenvolvendo equações mais gerais.

O parâmetro B, está relacionado com a energia característica E_o (em kJmol^{-1}), de acordo com a equação (24)

$$E_o = \frac{0.01914}{B^{0.5}} \quad (24)$$

Postulou-se também uma correlação empírica entre a energia característica E_o da equação DR e o valor médio da largura dos microporos L_o em (nm), equação (25)

$$L_o = \frac{10.8}{(E_o - 11.4)} \quad (25)$$

Sendo outra expressão para a determinação da largura média dos poros, em forma de fenda, sugerida por Stoeckli [111].

$$L_o = \frac{30}{E_o} + \frac{5705}{E_o^3} + 0.028 E_o - 1.49 \quad (26)$$

A área superficial pode ser estimada a partir das isotérmicas de adsorção por aplicação apropriada de uma equação que estima a monocamada equivalente, n_m , a partir da qual a área superficial pode ser calculada se a área ocupada por uma molécula, a_m for conhecido conforme a equação (27)

$$S = n_m \cdot a_m \cdot N_A \quad (27)$$

sendo n_m expresso molg^{-1} , a_m em nm^2 por moléculas para nitrogénio e 77K $0,162 \text{ nm}^2$, e N_A é o número de Avogadro.

A equação mais utilizada para obter a_m e, portanto, a área superficial de sólidos, foi derivada por Brunauer, Emmett e Teller (BET) [112]. Este modelo usa como premissa que a superfície do adsorvente é energeticamente homogénea, para todas as camadas, exceptuando a primeira, que o calor de adsorção é igual ao calor molar de condensação do adsorvato e que quando p/p^0 tende para 1 ocorre a condensação do adsorvato tendendo o número de camadas continuo sem considerar as interações adsorvato - adsorvato [23, 47]. A equação de BET é mostrada na equação (28)

$$\frac{\frac{p}{p^0}}{n(p^0-p)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} \frac{p}{p^0} \quad (28)$$

Onde C é uma constante dada por $C = \exp [(q_1 - q_L) / RT]$, q_1 e q_L os calores de adsorção para a monocamada e multicamada respetivamente.

A representação de $(P/p^0) / n (p^0 - p)$ em função p/p^0 originará numa linha reta com declive dado por $(C - 1) / n_m C$ e interceção definido por $1 / n_m C$, a partir dos quais se podem determinar os valores de n_m e C. A gama de linearidade deverá ser escolhida para cada caso, verificando-se, contudo, que em diversos casos a gama de linearidade se prolonga de $p/p^0 = 0.05$ a 0.3 . Sempre que as interações adsorvato - adsorvente forem mais fortes, maiores são os valores de C.

Mesmo que a consideração de adsorção da multicamada em poros muito finos seja claramente inapropriada, a equação BET é muitas vezes usada para analisar a adsorção em carbonos microporosos e como se esperava o seu uso esta sujeito a limitações rigorosas. Em alguns CAs as áreas superficiais obtidas são no geral irrealisticamente elevadas devido ao mecanismo de preenchimento dos microporos, mas em muitos outros casos os resultados estão dentro de 10% daqueles obtidos por outros procedimentos [40, 47].

Em virtude das suas limitações quando aplicados a carbonos microporosos, é preferível a designação de área “aparente” [11].

Após o cálculo de C_{BET} e de n_m , é possível estimar valores da área superficial BET, ABET pela aplicação da equação (25) [108].

As moléculas de nitrogénio a 77K não conseguem penetrar em alguns micróporos primários pela fraça difusão apresentada nestas condições [12, 113, 114]. Ao caracterizar o tipo de porosidade foram utilizados outros adsortivos nomeadamente dióxido de carbono a 273 e 298K [11, 12, 101, 113, 114, 115]. O qual apresenta uma energia cinética de difusão maior [10, 11, 115], uma possibilidade de penetração nos poros mais pequenos por consequências da elevada pressão de saturação (63.4bar a 298K).

O dióxido de carbono só consegue avaliar os microporos primários, visto que os microporos secundários são preenchidos a pressões relativas mais elevadas e estes

por sua vez podem cair fora dos limites de execução das isotérmicas de adsorção dos adsorptivos [11, 12, 102, 114, 115].

A utilização de nitrogénio e dióxido de carbono para quantificar os dois tipos de microporos reveste-se de alguma controvérsia derivada de os resultados experimentais, em relação à aplicação da equação DR, serem por vezes incoerentes com a regra, apresentada atrás, que o nitrogénio quantifica os microporos secundários e dióxido de carbono os microporos primários [50, 63, 116], tanto mais que de acordo com Parra e colaboradores [115] a utilização de dióxido de carbono pode ser dificultada pela presença de grupos funcionais à superfície dos materiais de carbono, na medida em que o dióxido de carbono pode interagir com estes grupos bloqueando os poros de modo a não poder ser possível a uma quantificação do volume poroso de forma mais eficiente.

Também foi aplicada com sucesso como adsorptivo o hélio a 4.2 K. O hélio possui moléculas monoatómicas esféricas de pequenas dimensões com interações fracas com as superfícies dos sólidos [16, 101, 117]. Contudo, o uso deste gás apresenta como limitação experimental a dificuldade de trabalhar a 4.2K [27] e por se considerar seus aspectos quânticos dos movimentos atómicos. Segundo Kaneko e seus colaboradores [16], na região de pressões relativas mais elevadas a adsorção de hélio introduz erros na determinação da porosidade devido a sua elevada condutividade térmica.

Deve-se ter em conta que gases diferentes possuem moléculas que diferem entre si no tamanho, forma e na polaridade. Assim cada um tem a sua própria perspectiva da porosidade dos materiais, pois as moléculas diferentes vão também interagir de modo diferente com a superfície dos diversos materiais e, portanto, as diferenças encontradas podem não ser só devidas à porosidade, mas também às interações diferenciadas [40, 86, 118].

1.3.3. Espectroscopia de Infravermelho

Desde 1940 que a espectroscopia de infravermelho é utilizada para estudar diferentes problemas da química superficial em várias matérias. Esta técnica evoluiu bastante desde então e tem provado ser uma importante ferramenta na identificação de grupos funcionais presentes na superfície dos carvões bem como na compreensão dos mecanismos de carbonização, activação e oxidação [119].

A espectroscopia de infravermelho tem ocupado um lugar de destaque na investigação de estruturas dos mais variados tipos de materiais de carbono, incluindo o estudo de CAs. Este método providencia informações muito úteis acerca da estrutura química de grupos funcionais, de interações superficiais e ainda acerca da estrutura de compostos superficiais que se formam na adsorção e em processos catalíticos [50, 51].

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) oferece vantagens consideráveis sobre os outros métodos dispersivos convencionais para a caracterização de materiais de carbono [50]. Uma vez que o desenvolvimento proporcionou em relação ao método clássico a produção de espectros de qualidade bastante superior num tempo de análise menor, o que permite, por exemplo, detetar grupos funcionais na superfície dos CAs em concentrações mais baixas. O uso de um interferómetro em vez de elementos dispersivos permite que muito mais energia atinja o detector, melhorando a sensibilidade do espectro consideravelmente [119, 120].

1.3.4. Microscopia Electrónica de Varrimento

A microscopia electrónica de varrimento (SFM) permite a caracterização de estruturas dos CA e se acoplada a técnica da microanálise, quantificar os elementos presentes na superfície dos sólidos [70].

Nas últimas décadas houve algum avanço nestas técnicas que levaram o desenvolvimento da microscopia electrónica de transmissão de alta resolução (HRTEM), a qual pode eventualmente ser útil na observação da porosidade dos materiais [69].

1.4. Adsorção em Fase Líquida

A adsorção em fase líquida é um dos processos mais relevantes na remoção de contaminantes, odores e sabores, purificação de águas domésticas, remoção compostos orgânicos sintéticos e naturais, pesticidas herbicidas, compostos fenólicos [117, 121, 122, 123, 124].

O processo de adsorção pode ser complexo sendo determinado por um conjunto de factores que envolvem as características dos CAs e a natureza do adsorvato e da solução onde o mesmo se encontra. Podemos referir a título de exemplo as forças de dispersão que se registam entre os electrões π do adsorvato e do adsorvato, transferências de electrões na presença de grupos superficiais oxigenados nos carvões e ligações por ligações de hidrogénio [47, 121, 122, 125].

A porosidade e a natureza da química superficial dos CAs são dois aspectos essenciais para se compreender os mecanismos de adsorção.

Existem vários modelos que são utilizados para descrever os fenómenos de adsorção sólidos - líquido, mas neste trabalho são abordados apenas dois, ou seja, o modelo de Langmuir e o modelo de Freundlich.

O modelo de Langmuir considera uma distribuição uniforme das moléculas adsorvidas na forma de uma monocamada que cobre toda a superfície. A teoria de Langmuir utiliza o conceito dinâmico do equilíbrio de adsorção que estabelece a igualdade nas velocidades de adsorção e dessorção com as seguintes premissas: A adsorção é monomolecular, a superfície é energeticamente homogénea e não existe interação lateral entre as espécies adsorvidas. A equação de Langmuir é mostrada na equação (29)

$$q_e = (q_m \cdot K_L \cdot C_e) / (1 + K_L \cdot C_e) \quad (29)$$

Onde K_L é a constante de Langmuir $L \cdot g^{-1}$, q_m é a capacidade de adsorção na monocamada $(mg \cdot g^{-1})$, C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio $(mg \cdot L^{-1})$

q_e é a quantidade adsorvida por grama do adsorvente $(mg \cdot g^{-1})$.

Os parâmetros de adsorção q_m e K_L , podem ser determinados a partir da linealização da equação de Langmuir expressa na equação (30)

$$C_e/q_e = 1/q_m \cdot K_L + (1/K_L) C_e \quad (30)$$

A representação gráfica de C_e/q_e em função de C_e é uma recta com intersecção $1/(K_L \cdot q_m)$ e declive $1/K_L$.

O valor de RL, obtido pela equação (31) dá uma indicação se a adsorção é favorável ou desfavorável

$$RL = 1/(1 + K_L \cdot Q_m) \quad (31)$$

Na maioria dos casos da adsorção o adsorvato prefere a fase sólida à líquida e adsorção é dita favorável quando se tem $0 < RL < 1$. Quando $RL > 1$, há o indicativo de que o soluto prefere a fase líquida à sólida. $RL = 1$ corresponde a um isoterma linear e $RL = 0$ sendo uma isotérmica irreversível [99, 126, 127, 128].

A equação de Freundlich é uma forma limitante da isoterma de Langmuir e é aplicável apenas nas faixas médias da pressão de vapor. A equação é de maior significado para a quimiosorção, embora alguns dados de adsorção física também passam ser ajustadas com esta equação.

Este modelo é considerado o mais antigo na descrição da adsorção reversível e não-ideal, sendo aplicável em múltiplas camadas. Assim, a quantidade adsortiva é a soma da adsorção em todos os locais, visto que a energia de ligação é diferente, os locais de ligação mais fortes são ocupados primeiro. A equação de Freundlich é mostrado na equação (32)

$$n_{ads} = K_F (C_{eq})^{1/n_F} \quad (32)$$

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

O modelo de Freundlich é muito utilizado em sistemas heterogéneos, em especial aos CAs onde o factor $1/n$ varia tipicamente entre 0 e 1 e é uma medida da intensidade de adsorção ou heterogeneidade da superfície, sendo mais homogénea aproxima-se para zero. Ao obter o factor $1/n < 1$, a isotérmica é concava em relação ao eixo de C_{eq}

e nos casos em que obtém $1/n > 1$ a isotérmica é convexa o que pode ser uma indicação de uma adsorção cooperativa.

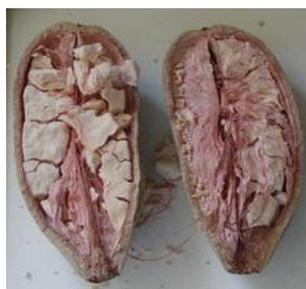
A isotérmica de Freundlich tem sido recentemente criticada pelo facto de ser limitada no que respeita a uma base fundamental termodinâmica, não se aproximando da lei de Henry em baixos valores de concentração de solução [23, 99, 23, 129, 130].

A equação de Freundlich aplicando logaritmos à expressão anterior pode ser linearizada obtendo-se a seguinte expressão (33).

$$\ln(n_{ads}) = \ln(K_F) + \frac{1}{n_F} \ln(C_{eq}) \quad (33)$$

A representação gráfica da equação (33) deve originar uma recta, sendo possível calcular o valor de K_F partir da ordenada na origem e o valor de n_F do declive.

O tratamento de água para consumo contabiliza cerca de 24% para o total de consumo de CA, para aplicação em fase líquida [39]. Os rios, lagos e água subterrânea de nascentes, as fontes mais comuns de água potável, estão muitas vezes contaminadas com bactérias, vírus materiais halogenados e compostos orgânicos voláteis. Os tratamentos de desinfecção e filtração das águas removem ou destroem estes materiais. No entanto, o tratamento por carvão activado é um passo adicional importante em muitas de tratamento para remover materiais tóxicos e outros materiais orgânicos [22, 23, 29, 39, 99, 130].



Parte Experimental

2 . PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Precursores

Neste trabalho foram usadas como precursores madeiras e alguns derivados da sua árvore recolhida em Angola, na região de Benguela, tal como mostra na tabela 2.1

Tabela 2.1: Precursores usados e sua designação.

| Arvores | Produtos usados | Designação | Figuras |
|---|------------------------|-------------------|----------------|
| Embondeiro (<i>Adansonia, Digitata</i>) | Madeira | M EMB | Figura.2.1(a) |
| | casca | C EMB | Figura 2.1(b) |
| | Semente | S EMB | Figura 2.1(c) |
| Njiliti (<i>Spirostachys Africana</i>) | Madeira | M NJIL | Figura 2.2(a) |
| Tchitiotioli (<i>Acacia senegal</i>) (L.) <i>Willd. var. rostrata</i> (Sim.) Breman | Madeira | M TCHIT | Figura2.2 (b) |
| Nuati (<i>Maerua angolensis</i> DC. <i>subsp. Angolensis</i>) | Madeira | M NUAT | Figura2.2(c) |
| Hama (<i>Terminalia prunioides</i> M.A. Lawson) | Madeira | M HAMA | Figura2.2(d) |
| Candeia (<i>Acacia ngrescens</i> Oliv) | Madeira | M CAND | Figura2.2(e) |



(a)



(b)



(c)

Figura 2.1: Precursores de Embondeiro: Madeira(a), Casca(b) e Semente(c).

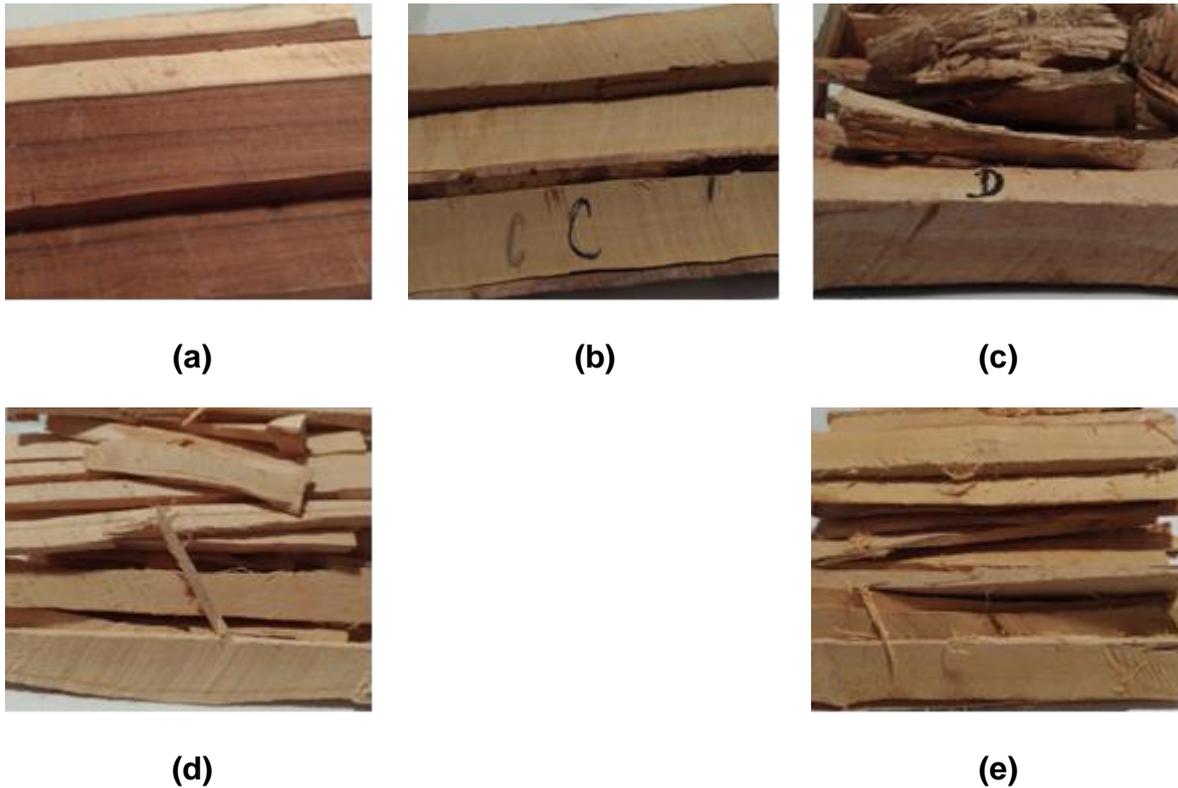


Figura 2.2: Precusores de Madeira Njiliti (a), Tchitiotioli (b), Nuati (c), Hama (d) e Candeia (e).

A recolha foi efectuada na província de Benguela, situada sensivelmente na parte centro oeste do território angolano a uma distância de cerca de 40 km da costa de Benguela. A zona é predominada pelo clima quente e seco, que segundo a classificação de Thonhwait é árido no sector próximo da costa e subhúmido no interior. Fisiograficamente a zona é caracterizada pelo relevo ondulado e suave [131] com rochas eruptivas e cristalofílicas quartzíferas que se englobam no Maciço Antigo continental [131]. É representada por formações eruptivas cristalinas do pré-câmbrico e constituídas essencialmente por granitos, granodioritos, granitos biotíticos, e quartzo dioritos. Deste conjunto, os granitos são os que mais se destacam (granitos gnáissicos, ortognaisses, e outras granitóide [131, 132].

Tendo em conta aos factores litologia, clima e relevo segundo Dinis [131], a zona é predominada pelos solos fersialíticos tropicais que, regra geral, possuem texturas médias franco arenosas ou franco argiloarenosos, com conteúdo apreciável em reserva mineral, principalmente de natureza feldspática e micácea.

A vegetação é fundamentalmente de formações de mata densa seca que se distingue pela comunidade xerófitica muito acentuada. Esta comunidade reflecte o rigor da aridez do clima e secura do solo, sendo constituída por uma associação de elementos arbustivos e arbóreos que tomam frequentemente de mata densa, ou de mato brenhoso nas comunidades degradadas onde predominam espécies como *Adansonia*, *Digitata*, *Sclerocarya caffra*, *Spirostachys africana*, *Combretum zeyheri*, *Combretum psidioides*, *Pteleopsis anisóptera*, *Kirkia acuminata*, *Pterocarpus antunessii*, *Aloe palmiformis*, *Trema guineensis*, *Croton angolensis*, *Commiphora mollis*, *Commiphora angolensis* e *Sterculia quinqueloba*. Em alguns locais também é notável o predomínio de: *Dichrostachys cinérea*, *Strychnos Floribunda*, *Combretum apiculatum*, *Croton sp*, *Ziziphus abyssinica*, *Ximeenia americana*, *Grewia sp*, *Spirostachys africana*, *Acacia brevispica* e *Acacea sp* [132]. A figura 2.3 mostra as distribuições das alturas e a divisão administrativa da Província de Benguela, na figura 2.4 , a zona delimitada de Benguela representa a região em que foi recolhido os precursores usados pelos autores [131, 132, 133].

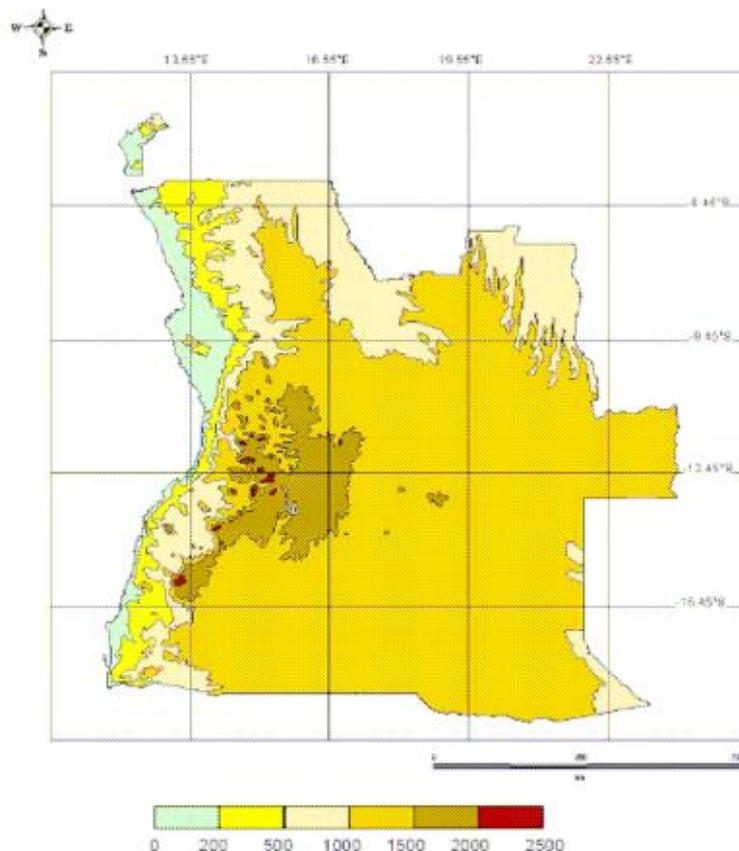


Figura 2.3: Distribuição das altitudes (m) em Angola [134, 131].

Em relação ao relevo pode-se dizer que Angola apresenta um maciço de terras altas, limitado por uma estreita faixa de terra baixa na costa, que varia entre 0 e 200 metros (figueira 2.3). Acima dos 200 metros encontram-se as pequenas montanhas e os planaltos, que vão aumentando gradualmente de altitude, até atingir o Planalto Central, cujas altitudes médias variam entre 1200 e 1600 metros. O Morro do Moco é o ponto mais alto do país (2620 metros de altitude) e fica situado no Planalto Central. Do ponto de vista geomorfológico a região estudada neste trabalho enquadra-se na zona da faixa litoral (Galvão e Silva, 1972), com uma largura de 10 a 20 km e altitudes de 0 a 500 m (Comissariado Provincial de Benguela, 1990), que se estende ao longo de toda a costa de Angola [132].



Figura 2.4: Localização geográfica de Benguela na República de Angola [132, 133, 135].

Os precursores foram triturados e peinerados com a trituradora mostrada na figura 2.5, tendo sido utilizada a fração entre 1 e 2 mm de tamanho, figura 2.6.

Todos os precursores foram previamente lavados com uma solução de ácido sulfúrico para a remoção de impurezas e desta forma garantir que o processo de activação, tanto física como química, seja mais eficiente.

A pré-lavagem do precursor foi efectuada com uma solução de H_2SO_4 a 20%, durante 24 h, num recipiente de 250 ml, sob agitação magnética. Em seguida fez-se a filtração por gravidade com papel de filtro e procedeu-se à lavagem, com água destilada até o pH final se aproximar do pH da água destilada. Após estas lavagens, secaram-se as amostras a $100^\circ C$ numa estufa WTB-Binder durante 24 horas.



Figura 2.5: Trituradora usada neste trabalho (Universidade de Badajoz-Espanha. Departamento de Física Aplicada).

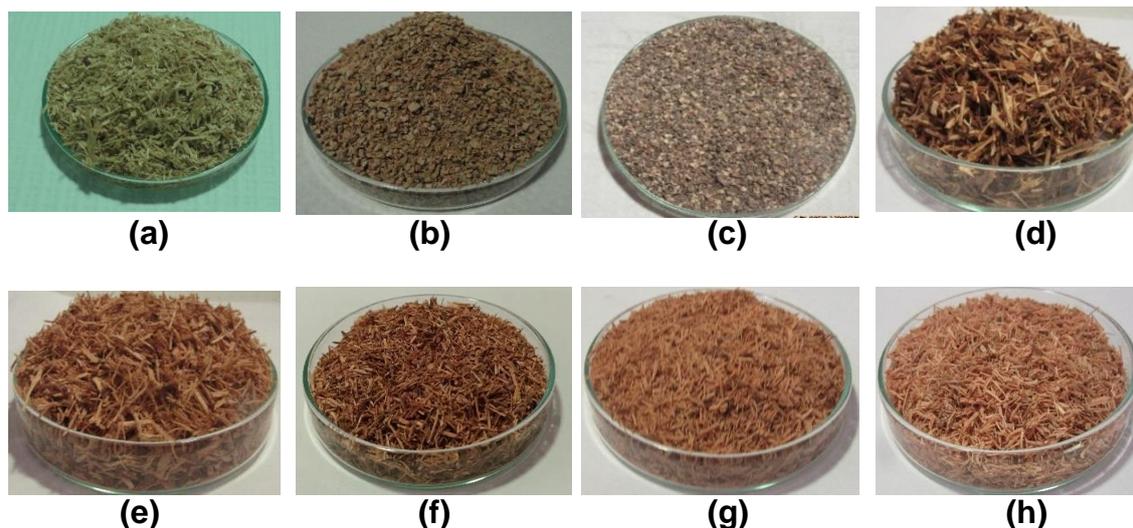


Figura 2.6: Precursores triturados: M EMB (a), C EMB (b), S EMB (c), M NJIL (d), M TCHIT (e), M NUAT (f), M HAMA (g) e M CAND (h).

2.2. Preparação dos Carvões Activados

2.2.1. Activação Física

Na produção de CAs, foi utilizado um forno tubular da Termolab com um controlador/programador de temperatura Eurotherm 902P mostrado na figura 2.7 acoplado a uma instalação de gases (N_2 e CO_2) composta por um sistema de transporte dos gases e um controlador de fluxo.

Na activação física o precursor foi colocado numa barquinha de aço, com uma superfície aberta a fim que o gás passasse de uma forma eficaz pela amostra. A barquinha foi posta de seguida no centro do tubo, na zona de temperatura constante. O tubo foi fechado, realizando assim uma purga com nitrogénio de modo a minimizar a presença de oxigénio no seu interior. Após a activação mudou-se novamente o gás para nitrogénio, deixando-se arrefecer até se atingir a temperatura próxima da temperatura ambiente antes de se retirar do forno. A Figura 2.7 e 2.8, ilustra as condições da preparação dos CAs por activação com dióxido de carbono.

A carbonização foi efectuada sob fluxo de nitrogénio durante 30 minutos a 800 e 900°C com uma taxa de aquecimento de $10^\circ C \text{ min}^{-1}$.

A activação foi efectuada sobre um fluxo de $85 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ de dióxido de carbono, a 800°C e 900°C, com tempos de contacto com o agente activante variáveis, de forma

a obter graus de queima diferenciados. As condições de preparação bem como a designação das amostras são mostradas na tabela 2.2 – 2.9. Fotografias representativas dos carvões obtidos são mostrada na figura 2.9.



Figura 2.7: Forno Tubular utilizado na produção de carvões activados.

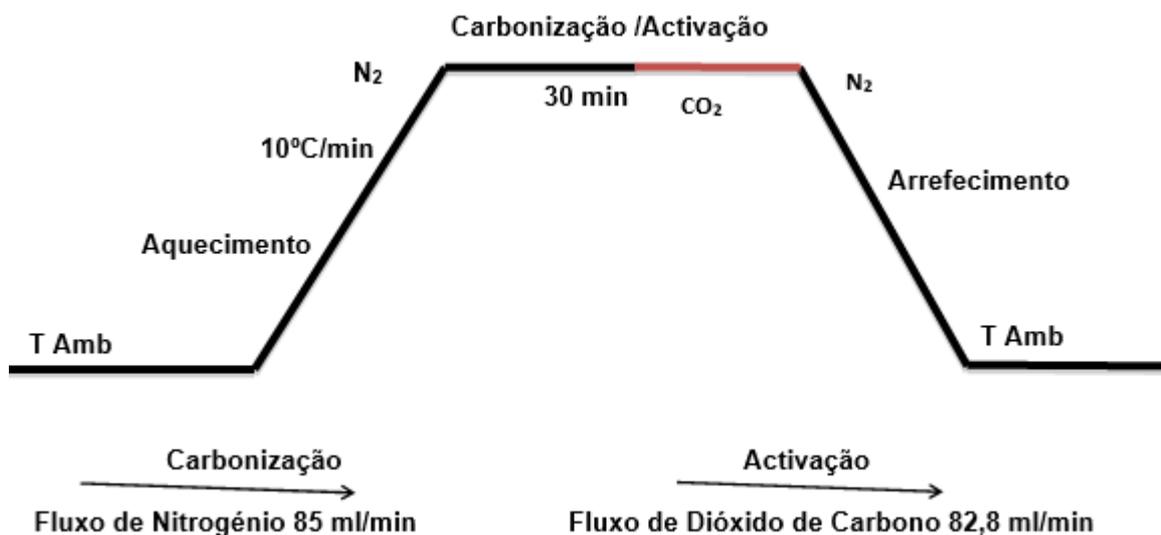


Figura 2.8: Representação das condições de produção de carvões activados com CO₂.

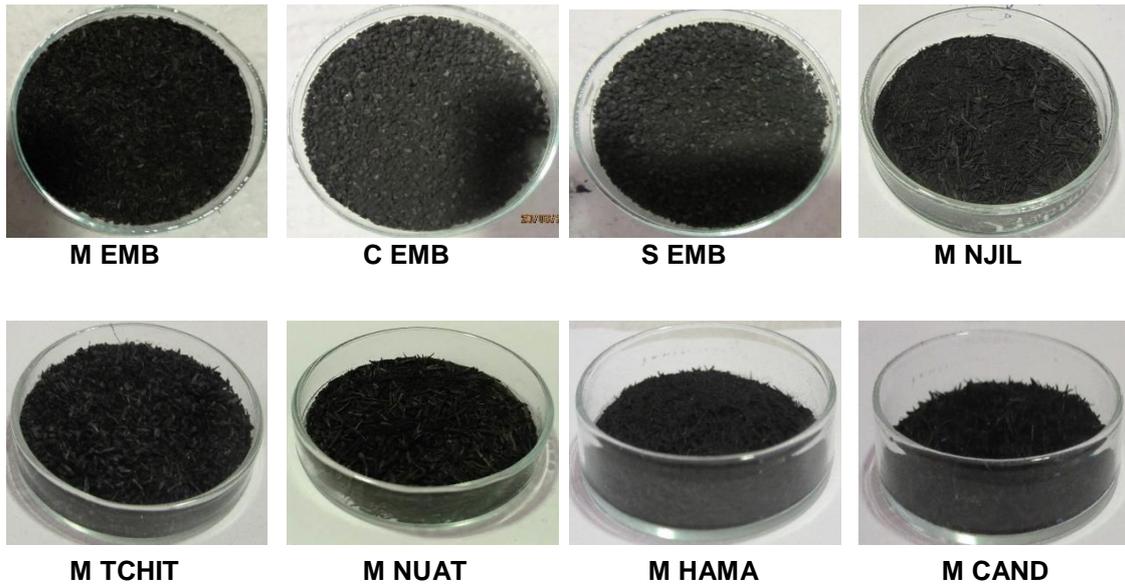


Figura 2.9: Carvões activados obtidos por activação física.

Tabela 2.2: Condições experimentais e valores de rendimento de carbonização e grau de queima para activação física (M EMB).

| Amostra | Gás | Temp/°C | Tempo/min | G.Q/(%m/m) | Rend/(%m/m) |
|---------|-----------------|---------|-----------|------------|-------------|
| M EMB C | N ₂ | 800 | 30 | | 21 |
| M EMB16 | CO ₂ | 800 | 60 | 16 | - |
| M EMB35 | CO ₂ | 800 | 180 | 35 | - |
| M EMB42 | CO ₂ | 800 | 300 | 42 | - |
| M EMB51 | CO ₂ | 800 | 420 | 51 | - |
| M EMB63 | CO ₂ | 800 | 480 | 63 | - |

Tabela 2.3: Condições experimentais e valores de rendimento de carbonização e grau de queima para activação física (C EMB).

| Amostra | Gás | Temp/°C | Tempo/min | G.Q/(%m/m) | Rend/(%m/m) |
|----------------|-----------------|----------------|------------------|-------------------|--------------------|
| C EMB C | N ₂ | 900 | 30 | | 24 |
| C EMB27 | CO ₂ | 900 | 30 | 27 | - |
| C EMB33 | CO ₂ | 900 | 60 | 33 | - |
| C EMB49 | CO ₂ | 900 | 180 | 49 | - |
| C EMB63 | CO ₂ | 900 | 240 | 63 | - |
| C EMB71 | CO ₂ | 900 | 300 | 71 | - |
| C EMB73 | CO ₂ | 900 | 330 | 73 | - |
| C EMB82 | CO ₂ | 900 | 360 | 82 | - |

Tabela 2.4: Condições experimentais e valores de rendimento de carbonização e grau de queima para activação física (S EMB).

| Amostra | Gás | Temp/°C | Tempo/min | G.Q/(%m/m) | Rend/(%m/m) |
|----------------|-----------------|----------------|------------------|-------------------|--------------------|
| S EMB C | N ₂ | 900 | 30 | | 28 |
| S EMB14 | CO ₂ | 900 | 60 | 14 | - |
| S EMB29 | CO ₂ | 900 | 120 | 29 | - |
| S EMB39 | CO ₂ | 900 | 180 | 39 | - |
| S EMB62 | CO ₂ | 900 | 300 | 62 | - |
| S EMB68 | CO ₂ | 900 | 420 | 68 | - |

Tabela 2.5: Condições experimentais e valores de rendimento de carbonização e grau de queima para activação física (M NJIL).

| Amostra | Gás | Temp/°C | Tempo/min | G. Q/(%m/m) | Rend/(%m/m) |
|----------|-----------------|---------|-----------|-------------|-------------|
| M NJIL C | N ₂ | 800 | 30 | | 25 |
| M NJIL14 | CO ₂ | 800 | 60 | 14 | - |
| M NJIL40 | CO ₂ | 800 | 180 | 40 | - |
| M NJIL59 | CO ₂ | 800 | 240 | 59 | - |
| M NJIL66 | CO ₂ | 800 | 300 | 66 | - |
| M NJIL73 | CO ₂ | 800 | 390 | 73 | - |

Tabela 2.6: Condições experimentais e valores de rendimento de carbonização e grau de queima para activação física (M TCHIT).

| Amostra | Gás | Temp/°C | Tempo/min | G.Q/(%m/m) | Rend/(%m/m) |
|-----------|-----------------|---------|-----------|------------|-------------|
| M TCHIT C | N ₂ | 800 | 30 | | 22 |
| M TCHIT4 | CO ₂ | 800 | 60 | 4 | - |
| M TCHIT19 | CO ₂ | 800 | 120 | 19 | - |
| M TCHIT40 | CO ₂ | 800 | 240 | 40 | - |
| M TCHIT55 | CO ₂ | 800 | 360 | 55 | - |
| M TCHIT85 | CO ₂ | 800 | 480 | 85 | - |

Tabela 2.7: Condições experimentais e valores de rendimento de carbonização e grau de queima para activação física (M NUAT).

| Amostra | Gás | Temp/°C | Tempo/min | G.Q/ (% m/m) | Rend/ (% m/m) |
|----------------|-----------------|----------------|------------------|---------------------|----------------------|
| M NUAT C | N ₂ | 800 | 30 | | 20 |
| M NUAT4 | CO ₂ | 800 | 60 | 4 | - |
| M NUAT24 | CO ₂ | 800 | 180 | 24 | - |
| M NUAT33 | CO ₂ | 800 | 240 | 33 | - |
| M NUAT37 | CO ₂ | 800 | 300 | 37 | - |
| M NUAT59 | CO ₂ | 800 | 420 | 59 | - |
| M NUAT85 | CO ₂ | 800 | 540 | 85 | - |

Tabela 2.8: Condições experimentais e valores de rendimento de carbonização e grau de queima para activação física (M HAMA)

| Amostra | Gás | Temp/°C | Tempo/min | G. Q/ (% m/m) | Rend/ (% m/m) |
|----------------|-----------------|----------------|------------------|----------------------|----------------------|
| M HAMA C | N ₂ | 800 | 30 | | 25 |
| M HAMA12 | CO ₂ | 800 | 60 | 12 | - |
| M HAMA26 | CO ₂ | 800 | 180 | 26 | - |
| M HAMA55 | CO ₂ | 800 | 300 | 55 | - |
| M HAMA57 | CO ₂ | 800 | 360 | 57 | - |
| M HAMA75 | CO ₂ | 800 | 480 | 75 | - |

Tabela 2.9. Condições experimentais e valores de rendimento de carbonização e grau de queima para activação física (M CAND).

| Amostra | Gás | Temp/°C | Tempo/min | G.Q/ (% m/m) | Rend/ (% m/m) |
|----------------|-----------------|----------------|------------------|---------------------|----------------------|
| M CAND C | N ₂ | 800 | 30 | | 23 |
| M CAND6 | CO ₂ | 800 | 60 | 6 | - |
| M CAND30 | CO ₂ | 800 | 180 | 30 | - |
| M CANB47 | CO ₂ | 800 | 360 | 47 | - |
| M CAND63 | CO ₂ | 800 | 540 | 63 | - |
| M CAND77 | CO ₂ | 800 | 720 | 77 | - |

2.2.2. Activação Química

No processo de activação química dos precursores seleccionados foi usado o método de impregnação com ácido fosfórico e hidróxido de potássio.

A impregnação foi realizada nos precursores M EMB, S EMB e M NUAT com a proporção de 3:1, de agente activante: precursor a partir de uma massa inicial de precursor de 10g. As suspensões em questão foram colocadas em agitação à temperatura ambiente durante 48 horas em copos de 250 mL. Após a agitação as suspensões foram colocadas num banho de areia a 100°C, figura 2.10, para garantir uma secagem completa do material impregnado.

Os precursores impregnados foram então submetidos a uma pirolise sob fluxo de nitrogénio de 90 mL/min, durante uma hora a 400°C, tendo esta temperatura sido alcançada sob uma taxa de aquecimento de 10°C /min.

Os carvões produzidos quimicamente foram de seguida lavados com água destilada até que a água de lavagem igualou o pH da água em uso. Os sólidos obtidos foram secos numa estufa a 100°C durante 24 horas. Fotografias representativas dos carvões obtidos são mostrados na figura 2 .11.



Figura 2.10: Secagem dos precursores após impregnação em banho de areia.

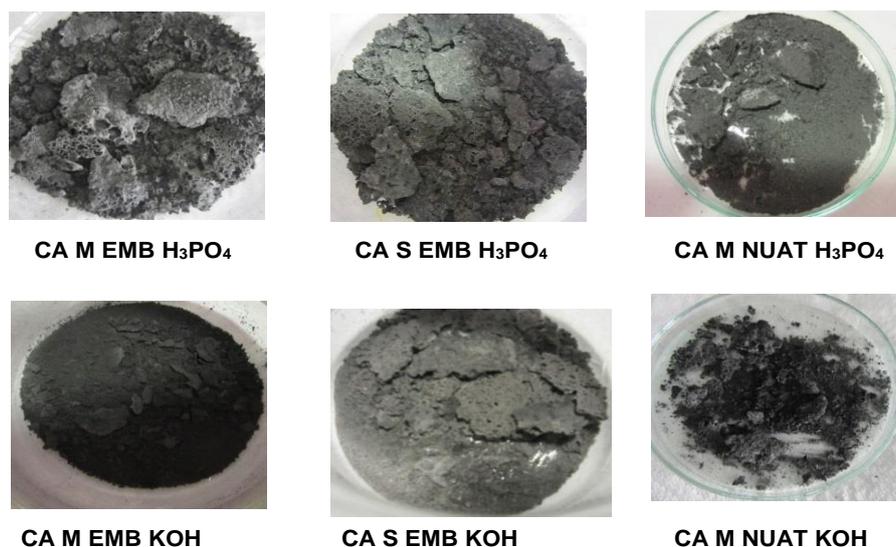


Figura 2.11: Fotografia de carvões activados obtidos por activação química.

2.3. Caracterização dos Carvões Activados

2.3.1. Análise Elementar

A análise elementar foi efectuada num analisador elementar Eurovector, modelo Euro EA 3000 (figura 2.12), e as amostras pesadas num microbalança Sartorius, modelo M2P (± 0.001 mg). Para a análise do carbono, hidrogénio, nitrogénio e enxofre foram usadas cápsulas de tungstênio e para análise de oxigénio cápsulas de prata.

A sulfanilamida foi utilizada como referência para a quantificação de carbono, hidrogénio, nitrogénio e enxofre. Os gases usados foram: hélio 4.6 da Linde (Pureza 99.996%) e Oxigénio 4.5 da Linde (pureza 99.995%) .

Em cada cápsula foi pesada 1 a 3 mg de CA, sendo cada amostra efectuada em triplicado. No início de cada série de análises foi colocada uma cápsula contendo o padrão e também uma cápsula vazia, que serviu como branco para correção das análises seguintes.

Todos os dados obtidos foram tratados através do mesmo programa informático, Callidus v.2E2, que recorrendo a processos de integração das bandas cromatográficas permitiu a obtenção de um relatório com as quantidades específicas de cada elemento.



Figura 2.12: Analisador elementar Eurovector modelo Euro EA 3000.

2.3.2. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier.

A espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR) foi realizada no aparelho Perkin Elmer, modelo paragon 1000 PC (figura 2.13) a funcionar com programa informático Spectrum v.1.10B.

As análises foram realizadas no modo absorção / transmissão através da análise das amostras preparadas em discos obtidos por diluição com brometo de potássio (KBr, para FTIR da Aldrich (grau de pureza >99%). Os discos com massa total de aproximadamente 0,17 g foram preparados com razão mássica entre o CA e o KBr de 1:500. Esta mistura sólida foi triturada num almofariz de ágata até ficar homogénea e transferida para o pastilhador, o qual foi então introduzido na prensa hidráulica. Foi aplicada uma pressão de 10 toneladas durante cerca de 5 minutos. Os discos foram colocados numa estufa a 110°C onde pernoitaram para remoção da humidade. Posteriormente foram transferidos para um excicador onde arrefeceram até à temperatura ambiente, para que pudessem ser analisados.

Os espectros foram traçados utilizando como condições de operação resolução de 4 cm^{-1} , velocidade de varrimento 0.3 cm^{-1}/s e 100 varrimentos por cada amostra, no intervalo compreendido entre 4000 e 450 cm^{-1} .

No início de cada série de espectros foi traçado o espectro de fundo utilizando um disco de brometo de potássio que foi submetido ao mesmo tratamento aplicado aos

discos das amostras. Este fundo é automaticamente subtraído pelo programa de controlo do aparelho aos espectros das amostras.

O programa de controlo do aparelho Spectrum v.1.10 B, tem como funções traçar o espectro, realizar operações de melhoramento nos espectros e marcar as bandas de absorção e transmissão. Os espectros são melhorados efectuando uma normalização da linha de base e uma suavização do mesmo.



Figura 2.13: Espectrómetro de infravermelho.

2.3.3. Densidade

Determinação da densidade foi realizada por picnometria de hélio usando um picnómetro da Micromeritics, modelo AccuPyc 1330 (figura 2.14) que trabalha com hélio 4.6 da Linde Sogás (pureza 99.996%).



Figura 2.14: Picnómetro de hélio da Micromeritics, modelo AccuPyc 1330.2.

2.3.4. Ponto de Carga Zero

A determinação do ponto de carga zero (pcz) foi realizada pelo método da titulação mássica originalmente proposto por Noh e Schwarz [15, 89, 136, 137].

Nos ensaios foram usados um banho termostaticado com agitação Grant modelo SS40-D e um medidor de pH Crision, modelo 2001, com compensador de temperatura ((± 0.01 /pH).

Num Erlenmeyer de 100 mL ou 250 mL, introduziu-se CA e uma solução de nitrato de sódio 0.10M, numa percentagem de 7% (m/v). A solução é mantida em agitação num banho termostaticado à temperatura de 25°C, durante 24h, após este período, as suspensões são filtradas e o pH determinado no filtrado.

2.3.5. Adsorção de N₂ a 77 K

As isotérmicas de adsorção de N₂ a 77K dos carvões estudados foram obtidas no equipamento Quadrosorb, (Instrumento Quantachrome) ilustrado na Figura 2.15 a) com nitrogénio N50 da Air Liquide (pureza 99.9990%) e hélio 5.0 da Linde pureza 99.9990% as amostras foram desgaseficado num desgaseificador Master Prep, (Quantachrome) mostrado na figura 2.15 b).

A desgaseificação dos CAs foi feita usando uma taxa de aquecimento 2° Cm⁻¹ até atingir a temperatura máxima de 300 °C, ficando a esta temperatura durante 3 horas.



Figura 2.15: Aparelho automatizado de análise volumétrica Quadratorb (a) e unidade de desgaseificação Master Prep Quadratorb da Quantachrome Instruments (b).

2.3.6. Difração de Raios X

Os difractogramas foram todos traçados num difractómetro Bruker-AXS modelo D8 Advance, mostrado na figura 2.16, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.1540600 \text{ nm}$) e fendas variáveis V20 (óptica secundária) na fonte de radiação e no detector. As fendas fixas no detector do equipamento foram controladas pelo software DIFRAC^{plus}, e os difractogramas obtidos foram analisados com recursos ao software EVA.

Para os CAs as condições usadas foram ângulos de 5 a 60°, com incrementos de 0,02° e velocidade de intervalo de tempo por incremento de 4 s.

De modo a garantir uma superfície homogénea e sem irregularidades, houve necessidade de reduzir algumas amostras a pó, por pulverização num moinho de bolas.



Figura 2.16: Difractómetro de Raios-X Marca Bruker Modelo AXSD8 Advance.

2.3.7. Análise Termogravimétrica

Análise termogravimétrica foi realizada num analisador termogravimétrico (STA) da Perkin Elmer modelo STA 6000 com uso de hélio N50 da Linde (pureza 99.9990%) . Antes das análises de cada amostra foi feito um condicionamento no forno entre 35 a 150°C com uma taxa de aquecimento de 10°C/min para diminuir a introdução de possíveis erros relacionados com presença de resíduos de qualquer amostra já previamente analisada. A análise das amostras foi feita a temperaturas de 900°C com uma taxa de aquecimento de 10°C/min, sendo a amostra colocada num cadinho de alumínio ver figura 2.17.

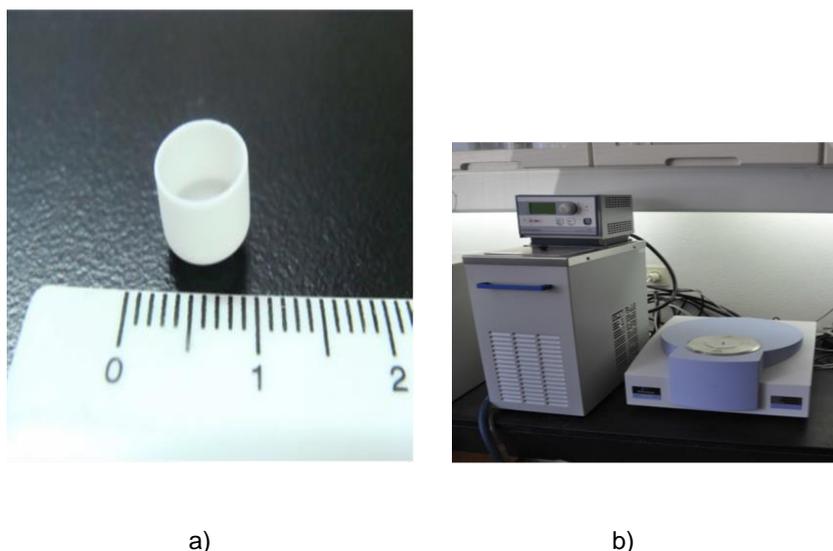


Figura 2.17: A analisador Térmico Simultâneo (STA) da Marca Perkin-Elmer modelo STA 6000 (a) e Cadinho de alumino (b).

2.4. Adsorção em Fase Líquida

Neste trabalho foi estudado a adsorção em fase líquida a partir de soluções aquosas dos seguintes poluentes mostrados na figura 2.18: 3-(3,4-diclorofenil) - 1,1 – dimetil ureia (Diuron), metil N-[[[(metilamino) Caronil] oxi] etananidotoato} (metomil), e ácido (4-cloro-2-metomilfenoxi) acético (MCPA).

A quantificação foi efectuada por espectrofotometria de UV-vis com um aparelho LAMBDA 850 de Perkin Elmer.

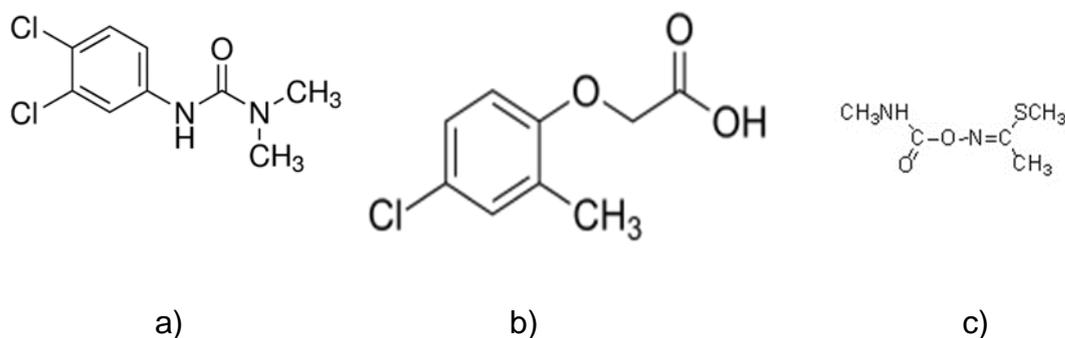


Figura 2.18: Poluentes usados durante os estudos realizados a) Diuron; b) MCPA; c) Metomil.

2.4.1. Estudo de adsorção de Diuron

2.4.1.1. Determinação da concentração

Foi preparada uma solução mãe de 27 mg/L em Diuron (Sigma Aldrich > 98%) a partir da qual foram obtidas as soluções usadas para o traçado da curva de calibração designadamente 1.5; 4.5; 6; 8.5; 10.5; 12; 16.5 e 21 mg/L.

Inicialmente foi feito um varrimento usando a solução da concentração 10.5 mg/L tendo-se registado um máximo de absorção a 248 nm, valor usado para a quantificação.

2.4.1.2. Isotérmica de Adsorção

2.4.1.2.1. Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção foi efectuada pela colocação de uma série de suspensões preparadas com 25 mg de CAs e 25 mL de uma solução de concentração 27 mg/L.

As suspensões foram colocadas num banho termostatizado com agitação a 25°C. Após tempo definido até 72 horas as suspensões foram retiradas do banho, filtradas e a concentração do Diuron determinada.

2.4.1.2.2. Estudo da Influência da Concentração

O traçado da isotérmica de adsorção de Diuron foi efectuado através da preparação da suspensão usando 0,01 g de CAs e 25 mL da solução de Diuron com diversas concentrações designadamente 1.5; 4.5; 6; 8.5; 10.5; 12; 16.5 e 27 mg/L. Em cada série foi também realizado um ensaio em branco com 0.01 g do CA e 25 mL de água destilada.

As suspensões foram colocadas num banho termostatizado com agitação a 25°C durante 24 horas de seguida foram filtradas e efectuada a determinação da concentração de Diuron.

2.4.1.2.3. Estudo da Influência do pH

Para estudar a influência do pH na adsorção de Diuron foram preparadas três suspensões com 0,01 g de CAs e 25 mL da solução de Diuron com concentração 27

mg/L. O pH de cada suspensão foi acertado a 3,7 e 12 e as suspensões colocadas num banho termostatizados com agitação a 25°C durante 24 horas, sendo de seguida filtradas e a concentração de Diuron determinada.

2.4.2. Estudo da Adsorção do Metomil

2.4.2.1. Determinação da Concentração

Foi preparada três (3) soluções mãe de metomil (Acros organics, pureza > 95%) de concentração 200 mg/L por diluição as soluções 10; 20; 30 e 40 mg/L com um pH de 4 para efectuar o traçado da curva de calibração e o varrimento efectuado com a solução de concentração intermédia mostrou haver um máximo de absorção a 233 nm, comprimento de onda utilizado para a quantificação de metomil.

2.4.2.2. Isotérmica de Adsorção

2.4.2.2.1 Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção foi efectuada pela colocação de uma série de suspensões preparadas com 25 mg de CAs e 25 mL de uma solução de concentração 200 mg/L.

As suspensões foram colocadas num banho termostatizado com agitação a 25°C. Após tempo definido até 72 horas as suspensões foram retiradas do banho, filtradas e a concentração do metomil.

2.4.2.2.2 Estudo da Influência da Concentração

O traçado da isotérmica de adsorção de metomil foi efectuado através da preparação da suspensão usando 0.01 g de CAs e 25 mL da solução de metomil com diversas concentrações designadamente 10; 20; 30, 40 e 200 mg/L. Em cada serie foi também realizado um ensaio em branco com 0.01 g do CA e 25 mL de água destilada.

As suspensões foram colocadas num banho termostatizado com agitação a 25°C durante 24 horas de seguida foram filtradas e efectuada a determinação da concentração de metomil determinante.

2.4.2.2.3 Estudo da Influência do pH

Para estudar a influência do pH na adsorção de metomil foram preparadas três (3) suspensões com 0,01 g de CAs e 25 mL da solução de Metomil com concentração 200 mg/L. O pH de cada suspensão foi ajustado a 4 e as suspensões colocadas num banho termostatizado com agitação a 25°C durante 24 horas, sendo de seguida filtradas e a concentração de metomil determinada.

2.4.3. Estudo da Adsorção de MCPA

2.4.3.1. Determinação da Concentração

Preparou-se uma solução mãe de MCPA Sigma Aldrich, pureza > 95% de concentração 500 g/L e por diluição as soluções 5; 10; 25; 50; 75; 100; 125; 150; 175; 200; 250 e 500 mg/L, para efectuar o traçado da curva de calibração. O varrimento efectuado com a solução de concentração intermédia mostrou haver um máximo de absorção a 279 nm, comprimento de onda utilizado para a quantificação de MCPA.

2.4.3.2. Isotérmica de Adsorção

2.4.3.2.1 Cinética da Adsorção

A cinética de adsorção foi efectuada pela colocação de uma série de suspensão preparadas com 25 mg de CAs e 25 mL de uma solução de concentração 500 mg/L. As suspensões foram colocadas num banho termostatizado com agitação a 25°C. Após tempo definido até 72 horas as suspensões foram retiradas do banho, filtradas e a concentração do MCPA determinada.

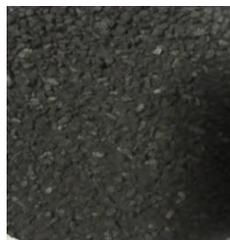
2.4.3.2.2 Estudo da Influência da Concentração

O traçado da isotérmica de adsorção de MCPA foi efectuado através da preparação da suspensão usando 0,01 g de CAs e 25 mL da solução de MCPA com diversas concentrações designadamente 5, 10, 25, 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200, 250 e 500 mg/L. Em cada série foi também realizado um ensaio em branco com 0.01 g do CA e 25 mL de água destilada.

As suspensões foram colocadas num banho termostaticado com agitação a 25°C durante 24 horas de seguida foram filtradas e efectuada a determinação da concentração de MCPA determinante.

2.4.3.2.3 Estudo da Influência do pH

Para estudar a influência do pH na adsorção de MCPA foram preparadas três suspensões com 0,01 g CAs e 25 mL da solução de MCPA com concentração 500 mg/L. O pH de cada suspensão foi acertado a 4 as suspensões colocadas num banho termostaticado com agitação a 25°C durante 24 horas, sendo de seguida filtradas e a concentração de MCPA determinada.



Apresentação e Discussão de Resultados

3 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

3.1. Caracterização dos precursores

Os precursores foram caracterizados através de diversas técnicas designadamente análise térmica, picnometria de hélio e composição química.

A figura 3.1, mostra a evolução da massa, em percentagem, com a temperatura obtida na análise termogravimétrica. Podemos ver que as curvas são bastantes idênticas para todos os precursores sendo registadas algumas diferenças na perda de massa total. A primeira etapa de perda de massa ocorre entre 90 e 100°C, estando associado à libertação de água adsorvida. No intervalo de 200 a 400°C ocorre a perda de massa mais significativa, com uma redução de massa de aproximadamente 50%, devendo-se esta à libertação de compostos orgânicos voláteis [138]. A perda de massa que se continua a verificar a partir de 400°C é mais suave e deve-se essencialmente às reações de descarboxilações e descarbonização. As curvas termogravimétricas de cada precursor são mostradas no anexo 1.

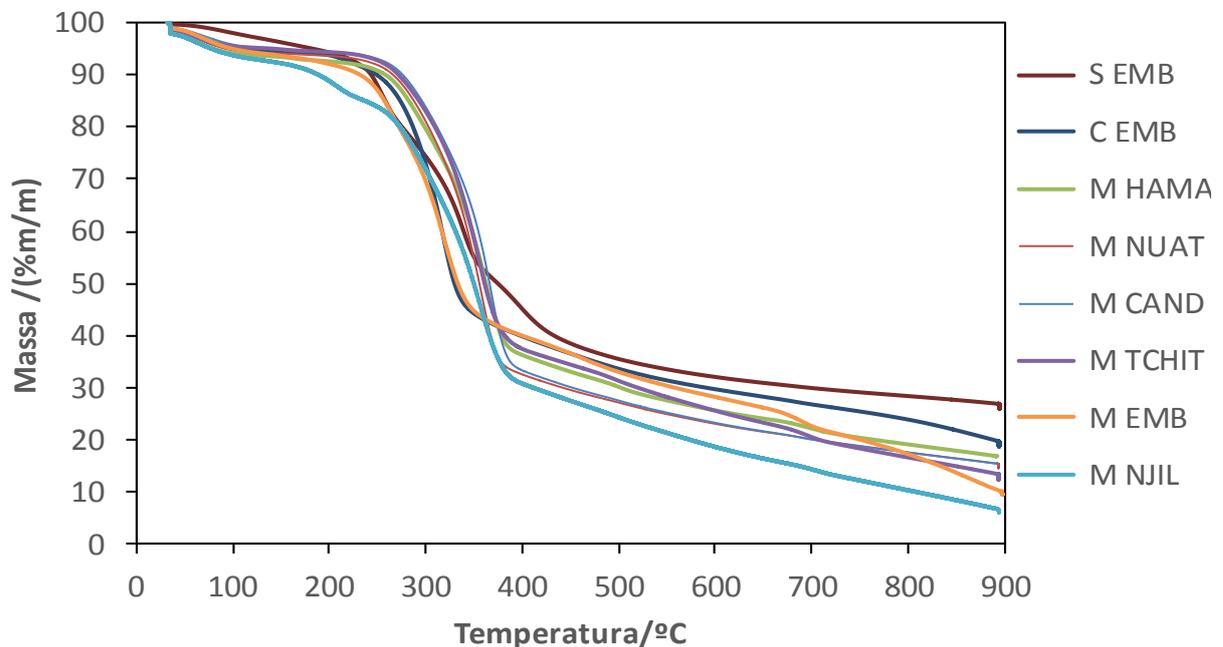


Figura 3.1: Análise termogravimétrica dos precursores estudados.

A tabela 3.1. Mostra os resultados obtidos para a densidade e composição dos precursores sendo que a densidade foi determinada por picnometria de hélio e que a determinação do conteúdo em celulose, hemicelulose e lenhina foi efectuada por Agroleico Laboratório de Análises Químicas e Bacteriológicas utilizando as Normas Portuguesas NP2029 e ME-414.

Como pode ser visto na tabela 3.1, os precursores apresentam todos um valor de densidade de $1.45 \pm 0.09 \text{ g/cm}^3$, não havendo diferenças significativas entre os precursores. Este valor pode ser considerado relativamente alto para materiais de biomassa. Em relação à composição, podemos observar algumas diferenças, entre os oitos precursores. No que diz respeito ao Embondeiro podemos ver que a semente (S EMB) apresenta um valor menor de celulose quando comparado com a madeira (M EMB) e a casca (C EMB), enquanto que este último é o precursor que apresenta menor teor em lenhina (7.2%). Parece que a relação entre o teor de celulose e de lenhina está ligada à densidade do material, pois podemos observar uma proporcionalidade entre esses factores. A razão celulose / lenhina para M EMB, C EMB e S EMB é de 5:1, 2:1 e 1:1, respetivamente, e a densidade aumenta da mesma maneira (M EMB > C EMB < S EMB). Assim, podemos dizer que o maior conteúdo em celulose, em comparação com a lenhina, leva os materiais mais densos.

As madeiras usadas como precursores apresentam composição muito semelhante sendo, contudo, de registar algumas diferenças. A madeira de Nuati (M NUAT) tem o maior conteúdo em celulose e lenhina, respetivamente 46.4% e 24.6%, enquanto o menor valor de celulose é de 39.7% para a madeira de Hama (M HAMA). O Tchitiotioli (M TCHIT), têm o menor conteúdo em lenhina (18.8%) [120, 139].

Tabela 3.1: Características dos precursores.

| Precursor | Densidade (g/cm ⁻³) | | Celulose (% m/m) | Hemicelulose (% m/m) | Lenhina (% m/m) |
|-----------|-------------------------------------|------------------------|---------------------|-------------------------|--------------------|
| M EMB | 1.5076 | ±2.75x10 ⁻³ | 36.9 | 9.2 | 7.2 |
| C EMB | 1.4305 | ±3.95x10 ⁻³ | 41.2 | 17.1 | 21.0 |
| S EMB | 1.4118 | ±2.5x10 ⁻³ | 21.9 | 17.1 | 21.7 |
| M NJIL | 1.3609 | ±6.3x10 ⁻³ | 40.4 | 11.6 | 19.6 |
| M TCHIT | 1.4534 | ±2.10x10 ⁻³ | 42.9 | 15,2 | 18.8 |
| M NUAT | 1.4550 | ±4.2x10 ⁻³ | 46.4 | 13.9 | 24.6 |
| M HAMA | 1.4858 | ±2x10 ⁻³ | 39.7 | 14.4 | 21.8 |
| M CAND | 1.4538 | ±3.4x10 ⁻³ | 45.9 | 16.5 | 21.8 |

3.2. Caracterização dos processos de activação

3.2.1. Activação Física

O rendimento de carbonização e o grau de queima ao longo da activação mostrados nas tabelas 2.2 – 2.9 e tabela 3.2 e 3.3, permitem estimar a velocidade do processo da activação pela representação gráfica de grau de queima em função do tempo da activação (figuras 3.2 a 3.9 e 10). Considerando a activação como uma recta de grau zero podemos aplicar a equação (34) e a partir do declive das rectas obtidas nas figuras 3.2 a 3.9 estima a velocidade de activação mostradas na tabela 3.3.

$$v = k_0 = \frac{d(\%G.Q)}{dt} \quad (34)$$

Sendo, v = velocidade de activação, K_0 = constante especifica da velocidade da reacção, $\%G.Q$ = grau de queima (%(m/m) e t = tempo de activação (minutos).

De uma forma geral podemos verificar dois comportamentos, por um lado precursores com uma evolução aproximadamente linear durante a activação (M EMB, M NUAT, M TCHIT, M HAMA, M CAND) e por outro lado precursores que apresentam dois segmentos lineares (C EMB, S EMB, M NJIL).

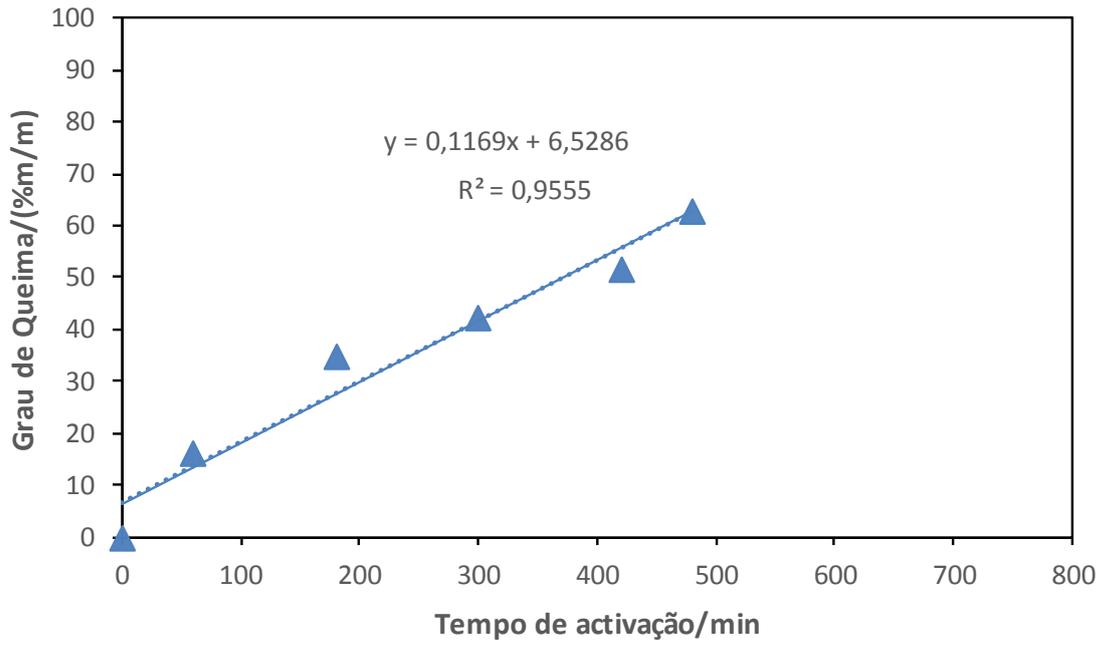


Figura 3.2: Grau de queima em função do tempo de activação da Madeira de Embondeiro.

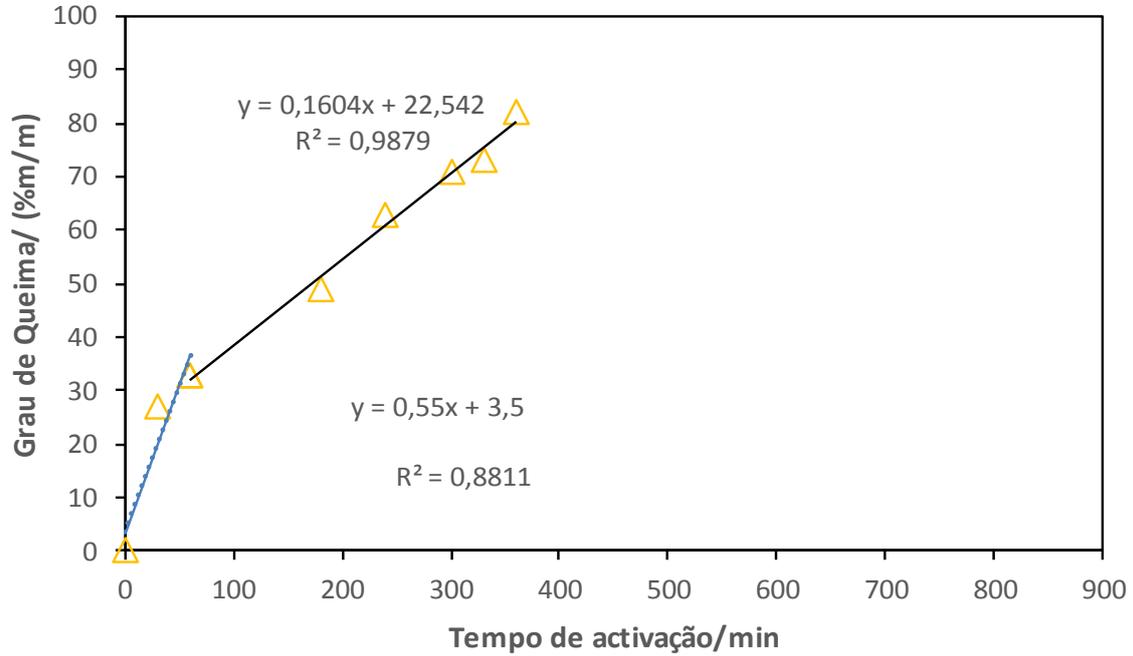


Figura 3.3: Grau de queima em função do tempo de activação da Casca de Embondeiro.

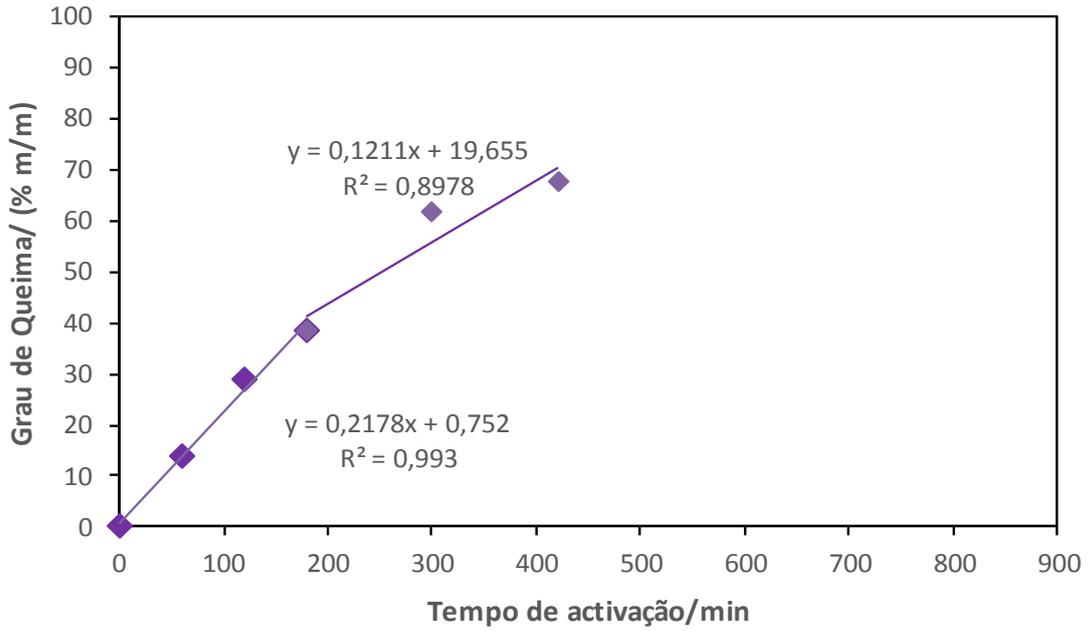


Figura 3.4: Grau de queima em função do tempo de activação da Semente de Embondeiro.

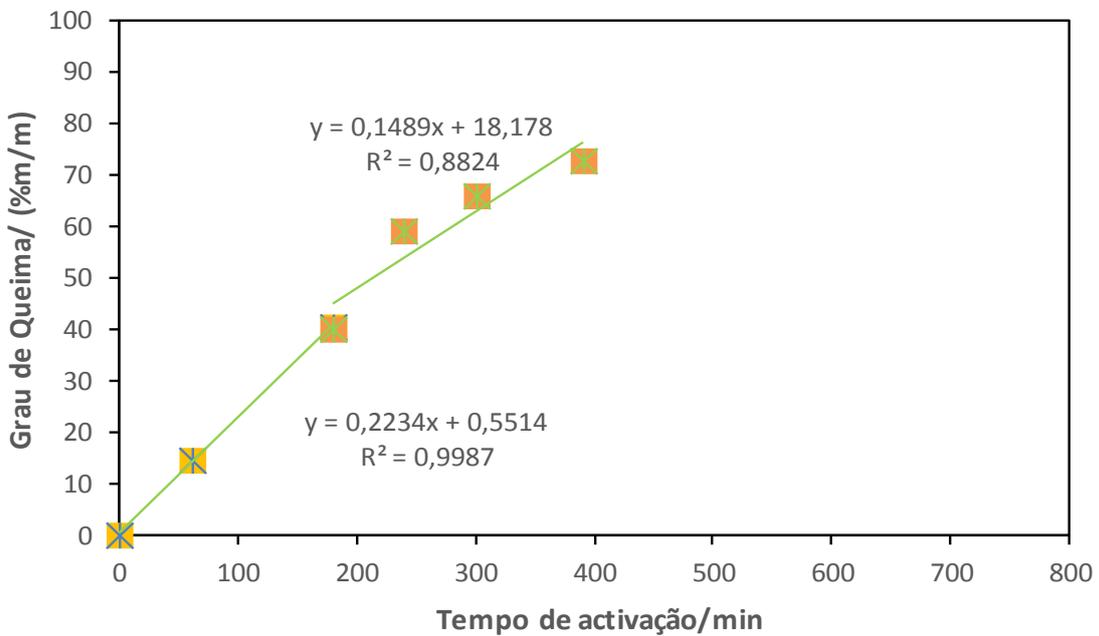


Figura 3.5: Grau de queima em função do tempo de activação da Madeira de Njiliti.

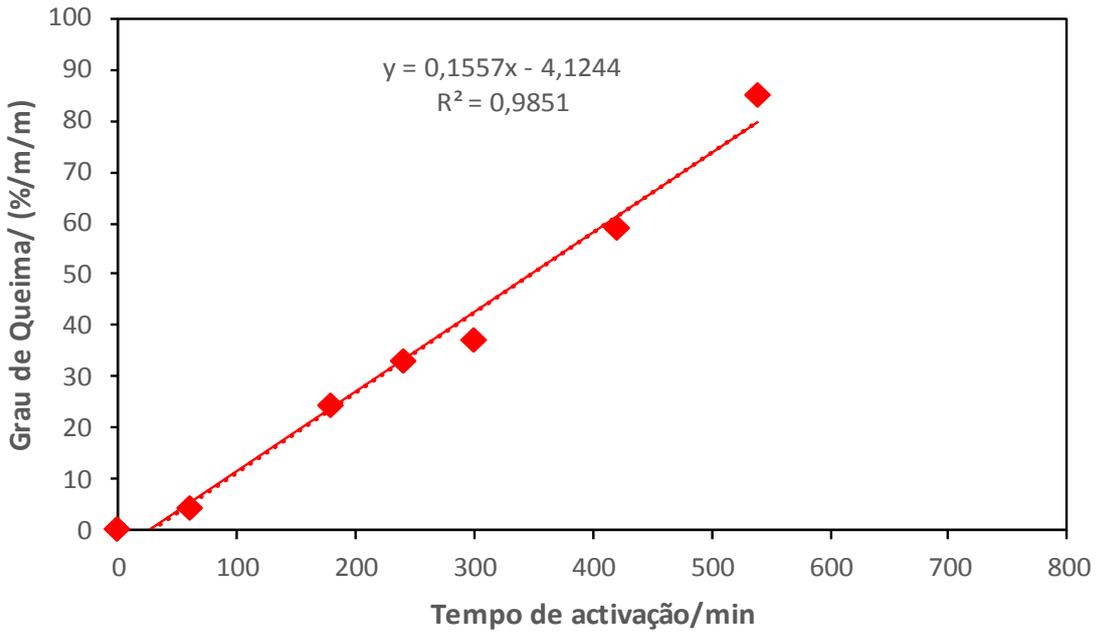


Figura 3.6: Grau de queima em função do tempo de activação da Madeira de Nuati.

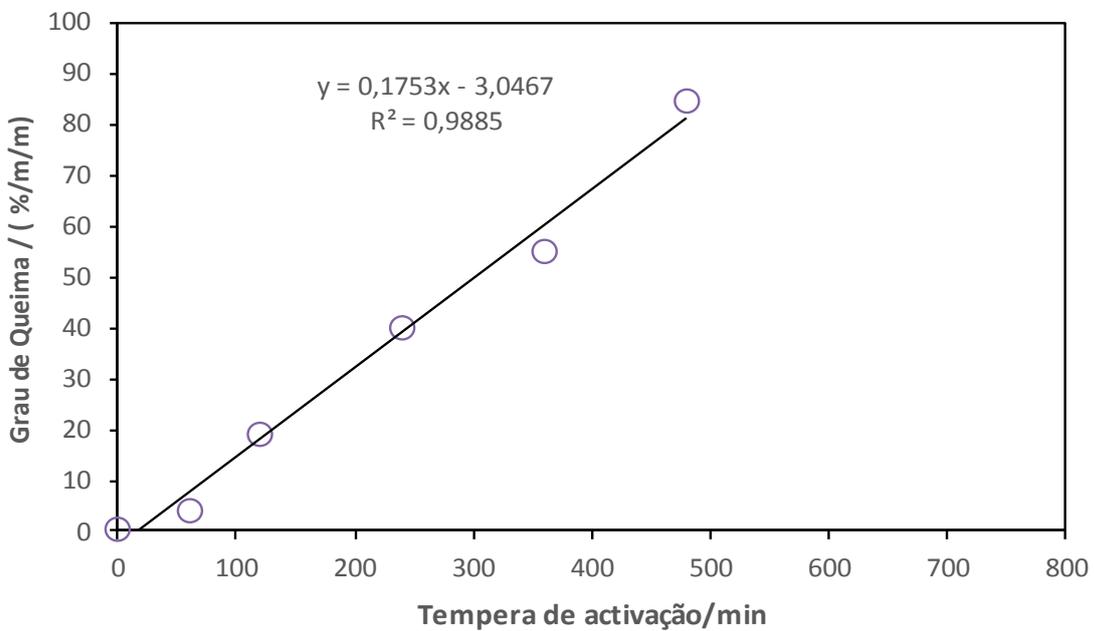


Figura 3.7: Grau de queima em função do tempo de activação da Madeira de Tchitiotioli.

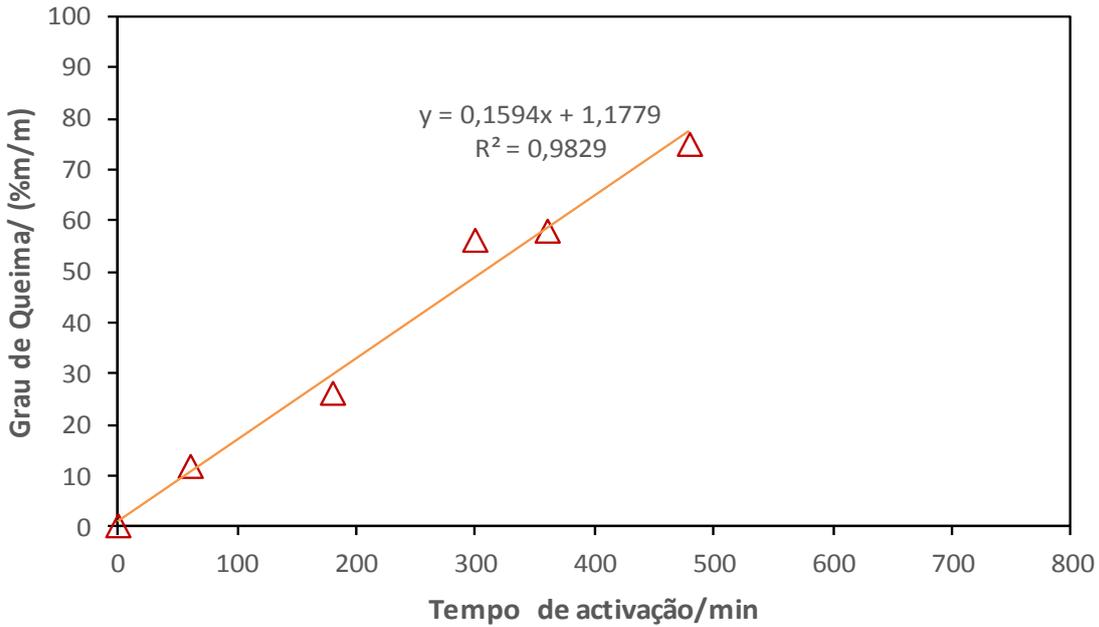


Figura 3.8: Grau de queima em função do tempo de activação da Madeira de HAMA.

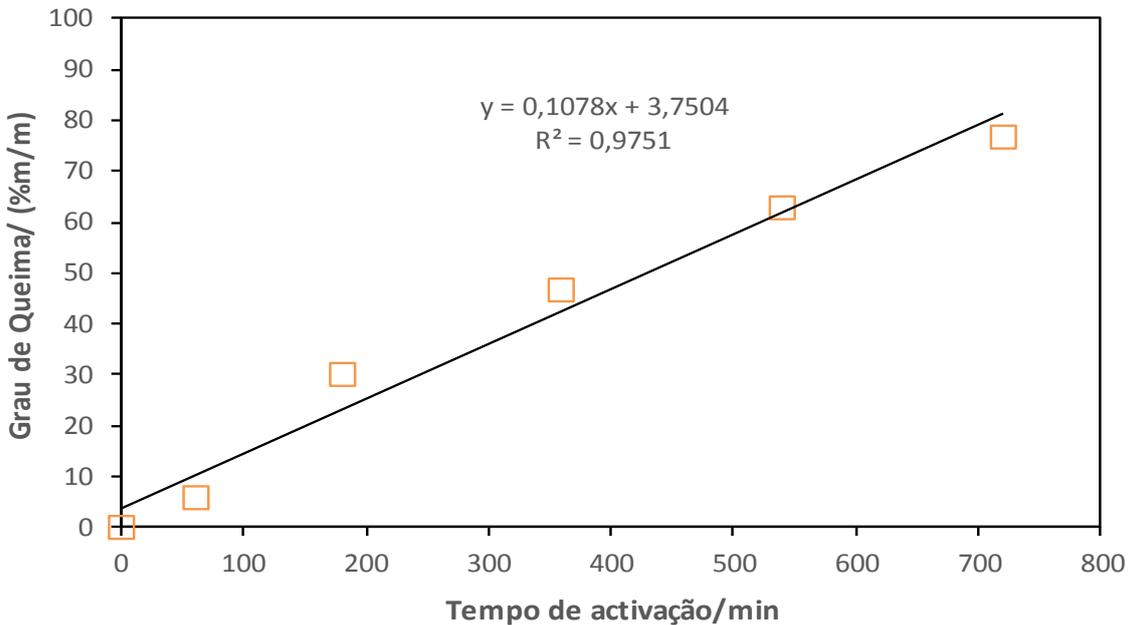


Figura 3.9: Grau de queima em função do tempo de activação da Madeira de Candeia.

Como é possível observar a activação a 900°C, executados nas amostras C EMB e S EMB, levou a amostra com maior grau de queima quando comparado com amostra activada a 800°C. Por exemplo para um tempo de activação de 300 minutos o

precursor C EMB atinge cerca de 70%(m/m) de grau de queima enquanto que o precursor M NUAT só chega a cerca de 35% (m/m). Esta tendência foi também observada por Reinoso e Colaboradores [43].

A tabela 3.2 mostra o sumário do rendimento obtido na carbonização de cada precursor. Podemos observar que os rendimentos são muito semelhantes, situando-se entre 20% (m/m) para M NUAT, precursor com maior teor em celulose 46.4% (m/m) e 28% (m/m) para S EMB.

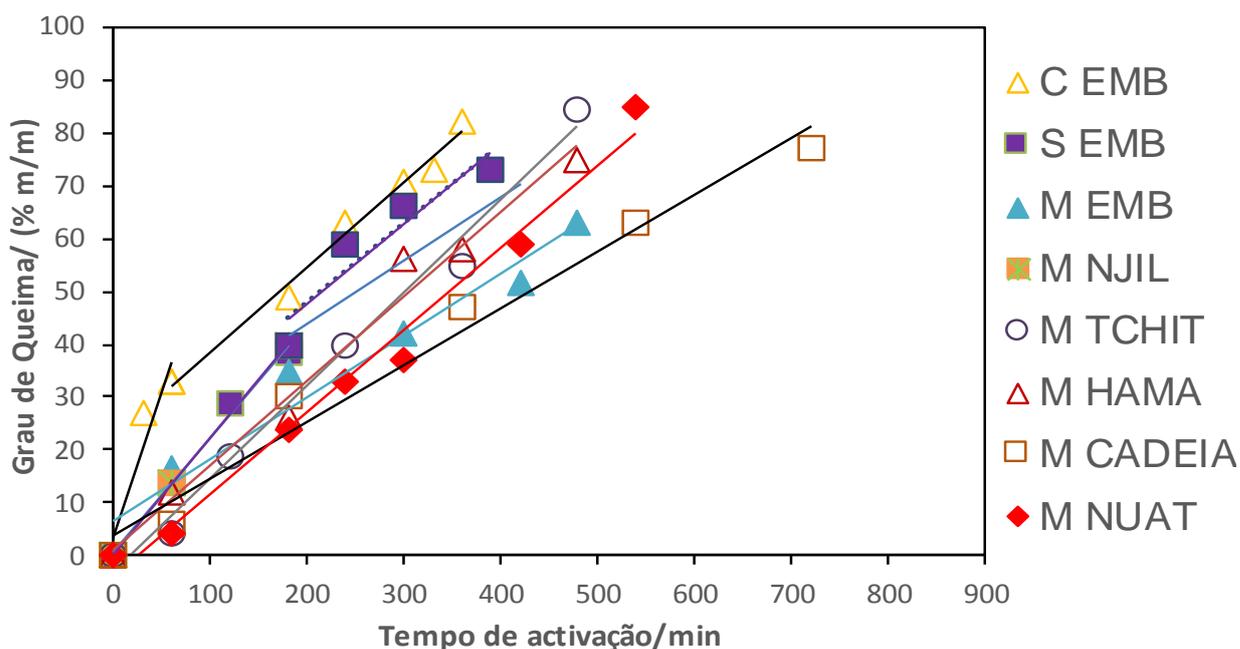


Figura 3.10: Grau de queima em função do tempo de activação para todos os precursores.

Tabela 3.2: Rendimento obtido para os precursores durante a carbonização.

| Amostra | Rendimento/ (%m/m) |
|---------|--------------------|
| M EMB | 21 |
| C EMB | 24 |
| S EMB | 28 |
| M NJIL | 25 |
| M NUAT | 20 |
| M TCHIT | 22 |
| M HAMA | 25 |
| M CAND | 23 |

A tabela 3.3 mostra os valores determinados para a velocidade da activação. As amostras C EMB, S EMB e M NJIL apresentam 2 valores da velocidade de activação o que indica que a activação ocorre com dois mecanismos, tendo o primeiro uma velocidade superior ao segundo segmento. Esta primeira parte de activação ocorre até graus de queima de 30-40 (%m/m)/min). No que diz respeito as amostras com um só segmento nas representações gráficas podemos ver que o precursor M TCHIT apresenta a maior constante de velocidade 0.1753 (%m/m)/min), enquanto que a madeira M CAND é a mais lenta na activação com CO₂ com uma constante de velocidade de 0.1078 (%m/m)/min).

Tabela 3.3: Velocidade da activação.

| Precursor | Velocidade de activação (%(m/m/min)) | Velocidade de activação (%(m/m/min)) |
|-----------|---|---|
| M EMB | 0.1169 | - |
| C EMB | 0.5500 | 0.1604 |
| S EMB | 0.2178 | 0.1211 |
| M NJIL | 0.2234 | 0.1480 |
| M NUAT | 0.1557 | - |
| M TCHIT | 0.1753 | - |
| M HAMA | 0.1594 | - |
| M CAND | 0.1078 | - |

3.3. Caracterização dos carvões activados

3.3.1. Densidade

Na tabela 3.4, estão apresentados valores da densidade de carvões seleccionados e determinados por picnometria de hélio. Como pode ser visto na tabela em questão os carvões seleccionados têm densidade semelhante que podem ser considerados valores relativamente altos para materiais de biomassa. Estes valores variam com o teor em lenhina e celulose, quanto maior for o conteúdo em lenhina maior é a densidade e quando maior for o teor em celulose menor é a densidade.

Tabela 3.4: Valores da densidade de hélio nos carvões activado.

| Carvões | Densidade/gcm⁻³ | Erro/g cm⁻³ |
|----------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| M NJIL C | 2.0415 | ±5,12x10 ⁻³ |
| M NJIL14 | 2.2683 | ±46,25x10 ⁻³ |
| M NJIL40 | 2.2746 | ±32x10 ⁻³ |
| M EMB C | 2.1449 | ±30,25x10 ⁻³ |
| M EMB16 | 2.3740 | ±51,1x10 ⁻³ |
| C EMB C | 2.1080 | ±102,1x10 ⁻³ |
| C EMB27 | 2.3419 | ±68,05x10 ⁻³ |
| C EMB49 | 2.5282 | ±92,65x10 ⁻³ |

3.3.2. Análise elementar

A análise elementar das amostras de CAs é mostrado na tabela 3.5. De notar que a percentagem de oxigénio foi determinada por diferença enquanto que os restantes elementos quantificados no analisador elementar Euro EA da Eurovector.

No geral, a análise elementar mostra que o carbono é o elemento mais abundante, tal como seria de esperar. De realçar que apenas em três precursores se observou a presença de enxofre, designadamente M NUAT, M TCHIT e M HAMA. O teor de nitrogénio pode ser considerado pouco significativo para todas as amostras. No que diz respeito ao teor de oxigénio podemos observar que de uma forma geral ao longo da activação este teor sofre um incremento. Ao comparar as amostras ativadas por CO₂ e por agentes químicos podemos verificar que a activação com KOH produz amostras com um teor mais elevado de oxigénio. Para as amostras activados com CO₂ podemos observar dois comportamentos ao longo da activação. Por um lado, M EMB, M NJIL, M NUAT, M TCHIT M HAMA, e M CAND onde podemos observar um aumento do teor do oxigénio ao longo da activação. Por outro, os precursores C EMB e S EMB onde se regista uma diminuição, provavelmente por serem de natureza diferente os primeiros são todos madeiras enquanto que os segundos são casca e semente.

Tabela 3.5: Análise elementar dos carvões activados.

| Amostra | C/(%m/m) | H/(%m/m) | N/(%m/m) | S/(% m/m) | O/(%m/m) |
|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|-----------------|
| M EMB C | 86.36 | 0.37 | 0.33 | <dl | 12.94 |
| M EMB16 | 84.50 | 0.77 | 0.34 | <dl | 14.39 |
| M EMB35 | 85.57 | 0.53 | 0.45 | <dl | 13.45 |
| M EMB42 | 79.04 | 0.67 | 0.37 | <dl | 19.92 |
| M EMB51 | 86.08 | 0.64 | 0.42 | <dl | 12.86 |
| M EMB63 | 75.97 | 0.83 | 0.35 | <dl | 22.85 |
| C EMB C | 87.92 | 0.81 | 0.23 | <dl | 11.04 |
| C EMB27 | 79.84 | 0.83 | 0.27 | <dl | 19.06 |
| C EMB33 | 84.80 | 0.78 | 0.25 | <dl | 14.17 |
| C EMB49 | 90.13 | 0.01 | 0.56 | <dl | 9.30 |
| C EMB63 | 91.96 | 0.87 | 0.71 | <dl | 6.46 |
| C EMB73 | 94.96 | 0.02 | 0.27 | <dl | 4.75 |
| C EMB82 | 97.90 | 0.01 | 0.19 | <dl | 1.90 |
| S EMB C | 92.03 | 0.03 | 1.14 | <dl | 6.80 |
| S EMB14 | 97.57 | 0.01 | 0.57 | <dl | 1.85 |
| S EMB29 | 87.99 | 0.02 | 0.84 | <dl | 11.24 |
| S EMB39 | 96.80 | 0.02 | 0.61 | <dl | 2.57 |
| S EMB62 | 93.54 | 0.01 | 0.88 | <dl | 5.57 |
| S EMB68 | 98.86 | 0.18 | 0.64 | <dl | 0.32 |

.....3- Apresentação e discussão de Resultados

| | | | | | |
|-----------|-------|------|------|------|-------|
| M NJIL C | 87.60 | 0.71 | 0.22 | <dl | 11.47 |
| M NJIL14 | 82.29 | 0.60 | 0.25 | <dl | 16.86 |
| M NJIL40 | 82.29 | 0.60 | 0.25 | <dl | 16.86 |
| M NJIL59 | 80.47 | 0.76 | 0.20 | <dl | 18.57 |
| M NJIL66 | 80.32 | 0.31 | 0.30 | <dl | 19.07 |
| M NJIL73 | 76.87 | 0.79 | 0.24 | <dl | 22.10 |
| | | | | | |
| M NUAT C | 91.41 | 0.41 | 0.27 | 0.27 | 7.64 |
| M NUAT4 | 91.39 | 0.11 | 0.24 | 1.94 | 6.32 |
| M NUAT24 | 90.01 | 0.02 | 0.30 | 0.02 | 9.65 |
| M NUAT33 | 88-45 | 0.33 | 0.19 | 0.29 | 10.74 |
| M NUAT37 | 89.80 | 0.31 | 0.14 | 0.24 | 9.51 |
| M NUAT59 | 86.07 | 0.35 | 0.12 | 0.38 | 13.09 |
| M NUAT85 | 81.30 | 0.26 | 0.71 | 0.36 | 17.37 |
| | | | | | |
| M TCHIT C | 89.63 | 0.53 | 0.40 | 0.37 | 9.44 |
| M TCHIT4 | 88.04 | 0.42 | 0.33 | 0.33 | 11.21 |
| M TCHIT19 | 86.88 | 0.38 | 0.76 | 0.76 | 11.98 |
| M TCHIT40 | 85.28 | 0.37 | 0.42 | 0.37 | 13.93 |
| M TCHIT55 | 83.70 | 0.02 | 0.34 | 0.83 | 15.11 |
| M TCHIT85 | 65.27 | 0.02 | 0.33 | 0.02 | 34.36 |
| | | | | | |
| M HAMA C | 74.27 | 0.49 | 0.20 | 3.23 | 21.10 |
| M HAMA12 | 79.50 | 0.02 | 0.21 | 3.02 | 17.25 |
| M HAMA26 | 76.69 | 0.01 | 0.18 | 2.60 | 18.52 |
| M HAMA55 | 76.73 | 0.04 | 0.21 | 3.00 | 20.02 |
| M HAMA57 | 73.08 | 0.01 | 0.19 | 2.72 | 24 |
| M HAMA75 | 64.13 | 0.01 | 0.13 | 2.99 | 32.74 |

| | | | | | |
|--------------------------------------|-------|------|------|-----|-------|
| M CAND C | 87.82 | 0.54 | <dl | <dl | 11.64 |
| M CAND6 | 86.28 | 0.46 | <dl | <dl | 13.26 |
| M CAND30 | 85.04 | 0.51 | <dl | <dl | 14.45 |
| M CAND47 | 80.11 | 0.49 | 0.42 | <dl | 18.98 |
| M CAND63 | 75.48 | 0.69 | 0.58 | <dl | 23.25 |
| M CAND77 | 77.08 | 0.57 | 0.81 | <dl | 21.54 |
| M EMB H ₃ PO ₄ | 84.91 | 1.42 | 0.43 | <dl | 13.23 |
| C EMB H ₃ PO ₄ | 82.07 | 1.38 | 0.18 | <dl | 16.36 |
| M NUATH ₃ PO ₄ | 84.64 | 1.26 | < dl | <dl | 14.09 |
| M EMB KOH | 71.57 | 1.33 | 0.12 | <dl | 26.97 |
| C EMB KOH | 55.15 | 0-97 | 0.13 | <dl | 43.75 |
| M NUATKOH | 61.43 | 0.91 | <dl | <dl | 37.66 |

<dl-menor que o limite de detenção

3.3.3. Ponto de carga zero

A determinação do ponto de carga zero (pcz) foi efetuada em amostras representativas dos CAs obtidos, sendo os resultados apresentados na tabela 3.6.

A análise dos dados na tabela 3.6. mostra que todas as amostras ativadas fisicamente são de natureza básica com valores de pzc no intervalo entre 6.68 e 11.90, com exceção S EMB C. As amostras S EMB62 e M HAMA57 apresentam o maior valor de pzc, 10.40 e 11.90, respetivamente. A basicidade das amostras pode ser explicada pelos electrões π deslocalizada nos planos basais e da presença de grupos funcionais de natureza básica [136, 137]. Os resultados mostram um aumento do pzc com o aumento do grau de queima, o que acompanha a evolução do teor em oxigénio determinado por análise elementar. Essas características são típicas de adsorventes preparados por activação física com CO₂, em particular da maioria dos precursores lignocelulósicos. A análise dos dados mostra ainda que todas as amostras ativadas quimicamente são de natureza ácida, com valores de pzc no intervalo entre 2.2 e 4.7 sendo o menor valor encontrado para os CAs com H₃PO₄, nomeadamente M EMB H₃PO₄ e os valores mais alto são encontrados nos CAs quimicamente com KOH, como é o caso de M EMB KOH.

Tabela 3.6: Ponto de carga zero (pcz) de amostras representativas de carvões activados.

| Amostra (Activação física) | pcz | Amostra (Activação física) | pcz | Amostra (Activação Química) | pcz |
|---|------------|---|------------|--|------------|
| M EMB C | 8.28 | S EMB29 | 9.33 | M EMB H ₃ PO ₄ | 2.2 |
| M EMB42 | 8.33 | S EMB62 | 10.40 | S EMB H ₃ PO ₄ | 2.4 |
| M EMB63 | 8.07 | M NJIL40 | 8.75 | M NUAT H ₃ PO ₄ | 2.5 |
| C EMB C | 7.51 | M NUAT33 | 8.75 | M EMB KOH | 4.7 |
| C EMB27 | 8.56 | M TCHIT55 | 8.83 | S EMB KOH | 4.5 |
| C EMB33 | 9.13 | M HAMA57 | 11.90 | M NUAT KOH | 4.6 |
| S EMB C | 6.68 | M CAND47 | 8.58 | | |

3.3.4. Espectroscopia de infravermelho

As amostras foram analisadas por espectroscopia de infravermelho, de modo a ser possível uma melhor compreensão do processo evolutivo nas características químicas, nomeadamente dos grupos superficiais, nas diferentes condições de preparação usadas.

Os espectros individuais das diferentes amostras podem ser encontrados no anexo 2, sendo na presente secção mostrados os espectros agrupados, figura 3.11 a 3.18 para os CAs obtidos por activação física e figura 3.19 e 3.20 para os carvões obtidos por activação química.

Tal como será a seguir mostrado, é notório a diferença dos espectros de CAs fisicamente e os activados quimicamente e tal como é também possível observar que existe uma semelhança entre as amostras activadas fisicamente produzidas a temperaturas de 800°C e 900°C.

Na generalidade dos espectros são visíveis os picos característicos da presença de dióxido de carbono no ar caracterizado pelos picos intensos que surgem entre 2370 cm⁻¹ e 2400 cm⁻¹, as quais não serão consideradas por serem originadas pela atmosfera do laboratório.

A atribuição das bandas de absorção foi efectuada com base na tabela 3.8 construída a partir de estudos publicados sobre a produção de CAs de materiais lenhocelulosicos [11, 12, 13, 16, 120]. Da mesma forma, para a atribuição dos modos vibracionais mais representativas foi usada nomenclatura da tabela 3.7.

Tabela 3.7: Atribuição dos modos vibracionais espectros de FTIR, nomenclatura.

| Simbolos | Modo vibracional |
|-----------------|-------------------------|
| ν | Elongação |
| δ | Deformação |
| ρ_r | Vibração de balanço |
| ρ_w | Vibração de ondulação |
| π | Flexão no plano |
| γ | Fleção fora do plano |

Tabela 3.8: Atribuição geral das bandas de adsorção dos espectros FTIR [11, 12, 13, 16,140, 141, 142].

| Grupo funcional | | Bandas /cm ⁻¹ | Atribuição |
|----------------------|----------------------------------|--------------------------|-------------------------------------|
| Hidroxilo | R-OH | 3600 - 3200 | OH alongação, banda larga |
| | | 2800 - 2500 | OH deformação |
| | | 1160 - 1059 | C-O alongação |
| Anel aromático | C=C | 1565 – 1550 | C= alongação |
| | | 900 - 700 | C-H flexão fora do plano |
| Ácido carboxílico | COOH | 1120 – 1200 | C = O alongação |
| | | 1665 - 1760 | |
| | | 2500 - 3300 | C- O alongação |
| Quínona | C=O | 1735 - 1645 | C= alongação |
| Cetona | C=O | 1720 | C=O alongação |
| Alcano | C=C | 3095- 3078 | CH alongação |
| | | 2933- 2928 | CH alongação assimétrica |
| | | 1485 - 1445 | CH deformação |
| Pirona | O-C-C=O | 1450 - 1420 | C - O alongação |
| | | 1842 - 1155 | C= O alongação |
| Éter | C-O-C | 1260 – 1060 | C- O alongação |
| | | 990 - 1060 | C – O-C alongação |
| Ureia | R—NH- (C=O) - NH ₂ | 1360 – 1320 | N-C-N alongação assimétrica |
| | | 1180 - 1140 | N-C-N alongação simétrica |
| Amina | C-NH ₂ | 3500 - 3300 | NH alongação |
| Amida | R-(C=O) NH ₂ | 720,1800, 1430 | NH alongação |
| Compostos de enxofre | C-SO ₂ -OH | 1165 - 1150 | SO ₂ alongação simétrica |
| Ésteres | CH ₃ – CO - O | 1165-1090 | C= O alongação |
| | | 820-805 | C-O-C alongação simétrica |
| | | 1243 | C-O alongação assimétrica |

A figura 3.11, mostra os espectros FTIR das amostras de CAs produzidos a partir de madeira de Embondeiro (M EMB). É possível ver que todas as amostras têm aproximadamente as mesmas bandas de adsorção, mas com diferentes intensidades entre as amostras. É possível identificar bandas características dos grupos funcionais de superfície que se seguem: álcool, (banda larga), grupo pirona 1420-1450cm⁻¹,

alcano (R-CH₂-R, em 2923, 2851cm⁻¹) e amida (720,1800 cm⁻¹) a banda de adsorção intensa em torno de 1430 cm⁻¹, presente em todas amostras, pode ser atribuída e às ligações C=C associadas à estruturas aromáticas típicas dos CAs [143, 144, 145]. Os grupos funcionais com ligações carbonilo são claramente visíveis em todos os espectros pela presença de várias bandas na região característica ν(C = O) 1700-1900 cm⁻¹, nomeadamente quinonas e lactonas. As bandas amplas e adjacentes entre 990 e 1060cm⁻¹ são devidas a vibrações ν(C-O) em grupos hidroxilo e / ou estruturas de tipo éter. A tabela 3.9 mostra um resumo de caracterização destas amostras por FTIR [146, 147].

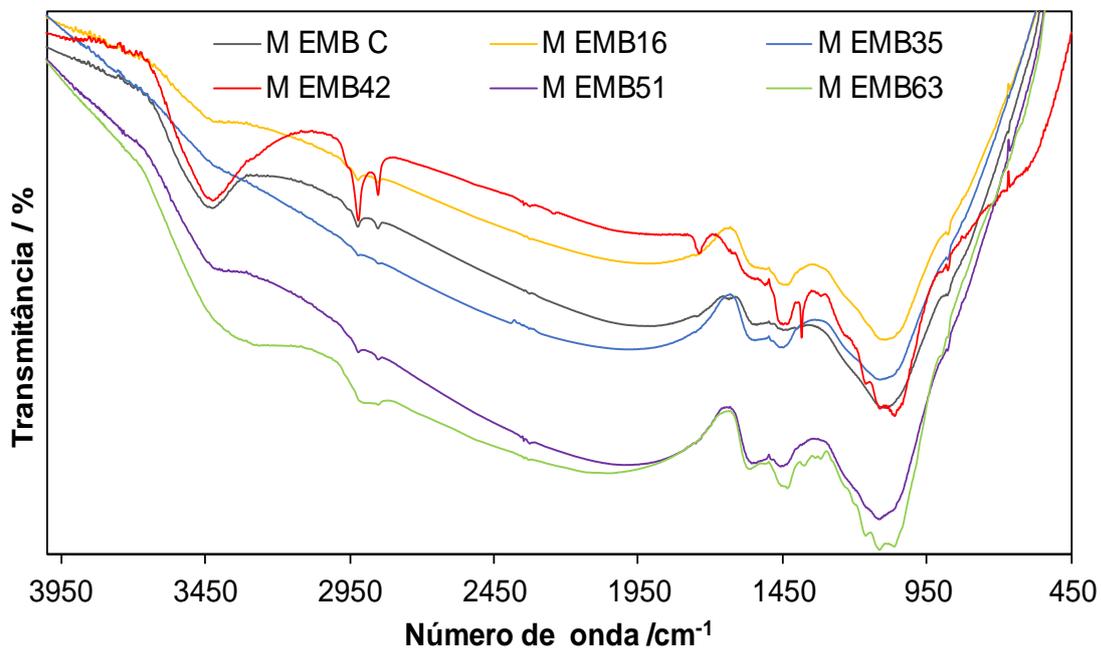


Figura 3.11: Espectros FTIR para os materiais produzidos a partir da mdeira de Embondeiro.

Tabela 3.9: Resumo de análise do espectro FTIR para os carvões activados produzidos apartir da M EMB [140].

| Banda | Atribuição | Amostras | | | | | |
|---------------------|---------------------------------------|----------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | | MEMBC | MEMB16 | MEMB35 | MEMB42 | MEMB51 | MEMB63 |
| 3500-3400 | - v(O-H) grupo hidroxilo | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 2921-2851 | v(C-H) alceno | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 2392-2246 | v(C-O) aldeído | X | x | ✓ | ✓ | ✓ | x |
| 1720 | v(C=O) cetona | ✓ | ✓ | ✓ | x | x | x |
| 1110-1090 | - CH ₃ -CO-O esterés | X | x | x | x | x | ✓ |
| 1160-1060 | - v(C-O-C) éter | X | x | x | ✓ | x | x |
| 1558-1510 | v(C-O) álcoois | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 2500-3300 | - v(COOH) ácido carboxílico | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 1094-1062 | - γ (C=C) anel aromático | ✓ | ✓ | x | ✓ | x | x |
| 1450-1420-1842-1155 | γ(O-C-C=O) pirona | X | x | ✓ | x | ✓ | ✓ |
| 3500-3300 | - (C-NH ₂) amina | X | ✓ | x | ✓ | ✓ | x |
| 1735-1645 | γ (C=O) quinona, lactona | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 1360-1320 | γ (R-NH-(C=O)-NH ₂) ureia | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 720 | γ (R-(C=O)-NH ₂) amida | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |

✓ - Contem bandas de absorção; x – não contem bandas de absorção;

A figura 3.11, mostra os espectros FTIR da amostra de CAs obtidos por activação com CO₂ da casca do Embondeiro (C EMB). De uma forma geral podemos observar que existe um aumento da intensidade das bandas de adsorção com a activação e que os espectros apresentam menos bandas de adsorção quando comparada com os espectros obtidos para os carvões obtidos apartir da M EMB.

Nestas amostras são visíveis as bandas relativas com grupo hidroxilo centrada a cerca de 3450 cm⁻¹ embora para esta serie um pouco menos visíveis, provavelmente devido ao menor teor em hidrogénio da serie C EMB. Os grupos funcionais com ligações carbonilo são claramente visíveis em todos os espectros pela presença de várias bandas na região característica $\nu(\text{C}=\text{O})$, bandas visíveis em torno de 1700 cm⁻¹, resultantes do alongamento das ligações C=O, e ainda próxima de 1600 cm⁻¹, provenientes do mesmo modo de vibração da ligação C=C e do C=O, nomeadamente quinonas e lactonas [146, 148]. De destacar também a presença do grupo pirona com a banda cerca de 1450 cm⁻¹. A tabela 3.10, mostra o resumo das atribuições efetuadas.

Tabela 3.10: Resumo de análise do espectro FTIR para os carvões activados produzidos apartir da C EMB [140].

| Bandas | Atribuição | Amostras | | | | | | | |
|--------------------------------|--|----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | | CEMBC | CEMB27 | CEMB33 | CEMB49 | CEMB63 | CEMB71 | CEMB73 | CEMB82 |
| 3423 1160- 1059 | $\nu(\text{O-H})$ Grupo hidroxilo | ✓ | ✓ | x | ✓ | x | ✓ | x | ✓ |
| 1665 - 1760 | (COOH)ácido carboxílico | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | x | ✓ | ✓ | ✓ |
| 1831- 1738 | $\delta(\text{C-H})$ em - CH ₂ =e - CH ₃ - | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | x | x | x | x |
| 1800- 1230 | $\nu(\text{C=O})$ NH ₂) amina | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 990 - 1060 | $\nu(\text{C-O-C})$ éter | ✓ | ✓ | x | x | x | x | ✓ | ✓ |
| 1065- 1091 900 – 700; | $\nu(\text{C-H})$ anel aromático | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 2923- 2851 | $\nu(\text{alcanos})$ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 3500- 3300 | $\nu(\text{NH}_2)$ amina | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 1700- 1900 | $\nu(\text{C=O})$ quinona, lactona | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 1360- 130; 1190- 1140 | $\nu(\text{N-C-N})$ ureia | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |

✓ - Contem bandas de absorção; x – não contem bandas de absorção;

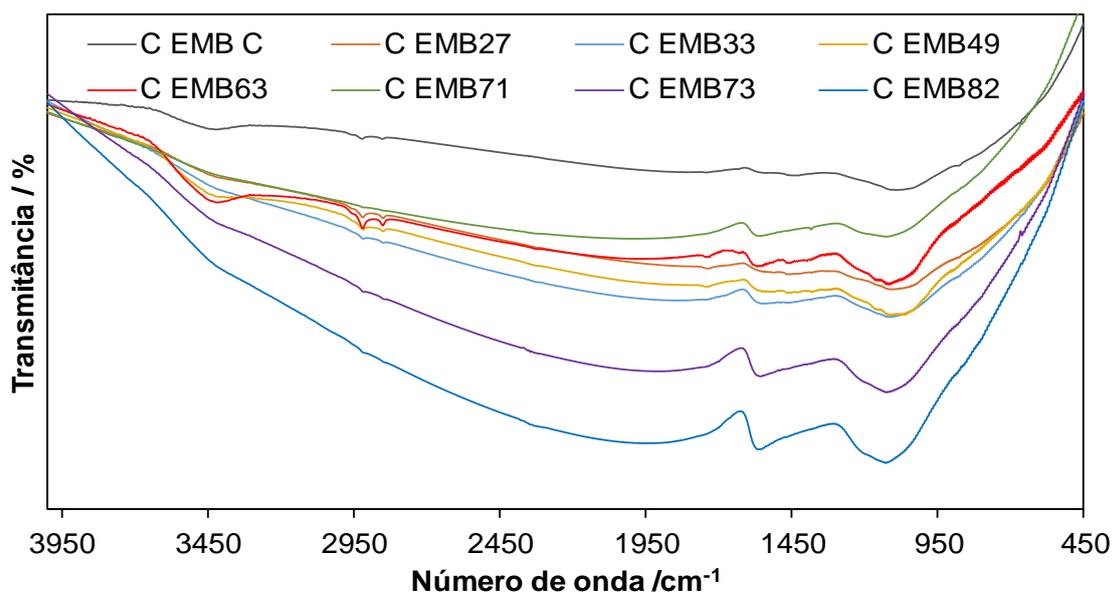


Figura 3.12: Espectros FTIR para os materiais produzidos a partir da Casca de Embondeiro.

Os espectros relativos às amostras obtida a partir do precursor semente de Embondeiro (S EMB) são apresentados na figura 3.13, sendo o resumo na análise a estes espectros mostrados na tabela 3.11. De notar que os espectros mostrados são muito semelhantes aos obtidos para a M EMB, figura 3.11. A análise dos espectros permite identificar para todas as amostras bandas intensas na gama 3500 a 3200 cm^{-1} , atribuídas a $\nu(\text{O-H})$ dos grupos hidroxilos. Foi também possível identificar a presença de algumas bandas no intervalo de $\sim 2927, 2848, 2340, 2046 \text{ cm}^{-1}$ e 1800 cm^{-1} que se encontram associadas a vibrações de $\nu(\text{C-H})$ proveniente dos grupos metileno de forte alongamento simétrico e uma banda de elevada intensidade a $\sim 1571 \text{ cm}^{-1}$ que evidencia a presença de bandas de vibrações $\nu(\text{C=C})$ de elongação característica do esqueleto de anéis aromáticos. Foram identificadas bandas na região de $\sim 1718, 1650, 1571 \text{ cm}^{-1}$ associadas a vibrações de $\nu(\text{C=O})$. A presença do grupo éter foi evidenciada pelas bandas na serie $1175\text{-}1108 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu(\text{C-O-C})$). Observa-se também vibrações $\delta(\text{C-H})$ resultante do anel aromático a um número de onda próximo de $\sim 805 \text{ cm}^{-1}$. A banda relativas ao grupo pirona são também visíveis nos espectros.

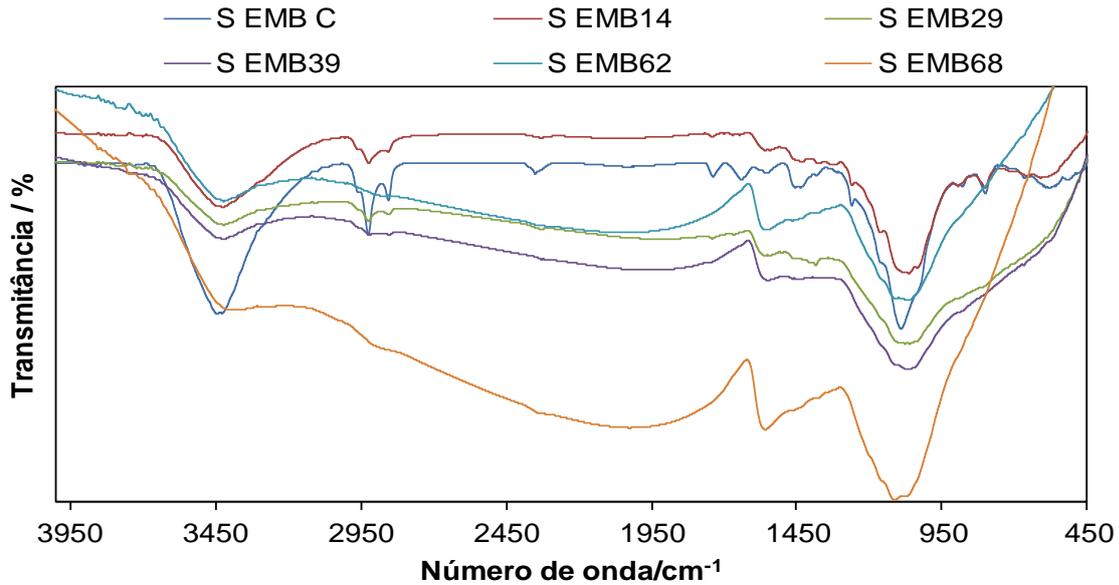


Figura 3.13: Espectros FTIR para os materiais produzidos a partir da Semente de Embondeiro.

Tabela 3.11: Resumo de análise do espectro FTIR para os carvões activados produzidos apartir da S EMB [140].

| Bandas | Atribuição | Amostras | | | | | |
|------------------------|--------------------------|----------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | | SEMB C | SEMB14 | SEMB29 | SEMB39 | SEMB62 | SEMB68 |
| 3442 | v(O-H) | | | | | | |
| 2800 - 2500 | grupo hidroxilo | ✓ | ✓ | x | x | x | x |
| 2500 - 3300 | v(C-O) ácido carboxílico | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | x | x |
| 1110 - 1090 | v(C=O) esteres | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | x | x |
| 1160-1060 | v(C-O) éter | ✓ | ✓ | ✓ | x | x | x |
| 1065-1091 | γ(C-H) aromático | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | x |
| 1485-1445 | v(C-C) alceno | ✓ | ✓ | x | ✓ | x | x |
| 1437-1429 | v(CO) pirona | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 720 1430 | Amida | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 1700-1900 | V(C=O) quinona, lactona | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 1360-1320 1190-1140 | V(N-C-N) ureia | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |

✓ - Contem bandas de absorção; x – não contem bandas de absorção;

A figura 3.14, mostra os espectros FTIR dos CAs obtidos a partir de madeira Njiliti (M NJIL), onde podemos observar que tal como seria de esperar as amostras apresentam bandas de adsorção semelhantes entre si. Na tabela 3.12 é mostrado o resumo da caracterização desta série e é possível identificar as bandas características dos grupos funcionais de superfície: (3429 e 1442 cm^{-1}), alceno (2923, 2851, 875 cm^{-1}) e amida (720, 1800 cm^{-1}). A banda de absorção intensa em torno de 1430 cm^{-1} , presente em todas as amostras, pode ser atribuída ao grupo pirona. Os grupos funcionais com ligações carboxilos são claramente visíveis em todos os grupos pela presença de várias bandas na região característica $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1700-1900 cm^{-1} nomeadamente quinonas e lactonas. As bandas de absorção a 1565 e 1556 cm^{-1} podem ser atribuídas a vibrações $\nu(\text{C}=\text{C})$ em anéis aromáticos. As bandas que variam entre 3421-3441 cm^{-1} , correspondem a grupos hidroxilos ($-\text{OH}$) e as bandas 2922-852 cm^{-1} estão conectadas a C-H estiramento assimétrico e C-H vibrações, respetivamente [35, 140, 149, 150].

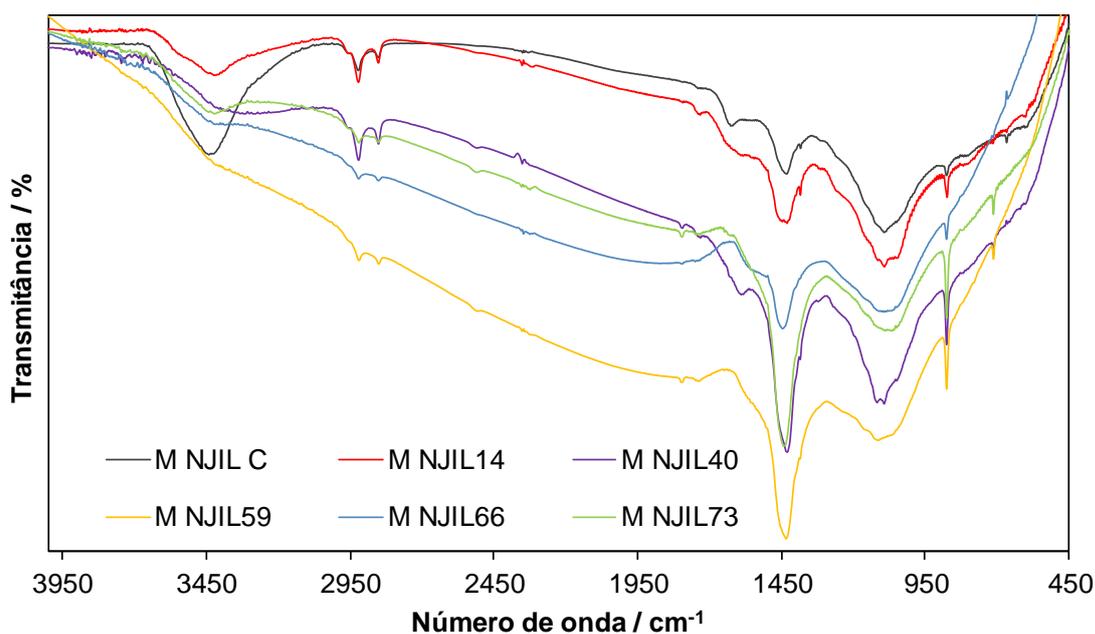


Figura 3.14: Espectros FTIR para os materiais produzidos a partir da Madeira de Njiliti.

Tabela 3.12: Resumo de análise do espectro FTIR para os carvões activados produzidos apartir da M NJIL [140].

| Bandas | Atribuição | Amostras | | | | | |
|------------------------|---------------------------------|----------|--------|---------|---------|---------|---------|
| | | MNJILC | MNJIL4 | MNJIL40 | MNJIL59 | MNJIL66 | MNJIL73 |
| 3421-3441 1160-1059 | v(O-H) grupo hidroxilo | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 1565 - 1550 663-667 | v(C=C) anel aromático | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 1720 | v(C=O) lactona | X | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 2500-3300 | v (CO) ácido carboxílico | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 1735-1645 | v(C=O) quinona | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 1382-1433 | v(C-O) éter | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 3500-3300 | v(CNH ₂) amina | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 1485-1445 | δ (CH) alceno | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 1110-1090 | (C=O) elongação | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 720-1800 | amidas NH, R-CO-NH ₂ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |

✓ - Contem bandas de absorção; x – não contem bandas de absorção;

Para estas amostras de madeira Tchitiotioli (M TCHIT) figura 3.15 e tabela 3.13, a banda larga é cerca de 3500 cm⁻¹, não é visível o que pode indicar a menor formação de grupos hidroxilo [151]. Os grupos funcionais com ligações carbonilo são claramente visíveis em todos espectros pela presença de várias bandas na região característica 1700 – 1944 cm⁻¹, nomeadamente quinonas e lactonas. De salientar que as bandas de adsorção a 1565 e 1556 cm⁻¹, podem ser atribuídas a vibrações v(C=C) em anéis aromáticos enquanto as bandas de 1431 – 1444 cm⁻¹, 1 420- 1450 cm⁻¹ estão relacionadas à presença de grupos de pironas [54, 120, 147, 151].

As bandas amplas e adjacentes entre 990, 875 e 1060 cm^{-1} são devidas as vibrações $\nu(\text{C-O})$ em grupos hidroxilos e ou estrutura de tipo éter. Os grupos de pirona podem ser identificados pela presença das bandas 1450-1420 cm^{-1} . As bandas de adsorção entre 1565 e 1556 cm^{-1} ($\nu(\text{C}=\text{C})$) são associadas a vibrações de anéis aromáticos. As bandas a 720 e 1800 cm^{-1} podem ser atribuídas a grupos amida [152].

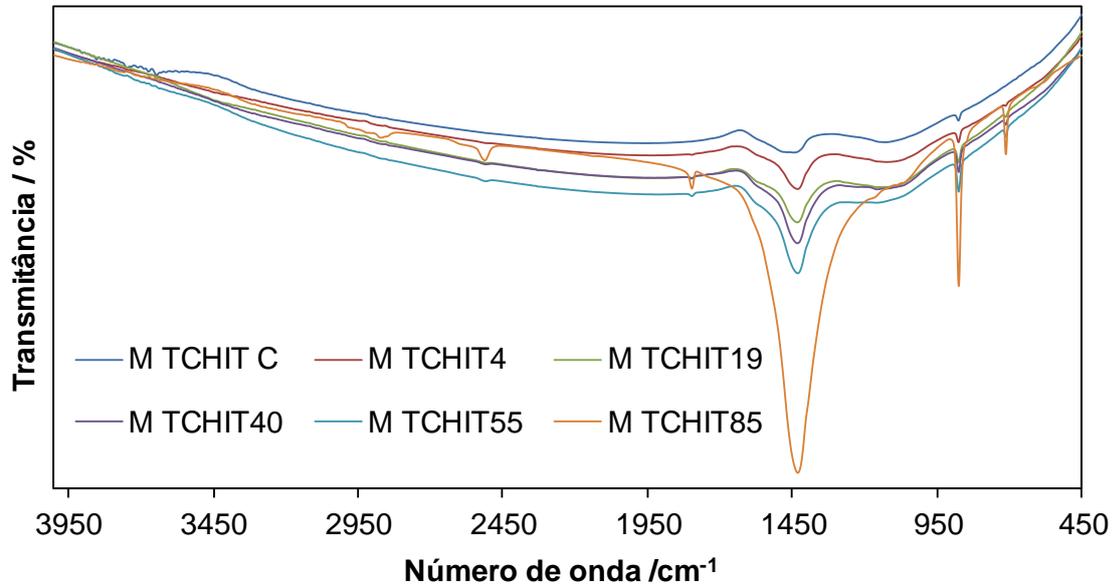


Figura 3.15: Espectros FTIR para os materiais produzidos a partir da Madeira de Tchitioli.

Tabela 3.13: Resumo de análise do espectro FTIR para os carvões activados produzidos apartir da M TCHIT [140].

| Banda s | Atribuição | Amostras | | | | | |
|------------|---|----------|---------|----------|----------|---------|----------|
| | | MTCHIT C | MTCHIT4 | MTCHIT19 | MTCHIT40 | MTCHI55 | MTCHIT85 |
| 3500-3400 | v(O-H) grupo hidroxilo | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 1120-1200 | v(C=O) ácido carboxílico | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 1720 | v(C=O) lactona | x | x | x | x | x | x |
| 1165-1150 | (SO ₂) compostos de enxofre | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 1740 | v(C-O) pirona | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 720,1800 | v(NH) amida | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 1062-1094 | v(C-H)anel aromático | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 1117-1114 | γ(C-H) aromático | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 1160 | v(C=O) éter | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 880-663 | V(C-O-C) esterres | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |

✓ - Contem bandas de absorção; x – não contem bandas de absorção;

A figura 3.16, mostra os espectros FTIR das amostras de CAs produzidos apartir da madeira Nuati (M NUAT). É possível ver que todas amostras têm aproximadamente bandas semelhantes de adsorção, mas com diferentes intensidades entre as amostras. Identifica-se bandas características dos grupos funcionais de superfície que se seguem: álcool,(banda larga) em 3600-3200 cm⁻¹, grupo pirona 1420-1450 cm⁻¹, alcano (R-CH₂-R, em 2881, 2867-2893 cm⁻¹) e ácido carboxílico (1120-1200 cm⁻¹) a banda de adsorção intensa em torno de 1430 cm⁻¹, presente em todas amostras, pode ser atribuída e às ligações C=C associadas à estruturas aromáticas típicas dos CAs que é verificado entre 900-700 cm⁻¹[35, 148, 152]. As bandas amplas e adjacentes entre 990 e 1060 cm⁻¹ são devidas a vibrações v (C-O) em grupos hidroxilo e / ou estruturas de tipo éter. Nestas amostras é notório a pequena

quantidade de enxofre que provavelmente pode justificar as bandas de sulfona C-SO₂-OH de baixa intensidade no intervalo de 1165-1150 cm⁻¹. A tabela 3.14 mostra um resumo de caracterização destas amostras por FTIR.

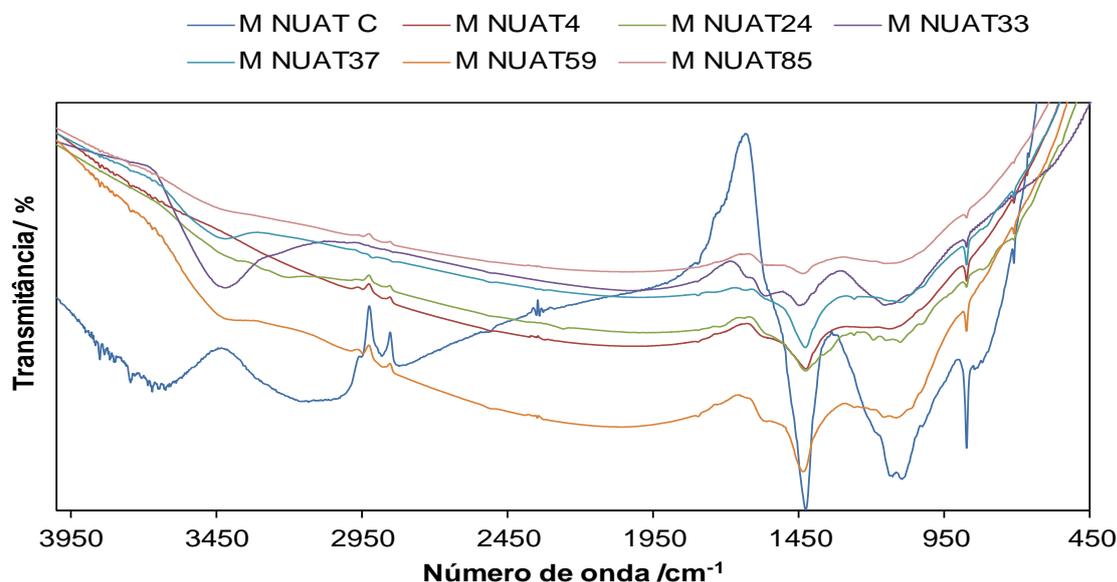


Figura 3.16: Espectros FTIR para os materiais produzidos a partir da Madeira de Nuati.

Tabela 3.14: Resumo de análise do espectro FTIR para os carvões activados produzidos apartir da M NUAT [140].

| Bana | Atribuição | Amostras | | | | | | |
|-----------------|---------------------------------|----------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | | MNUAT C | MNUAT4 | MNUAT24 | MNUAT33 | MNUAT37 | MNUAT59 | MNUAT85 |
| 3600-3200 | v(O-H) Grupo hidroxilo | ✓ | ✓ | ✓ | x | x | x | x |
| 1110-1090 | V(C=O) esterres | ✓ | ✓ | x | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 1437-1429 | v(C-O) pirona | x | X | ✓ | x | x | x | x |
| 2881, 2867-2893 | v(-CH) alcano | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 900-700 | V(C=C) anel aromático | ✓ | X | x | x | x | ✓ | ✓ |
| 2263 713-875 | v(C-O-C) éteres | x | X | ✓ | ✓ | x | x | x |
| 1994 | (C-SO ₂ -OH) enxofre | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | x |

✓ - Contem bandas de absorção; x – não contem bandas de absorção;

Com base na figura 3.17, é possível identificar os principais grupos funcionais existentes nos CAs produzidos a partir de precursor da madeira Hama (M HAMA) os quais estão resumidos na tabela 3.15.

Podemos observar as amostras desta série são bastante semelhantes às anteriores sendo visíveis, de uma forma geral, as mesmas bandas de absorção.

A característica, mas diferenciadora dos espectros mostrados na figura 3.17 é a ausência das bandas larga a cerca de 3500 cm^{-1} tal como já tinha sido observado pela serie M TCHIT. De acordo com a análise elementar realizada os CAs da série M HAMA são os que apresentam um teor em enxofre maior. Este facto esta, refletido na presença, mas visível das bandas associadas a estes grupos funcionais. A banda de absorção intensa em torno de 1450 cm^{-1} , presente em todas as amostras poderia ser atribuída a grupos pirona. As bandas situadas $1730 - 1790\text{ cm}^{-1}$, são atribuídas aos grupos carbonilos em quinona e lactona enquanto que as bandas a 800 cm^{-1} podem ser atribuídas δ (CH) do anel aromático.

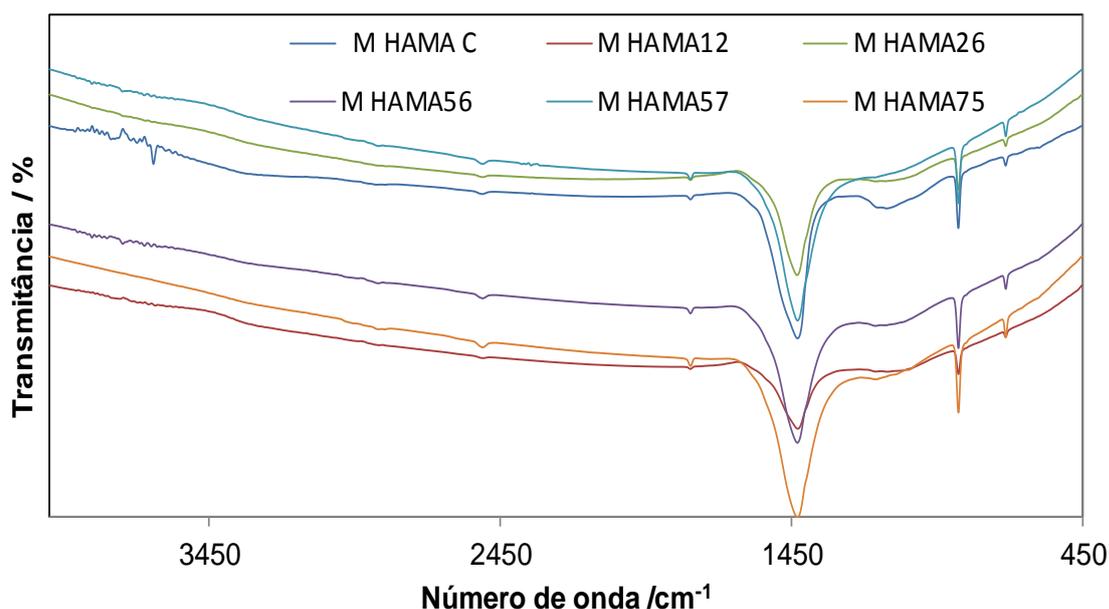


Figura 3.17: Espectros FTIR para os materiais produzidos a partir da Madeira de Hama.

Tabela 3.15: Resumo de análise do espectro FTIR para os carvões activados produzidos apartir da M HAMA [140].

| Bandas | Atribuição | Amostras | | | | | |
|----------------------|--|----------|----------|---------|--------|---------|---------|
| | | MHAMA C | M HAMA12 | MHAMA26 | MHAM55 | MHAMA57 | MHAMA75 |
| 3642-3680, 1160 | v(O-H) grupo hidroxilo | ✓ | ✓ | x | x | ✓ | x |
| 1500-1600 | γ (C-H) Anel aromático | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 800-712 | δ C=C) anel aromático | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 1730-1790 | v(C=O) quinona | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 1428 | (C-O) pirona | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 1123 | v(C=O) esterés | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 875 | v(C-O) éteres | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 1165-1150 | C-SO ₂ -OH compostos de enxofre | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 1420-1450; 1155-1842 | γ(C=O) pirona | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |

A figura 3.18, mostra os espectros (FTIR) para os CAs produzidos a partir de madeira Candeia (M CAND), sendo mostrado o resumo de interpretação dos espectros na tabela 3.16. É possível ver que todas as amostras têm bandas de absorção semelhantes, mas com diferentes intensidades entre as amostras. É possível identificar bandas características dos grupos funcionais de superfície que são mostradas na tabela 3.16, tais como hidroxilo 3429 cm^{-1} alcano (2923 e 2851 cm^{-1}), amida a 720 e 1800 cm^{-1} e pirona (1430 cm^{-1}).

Da análise geral de todos os espectros podemos observar algumas tendências gerais ao longo do processo de activação. Assim a banda situada a 2880 cm^{-1} (alquilos alifáticos) sofre um pequeno aumento de intensidade nas amostras ativadas. Com 7 horas de activação desaparece parcialmente a banda que ocorre a aproximadamente 1366 cm^{-1} (ligações CO em estruturas tipo éter e em grupos hidroxilo). As bandas a aproximadamente 1700 cm^{-1} e 1730 cm^{-1} (grupos C=O) em amostras carbonizadas e ativadas a 7 horas, desaparecem com 2 horas de activação. A banda 1799 cm^{-1} (C=O) que é visualizada com 2 horas de activação não surge em 7 horas de activação. Sobressai também o facto de as bandas existentes na carbonização a 1647 cm^{-1} e

1697 cm^{-1} diminuir de intensidade com o avanço da activação, com a formação de uma nova banda a 1725 cm^{-1} (grupo carbonilo C=O).

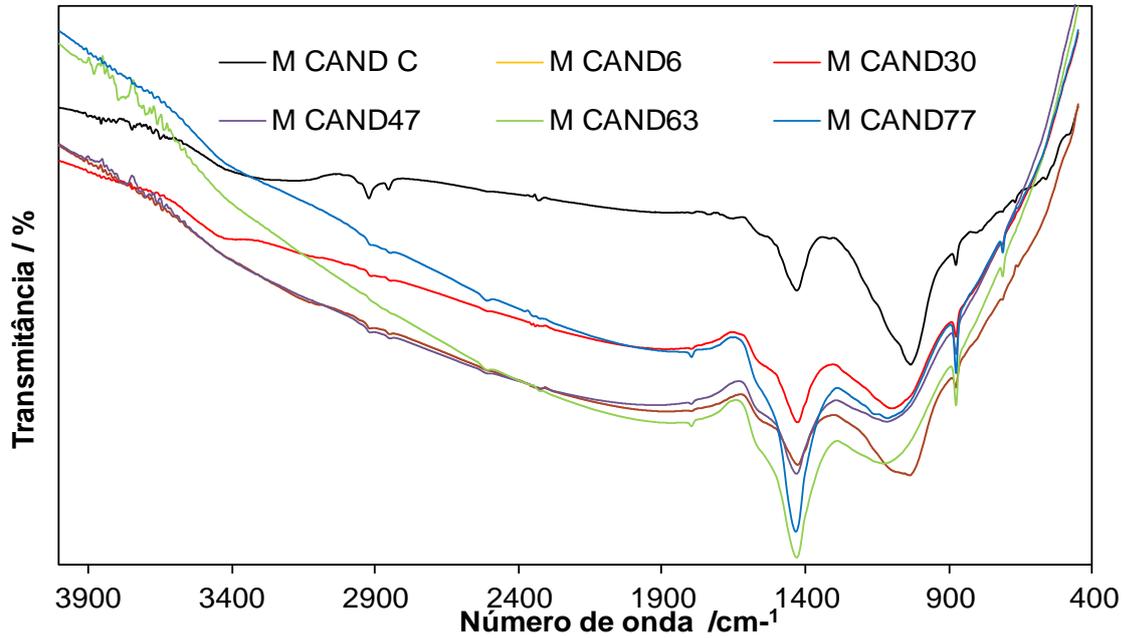


Figura 3.18: Espectros FTIR para os materiais produzidos a partir da Madeira de Candeia.

Tabela 3.16: Resumo de análise do espectro FTIR para os carvões activados produzidos a partir da M CAND [140].

| Bandas | Atribuição | Amostras | | | | | |
|--------------|------------------------------------|----------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | | MCANDC | M CAND6 | MCAND30 | MCAND47 | MCAND63 | MCAND77 |
| 3588-3178 | v(O-H) Grupo hidroxilo | ✓ | ✓ | x | ✓ | ✓ | x |
| 2852-2923 | v(OH) alceno | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | x | ✓ |
| 1400 2349 | V(C-O) v(C-O) ácido carboxílico | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 3500-3300 | v(-NH2) amina | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | x | x |
| 3442-1922 | v(NH)amina | ✓ | x | x | ✓ | x | x |
| 1735-1790 | v(C=O) quinona | ✓ | x | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 1654-1552 | v(C=C) anel aromático | ✓ | x | x | x | x | x |
| 1430-1426 | v(C-O) pirona | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 709-875 | γ (C-H) aromático | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 820-805 | γ(C-H) ésteres | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 720-1800 | γ(C-C) amida | ✓ | x | x | x | x | x |

✓ - Contem bandas de absorção; x – não contem bandas de absorção;

Em relação as amostras activadas quimicamente com H_3PO_4 e KOH , espectros apresentados na figura 3.19 e 3.20, podemos observar algumas diferenças em relação amostras activadas com CO_2 e que são coerentes com os valores do pcz determinados e apresentados na tabela 3.6. De lembrar que as amostras de CAs produzidos por activação com CO_2 são todas de natureza básica enquanto que os activados quimicamente são de natureza ácida. Em consequência nos espectros mostrados na figura 3.19 e 3.20, surgem novas bandas de absorção relativas à formação de um grupo de ácido carboxílico, designadamente as bandas a 1600 cm^{-1} e a 1100 cm^{-1} $\nu(C=O)$, não estando visíveis as bandas relativas ao grupo pirona.

Podemos observar a presença das bandas, ainda que pouco intensas, relativas ao grupo fosfato, proveniente do agente activante usado, nomeadamente a $450 - 550\text{ cm}^{-1}$ $\nu(C-OH)$ e $600 - 700\text{ cm}^{-1}$. As tabelas 3.17 e 3.18 mostram o resumo da análise dos espectros dos CAs obtidos por activação com H_3PO_4 e KOH respectivamente. As amostras activadas por H_3PO_4 apresentam grupos OH tal como indica a presença de bandas de absorção entre 3400 e 3308 cm^{-1} . A banda de fraca intensidade a 1160 cm^{-1} pode ser devida a ésteres (CH_3-COO-), éteres ($R-O-R$) ou mesmo grupos fenol. As bandas a 1580 cm^{-1} podem ser atribuídas CO anel aromático $\nu(C=C)$ e estão em todos os compostos. O anel aromático é também responsável pelas bandas $480 - 900\text{ cm}^{-1}$ (δCH) [35, 153,147, 154].

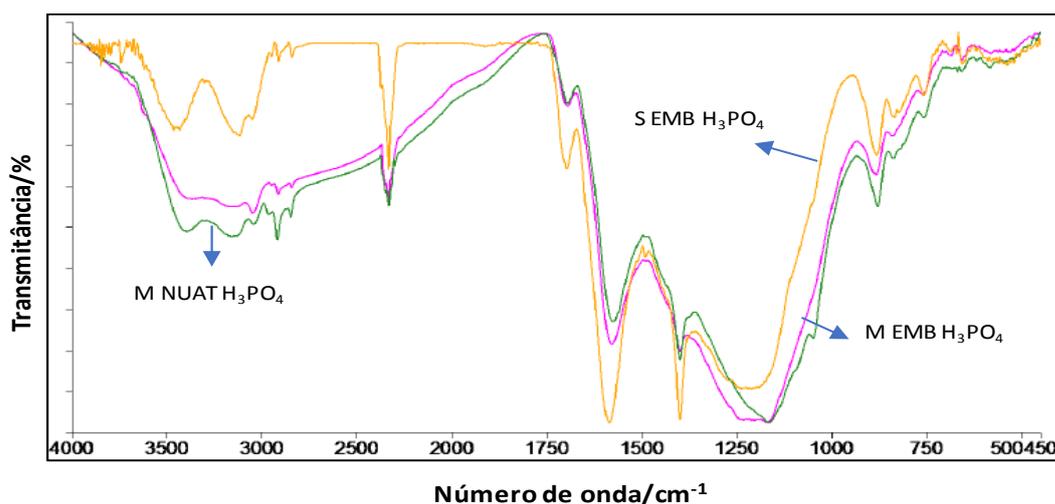


Figura 3.19: Espectros FTIR para os materiais activados quimicamente com H_3PO_4 .

Tabela 3.17: Resumo de análise dos espectros FTIR para os carvões activados quimicamente com H₃PO₄.

| Bandas | Atribuição | Amostras | | |
|------------------------|--------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| | | M EMB H ₃ PO ₄ | S EMB H ₃ PO ₄ | M NUATH ₃ PO ₄ |
| 3393-3400 | v(O-H) grupo hidroxilo | ✓ | ✓ | ✓ |
| 2915-2846 2900-2800 | v(C-H) alcano | ✓ | ✓ | ✓ |
| 1720 | v(C=O) lactona | ✓ | ✓ | ✓ |
| 1400 | v(C-H) ácido carboxílico | ✓ | ✓ | ✓ |
| 881-878 | v(C-O-C) éster | ✓ | ✓ | ✓ |
| 1120-1200 | V (COO)ácido carboxílico | ✓ | ✓ | ✓ |
| 656,6834-757 | γ(C-H) aromático | ✓ | ✓ | ✓ |
| 339-581,579 | γ(C-H) grupo fosfato | ✓ | ✓ | ✓ |
| 539,458 | γ(C-C) anel aromático | ✓ | ✓ | ✓ |

Em relação aos espectros dos nossos CAs quimicamente com hidróxido de potássio (KOH) tal como se pode observar nas tabelas 3.17 e 3.18, são muito semelhantes as obtidas para as amostras activadas com H₃PO₄.

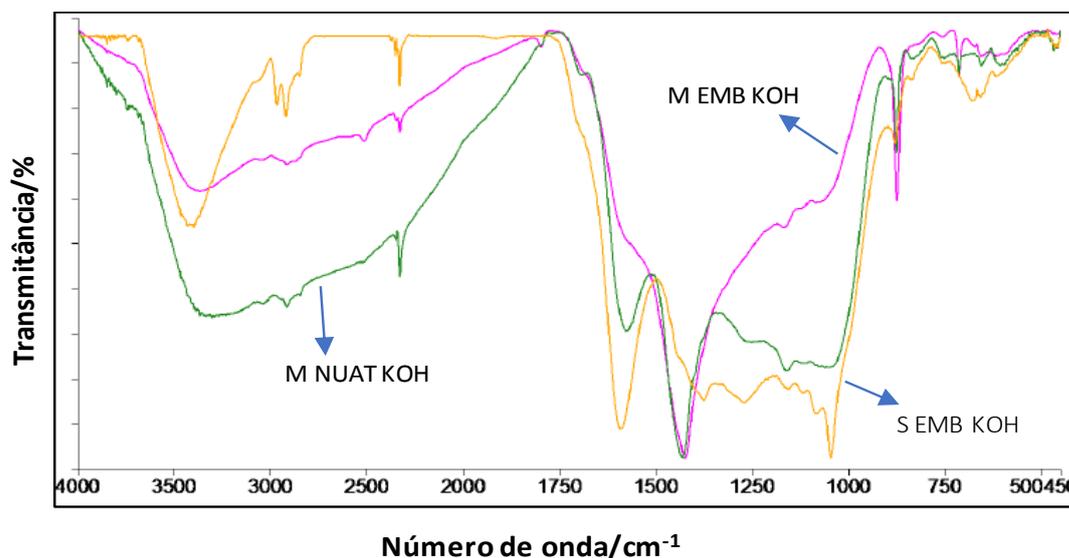


Figura 3.20: Espectros FTIR para os materiais activados quimicamente com KOH.

Tabela 3.18: Resumo de análise dos espectros FTIR para os carvões activados quimicamente com KOH.

| Bandas | Atribuição | Amostras | | |
|-----------|-------------------------------|-----------|-----------|------------|
| | | M EMB KOH | S EMB KOH | M NUAT KOH |
| 3308-3400 | v(O-H) grupo hidroxilo | ✓ | ✓ | ✓ |
| 2330-2969 | v(C-H) alceno | ✓ | ✓ | ✓ |
| 1430-1580 | v(C-C) pirona | ✓ | ✓ | ✓ |
| 1485-1445 | (C=O) alceno | x | x | ✓ |
| 1735 | v(C=O) quinona | x | ✓ | ✓ |
| 1798 | v(NH) amida | ✓ | x | x |
| 1600-1100 | v(C-O) | ✓ | ✓ | ✓ |
| 1120-1200 | v(COOH) ácido carboxílico | | | |
| 1085-1061 | v(C-O) éter | ✓ | ✓ | ✓ |
| 678-654 | v(C-H) anel aromático | ✓ | ✓ | ✓ |
| 874-878 | δ (C=C) anel aromático | ✓ | ✓ | ✓ |

3.3.5 . Caracterização estrutural

Neste ponto desta tese apresentam-se as isotérmicas de nitrogénio a 77K obtidas com as amostras preparadas a partir dos precursores naturais oriundos de Angola.

Num primeiro momento surgem as amostras preparadas por activação com dióxido de carbono e respectivos carbonizados. Numa segunda fase todas as amostras preparadas por activação química. Em simultâneo, apresentam-se os resultados dos ajustes para as diferentes séries de amostras, nomeadamente por recurso ao método BET, as e método DR.

Numa fase posterior é feita a discussão dos diferentes parâmetros estruturais obtidos com base nos métodos atrás referidos.

3.3.5.1 . Amostras preparadas por activação física

Amostras preparadas a partir de madeira de Embondeiro

Verificamos que adsorção de nitrogénio a 77K nas amostras de madeira de Embondeiro activadas fisicamente, é notório que até nos carbonizados obtiveram-se isotérmicas do tipo I, de acordo com a classificação da IUPAC [20, 110, 155]

Na figura 3.21 apresentam-se as isotérmicas de nitrogénio obtidas nos CAs, a uma temperatura máxima de 800°C, com G.Q. de 16 a 63%. Nota-se que a quantidade de nitrogénio adsorvida é sensível ao grau de queima. Neste caso verifica-se que as amostras tendem a formar um patamar, quase sempre no sentido restrito, a valores de pressão relativa que aumentam com o incremento do G.Q.

Nas figuras 3.21 a 3.23, além das isotérmicas de nitrogénio, apresentam-se as respectivas representações BET, α_s e DR, desta série representativa da activação com dióxido de carbono nestes precursores. Os volumes porosos determinados pelo método α_s encontra-se no intervalo de 0.187 – 0.525 cm³g⁻¹, enquanto que com o método DR estão situados no intervalo de 0.152 – 0.449 cm³g⁻¹ variando com o aumento do G.Q. Verifica-se que os carbonizados apresentam valores menos interessantes para os parâmetros estruturais obtidos pelos métodos BET, α_s e DR.

É notório que as isotérmicas com reduzido grau de activação apresentam histerese a baixa pressão, indicativo de efeito de peneiro molecular. Nesta série de isotérmica fica clara uma variação do aumento da área superficial externa com o aumento do G.Q. variando de 21 a 63 m²g⁻¹.

Também podemos verificar na representação α_s a diminuição na zona linear quando se progride na série, o que é notório do carbonizado para as amostras mais activadas. No caso do método DR para o carbonizado e para as amostras de baixo G.Q. registou-se alguma dificuldade na sua aplicação, uma vez que a zona linear se torna muito estreita.

A forma como as características destas amostras se reflectem em certos parâmetros estruturais e a sua correlação com variáveis como taxa de aquecimento, temperatura de activação, tempo de activação e tamanho do precursor, e conseqüentemente o grau de queima e o rendimento, serão alvo de atenção nas páginas seguintes e nas figuras 3.24 a 3.27.

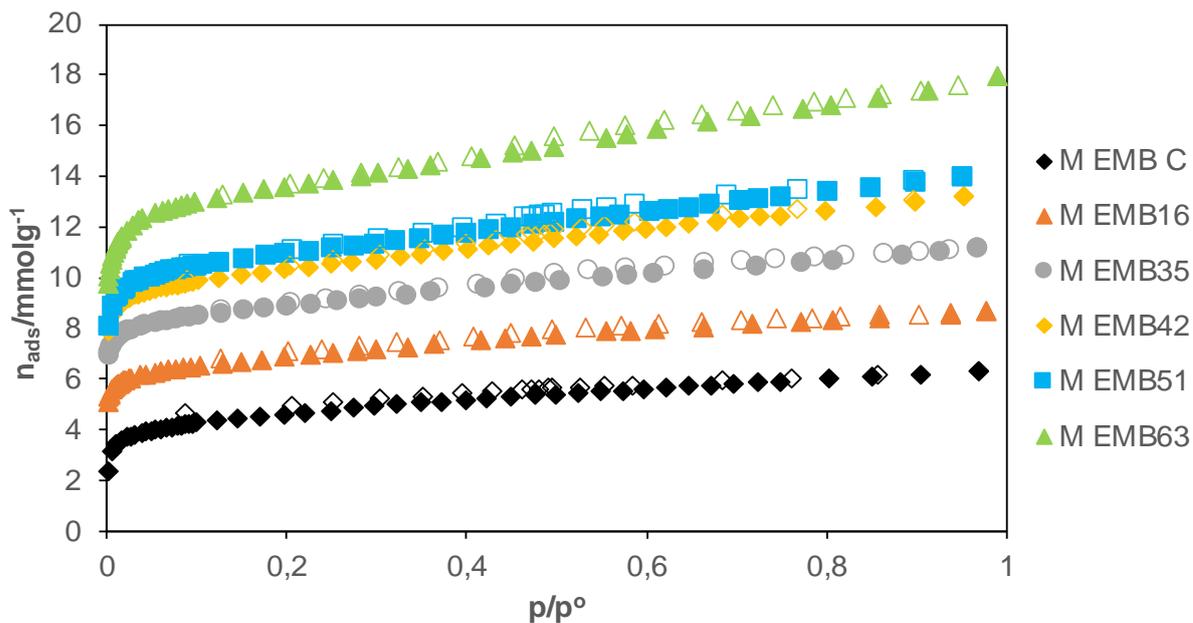


Figura 3.21: Isotérmicas de adsorção/desadsorção de nitrogénio a 77K, de carvões activados fisicamente com precursores de Madeira de Embondeiro (M EMB) a 800°C.

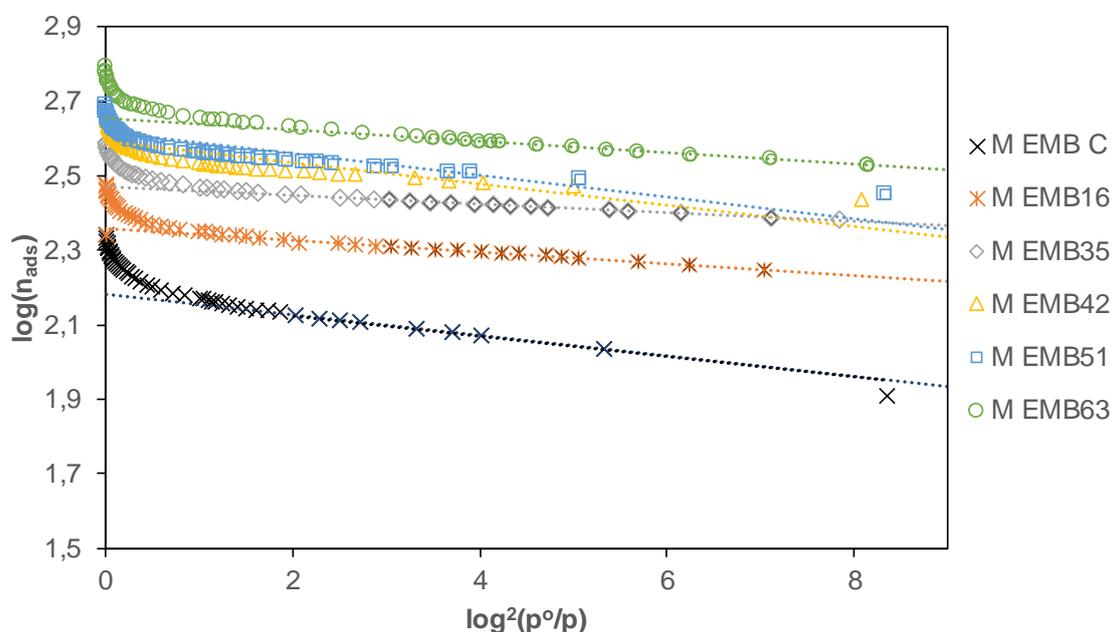


Figura 3.22: Aplicação da equação DR às isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77 K das amostras produzidas a partir de M EMB.

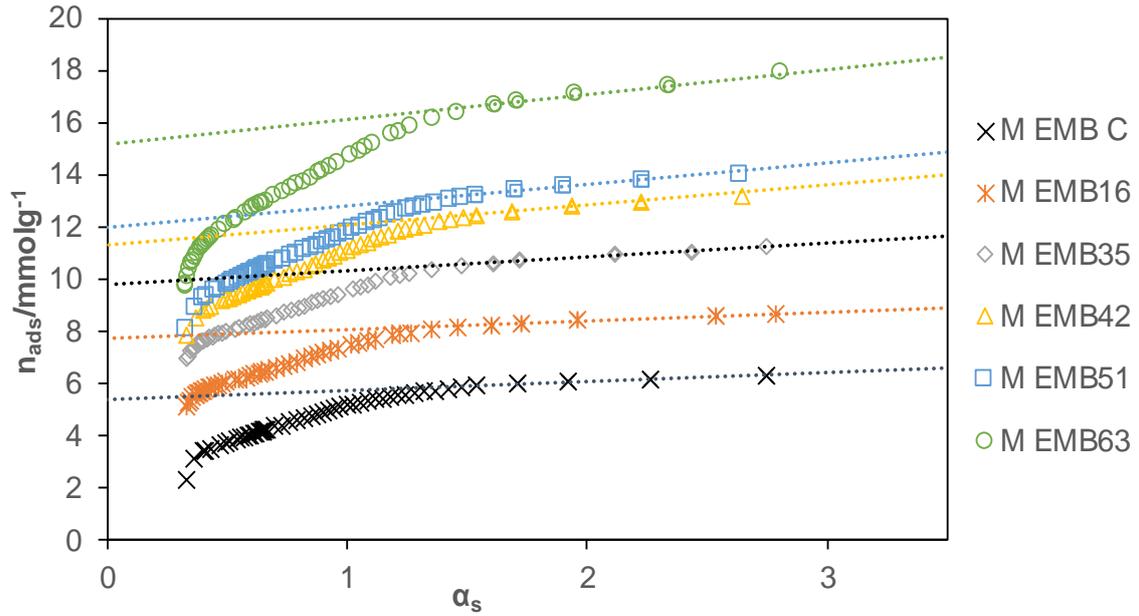


Figura 3.23: Aplicação da equação α_s às isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77K das amostras produzidas à partir de M EMB.

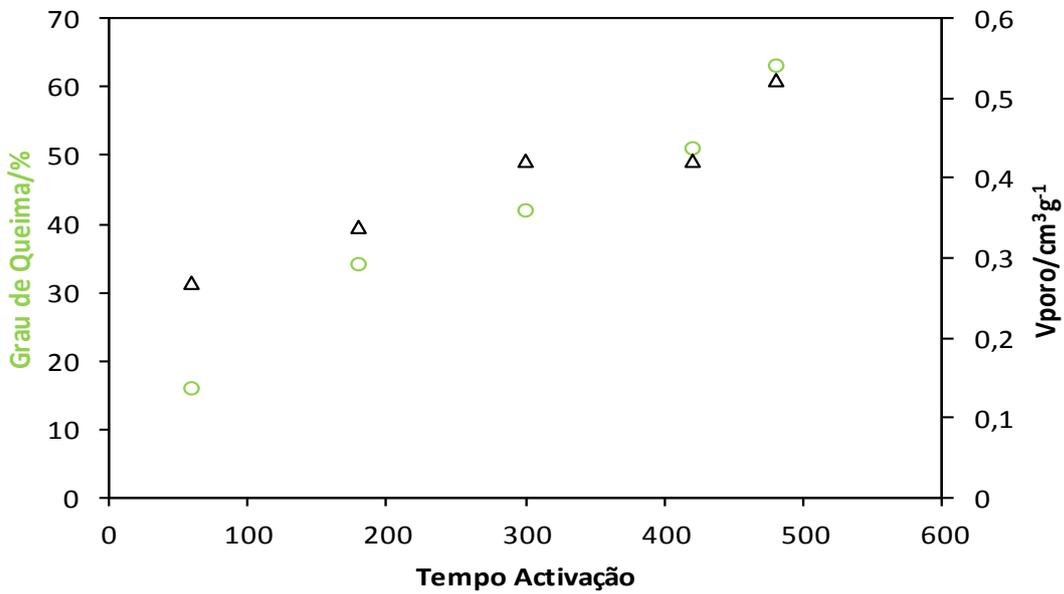


Figura 3.24. Evolução do V_{poroso} em função do tempo de activação.

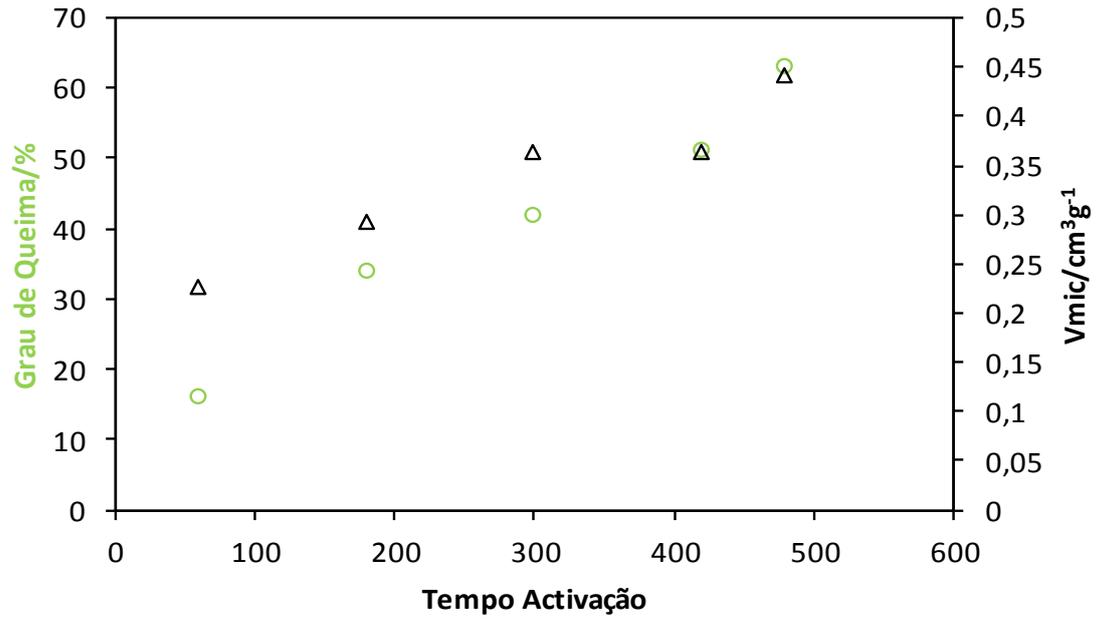


Figura 3.25: Evolução do V_{mic} em função do tempo de activação.

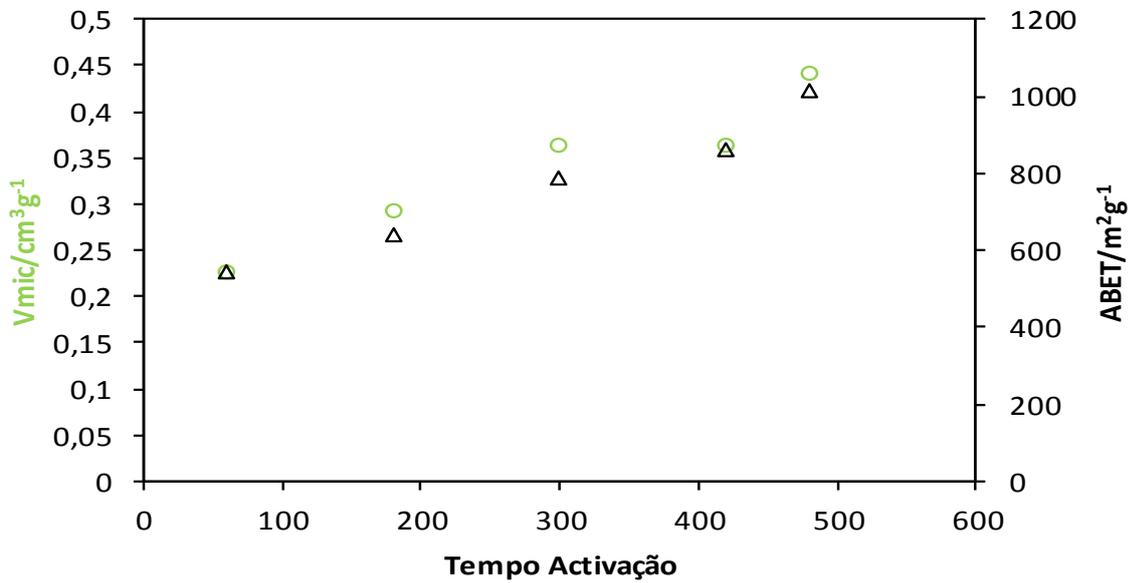


Figura 3.26: Evolução de ABET e V_{mic} em função do tempo de activação.

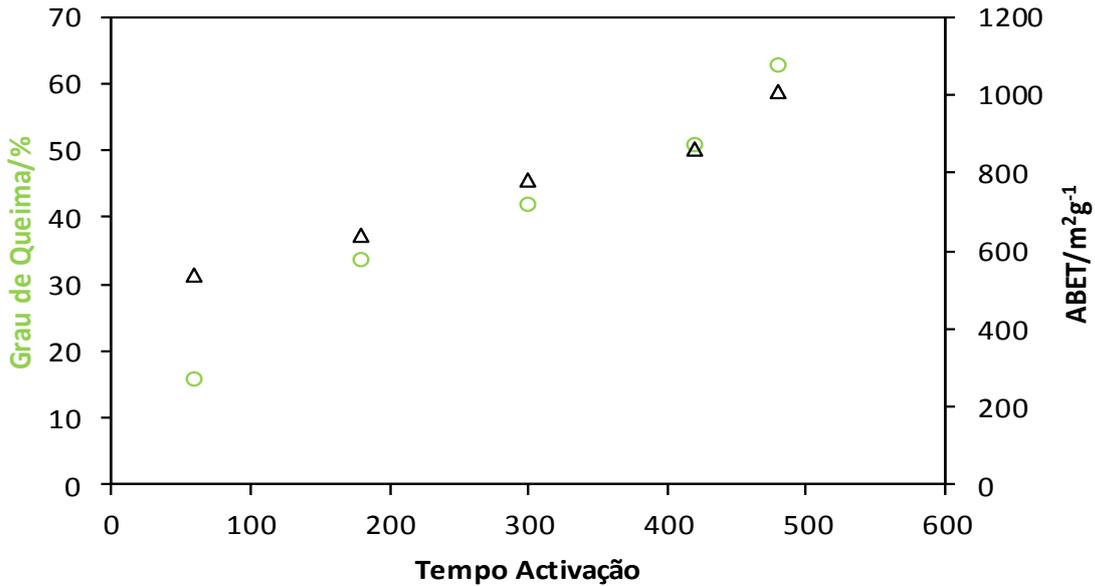


Figura 3.27: Evolução de ABET e grau de queima em função do tempo de activação.

Amostras preparadas a partir de Casca de Embondeiro

Verificamos que adsorção de nitrogénio a 77K nas amostras preparadas a partir de casca de Embondeiro por activação física e o respectivo carbonizado apresentam também isotérmicas do tipo I, de acordo com a classificação da IUPAC [20, 110, 155].

Na figura 3.28, apresentam-se as isotérmicas de nitrogénio obtidas nos CAs com diferente G.Q., entre 27 e 82%. Nota-se que a quantidade de nitrogénio adsorvida é sensível ao G.Q., à temperatura de 900°C, mostrando um aumento considerável quando o G.Q. aumenta. Os valores observados são também muito superiores aos alcançados nas amostras preparadas com M EMB.

Nas figuras 3.29 a 3.30, além das isotérmicas de nitrogénio, apresentam-se as respectivas representações com a aplicação dos diferentes métodos a estas isotérmicas conduziu às representações α_s e DR, com o primeiro no intervalo de 0.141 – 1.205 cm³g⁻¹, enquanto o intervalo de aplicação de DR estão situados entre 0.12 – 0.871 cm³g⁻¹ variando com o aumento do G.Q. Verifica-se que os carbonizados apresentam menor valor de α_s e DR.

Alguma histerese a baixa pressão surge em algumas amostras, indicativo de um potencial efeito de peneiro molecular. Nesta série de amostras é notório uma variação

do aumento da área superficial externa com o aumento do G.Q. variando de 22 a 208 m^2g^{-1} .

Também podemos verificar na representação do α_s a diminuição na zona linear quando se progride na série. No caso aplicação de DR registam-se algumas dificuldades no caso dos carbonizados e das amostras menos activadas, uma vez que a zona linear diminui.

Nos gráficos seguintes pode-se compreender como os diferentes parâmetros estruturais variam em função do tempo de activação e do grau de queima e o rendimento, serão alvo de atenção nas páginas seguintes e nas figuras 3.31 a 3.34.

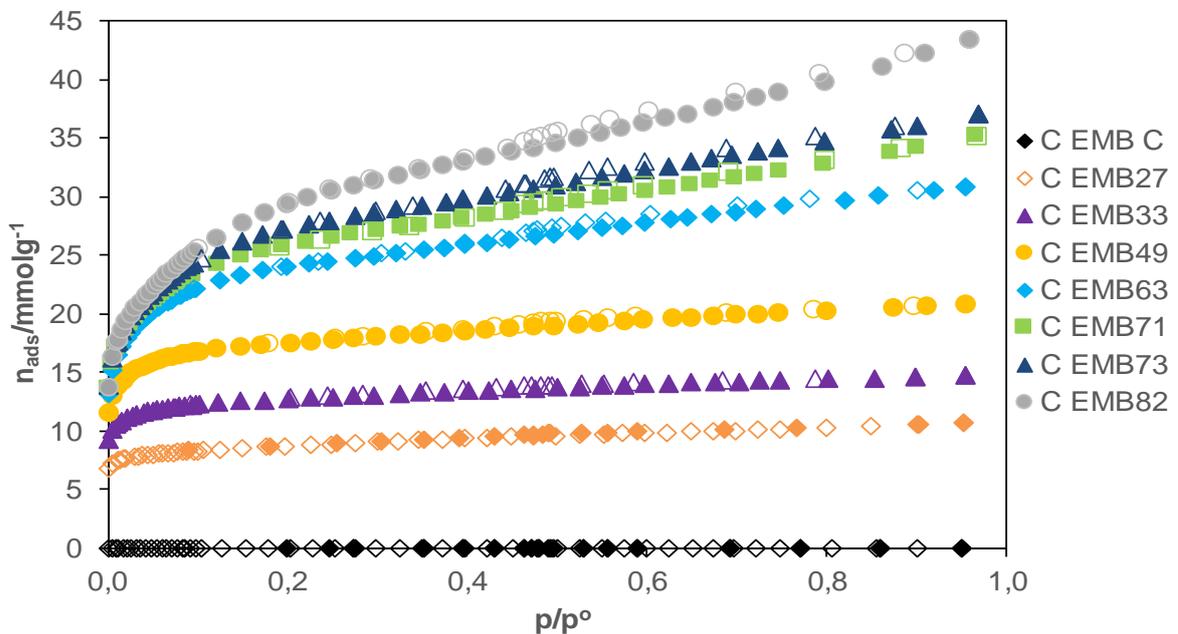


Figura 3.28: Isotérmicas de adsorção/desadsorção de nitrogénio a 77K, de carvão activado fisicamente de precursores de Casca de Embondeiro (C EMB) a 900°C.

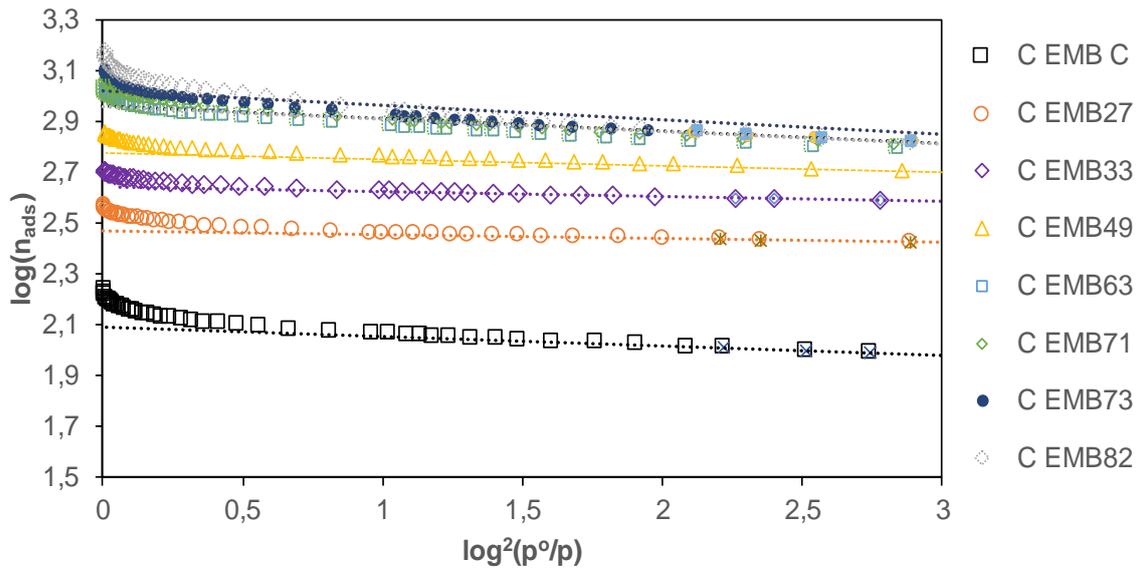


Figura 3.29: Aplicação da equação DR às isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77K das amostras produzidas a partir de C EMB.

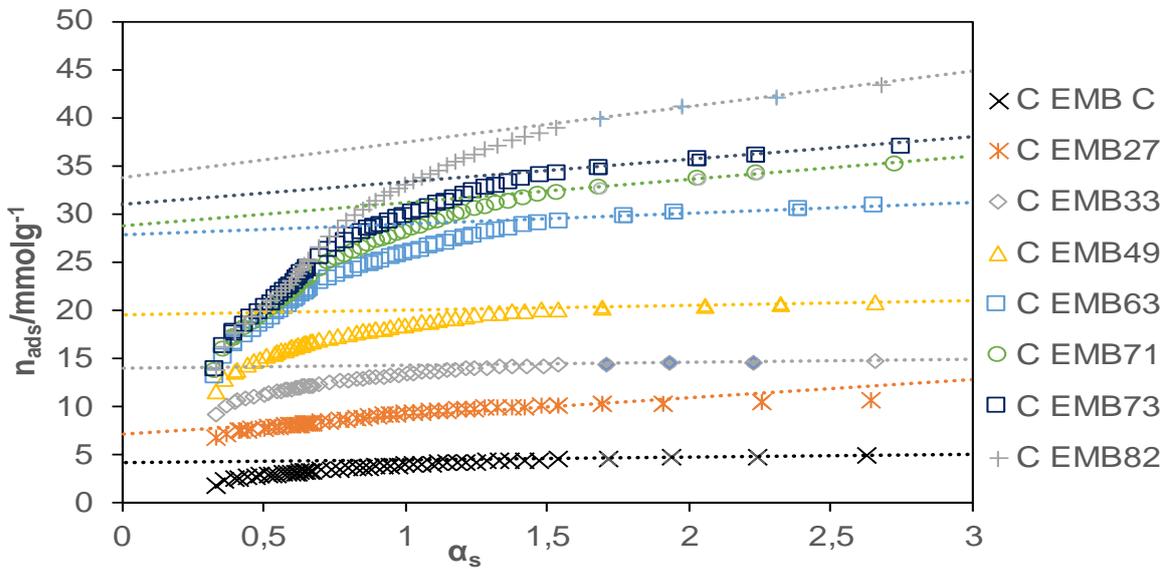


Figura 3.30: Aplicação da equação α_s às isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77 K das amostras produzidas a partir de C EMB.

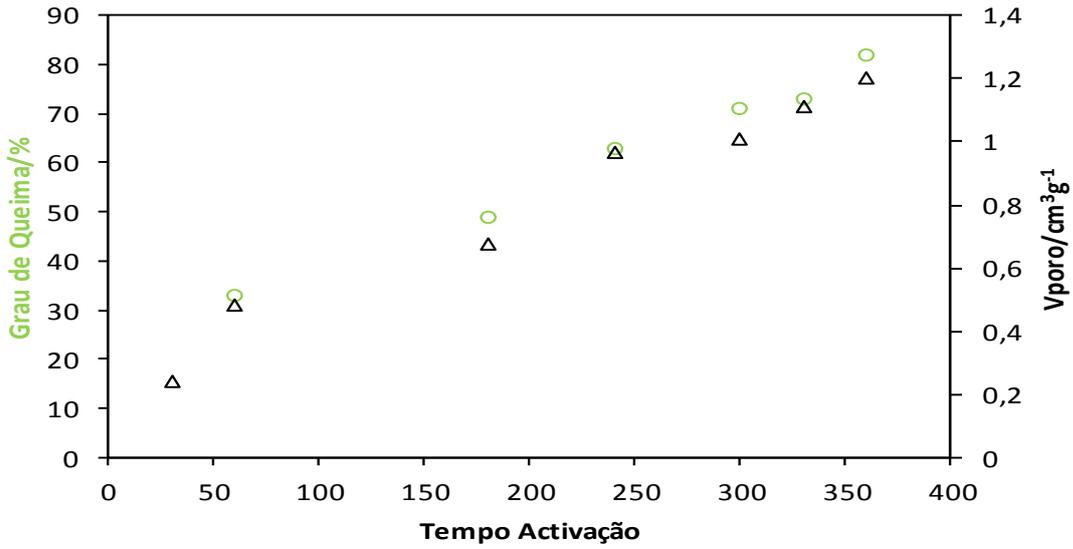


Figura 3.31: Evolução do V_{poroso} em função do tempo de activação.

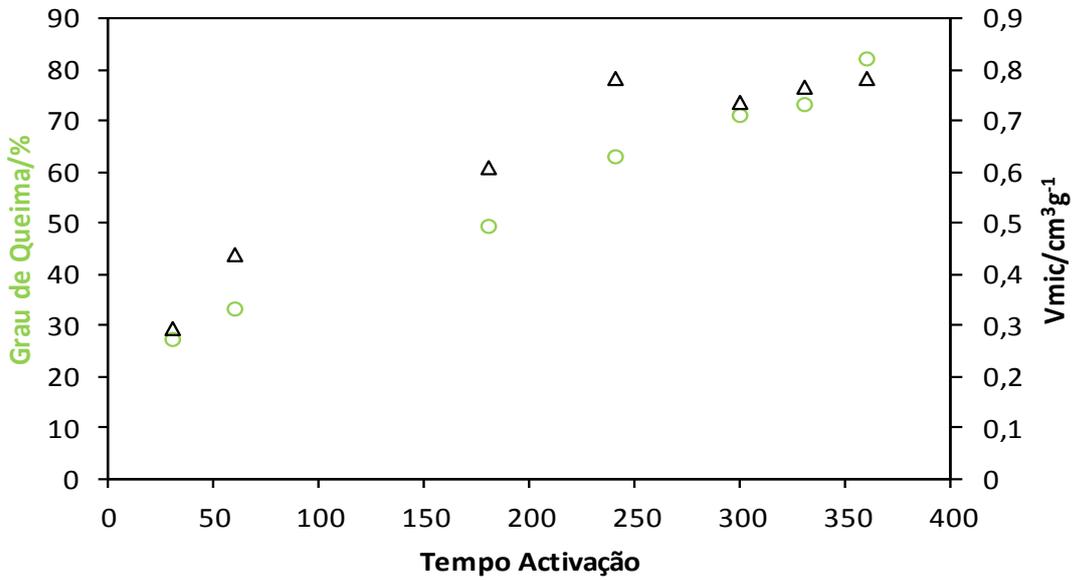


Figura 3.32: Evolução do V_{mic} em função do tempo de activação.

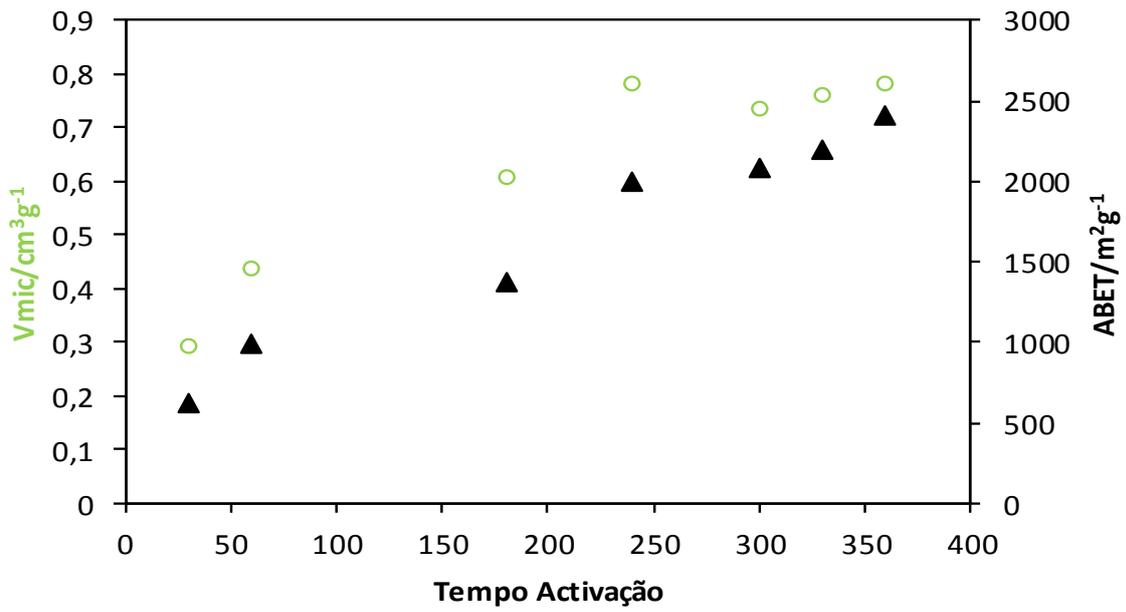


Figura 3.33: Evolução de ABET e V_{mic} em função do tempo de activação.

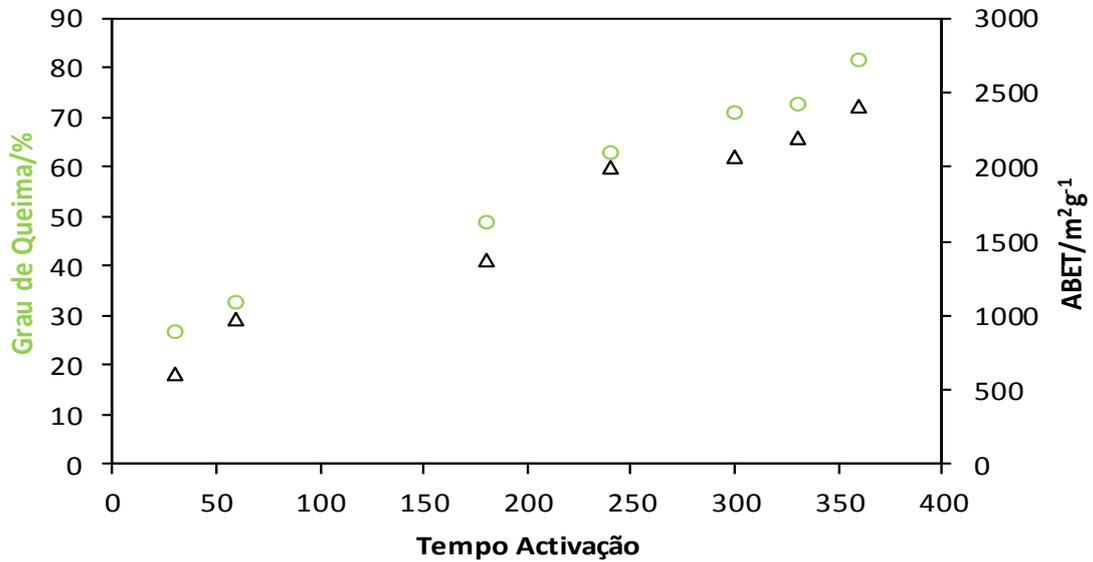


Figura 3.34: Evolução de ABET e grau de queima em função do tempo de activação.

Amostras preparadas a partir de Semente de Embondeiro

Neste conjunto de amostras, obtidas a partir da semente de Embondeiro por activação física a uma temperatura máxima de 900°C, a adsorção de nitrogénio a 77K mostra também isotérmicas de tipo I, de acordo com a classificação da IUPAC [20, 110, 155]

Na figura 3.35 a apresentam-se as isotérmicas dos CAs com diferente G.Q., com valores entre 14 e 68% e o respectivo carbonizado. Nota-se que a quantidade de nitrogénio adsorvida é sensível ao G.Q., sendo que para as amostras com menor G.Q. o patamar é atingido a pressões relativas aproximada de 0.05 enquanto que para G.Q. superiores o patamar terá início a pressões relativas superiores, em torno de 0.3. O que significa que à medida que se aumenta o G.Q. os poros sofrem um alargamento e à criação de nova porosidade, o que conduz ao aumento do volume poroso. Pode-se então dizer que neste caso, nas amostras menos activadas a estrutura porosa não está suficientemente desenvolvida, resultando num menor alargamento dos poros ou mesmo de uma certa obstrução da porosidade. Estas indicações podem ser comprovadas nas representações DR e α_s onde os volumes porosos determinados pelo método α_s encontra-se no intervalo de 0.152 – 1.099 cm³g⁻¹, enquanto que com o método DR estão situados no intervalo de 0.132 – 0.863 cm³g⁻¹, variando com o aumento do G.Q. Verifica-se que o carbonizado mostra valores inferiores de volume poroso, tanto os estimados pelo método α_s como pelo DR. figuras 3.36 a 3.37.

A inclinação do patamar das isotérmicas desta série é menos acentuada quando comparado com os restantes carvões preparados a partir dos outros precursores de Embondeiro. Tal tem como reflexo uma menor área externa superficial, que neste caso apresenta valores entre 18 e 48 m²g⁻¹. Também podemos verificar na representação do α_s a diminuição da zona linear quando se progride na série.

No caso do DR para o carbonizado e amostras com baixo grau de activação a zona linear é também mais estreita.

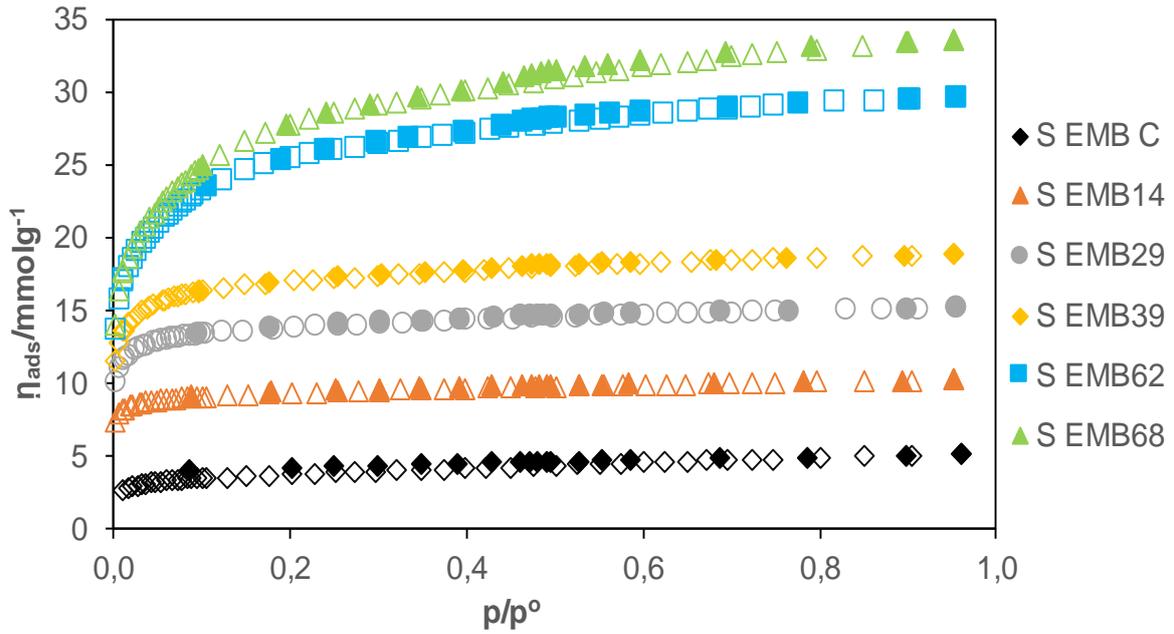


Figura 3.35: Isotérmicas de adsorção/desadsorção de nitrogénio a 77K, de carvões activados fisicamente de precursores de Semente de Embonideiro (S EMB) 900°C

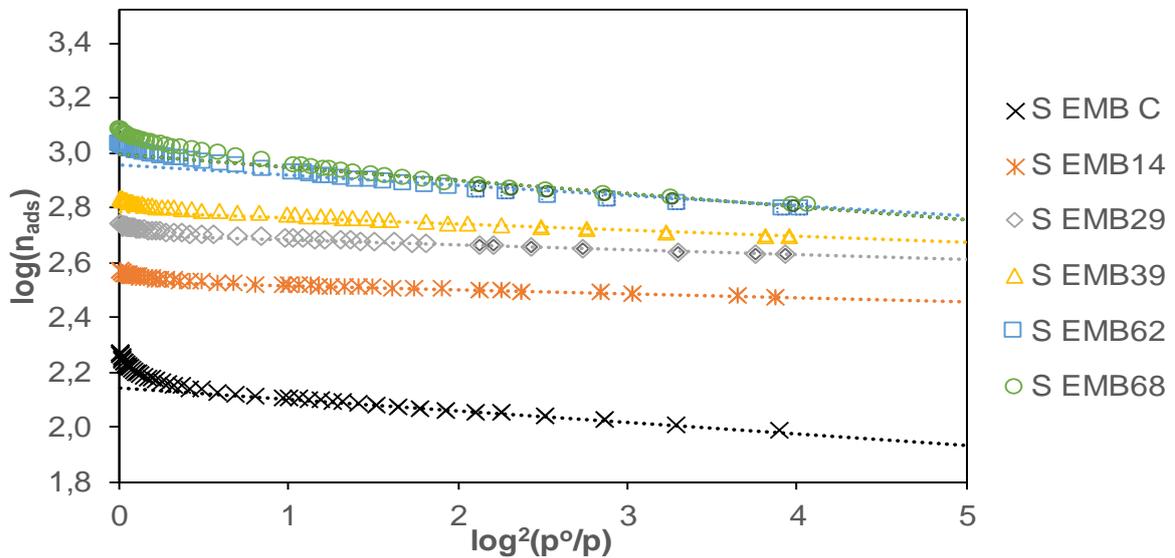


Figura 3.36: Aplicação da equação DR as isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77K das amostras produzidas a partir de S EMB.

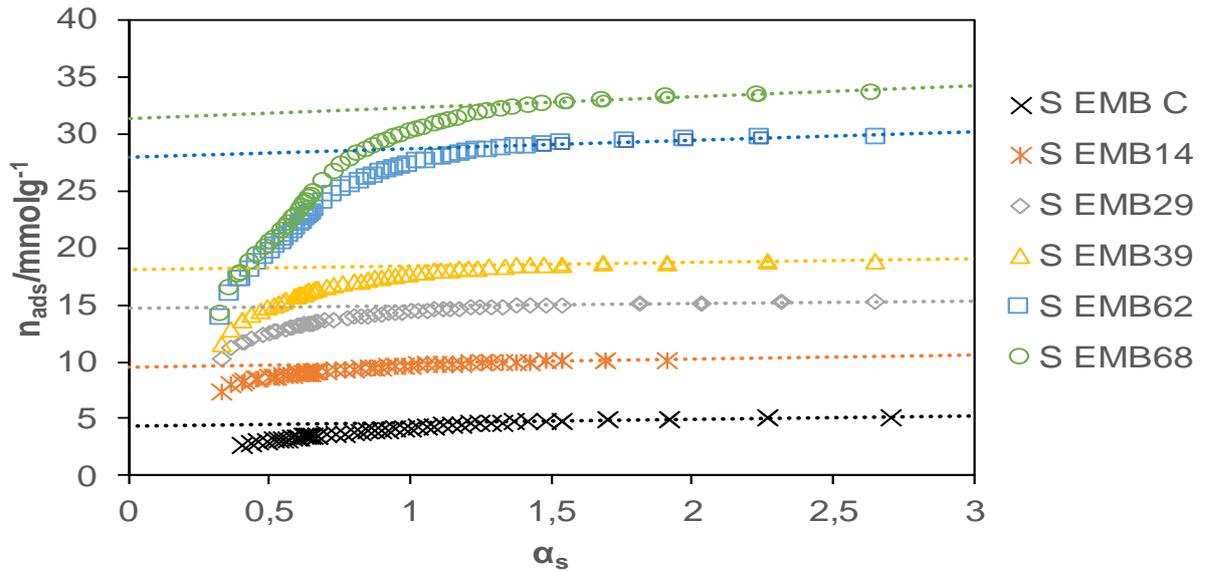


Figura 3.37: Aplicação da equação α_s as isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77K das amostras produzidas a partir de S EMB.

Nas figuras seguintes apresentam-se diferentes correlações entre os vários parâmetros estruturais e o tempo de activação e o G.Q. nesta série de amostras figuras 3.38 a 3.41.

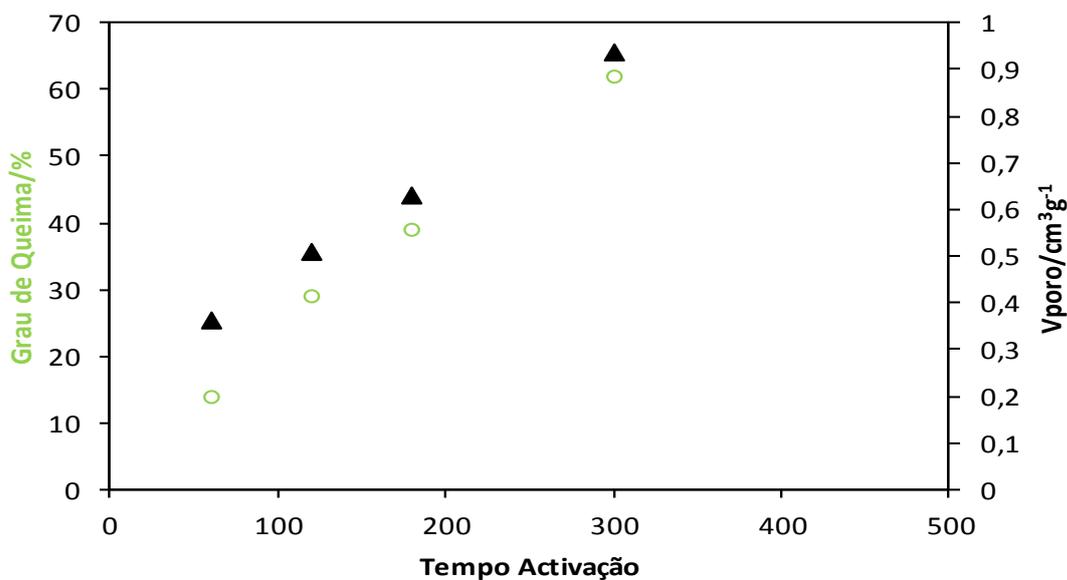


Figura 3.38: Evolução do V_{poroso} em função do tempo de activação

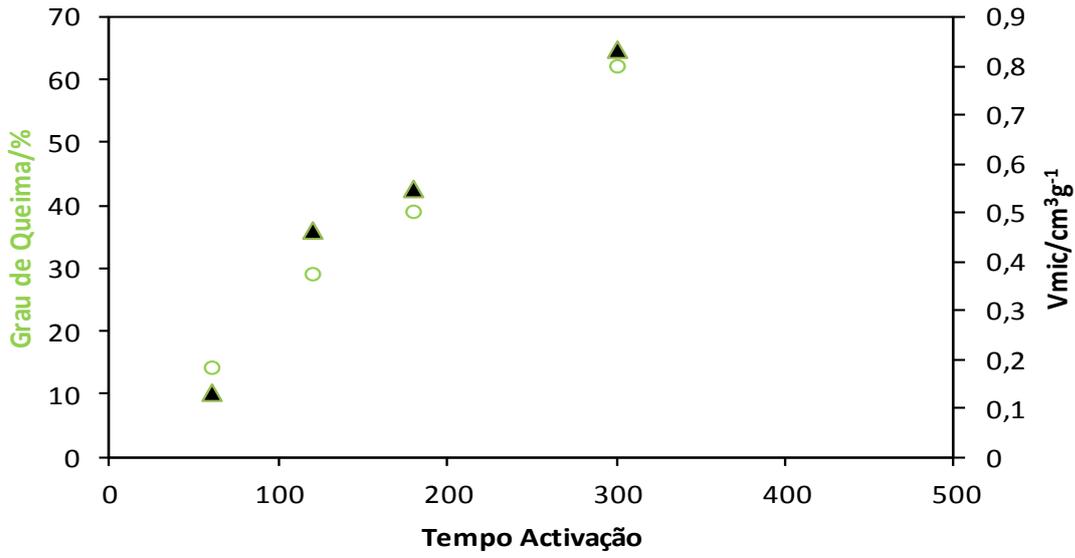


Figura 3.39: Evolução do V_{mic} em função do tempo de activação.

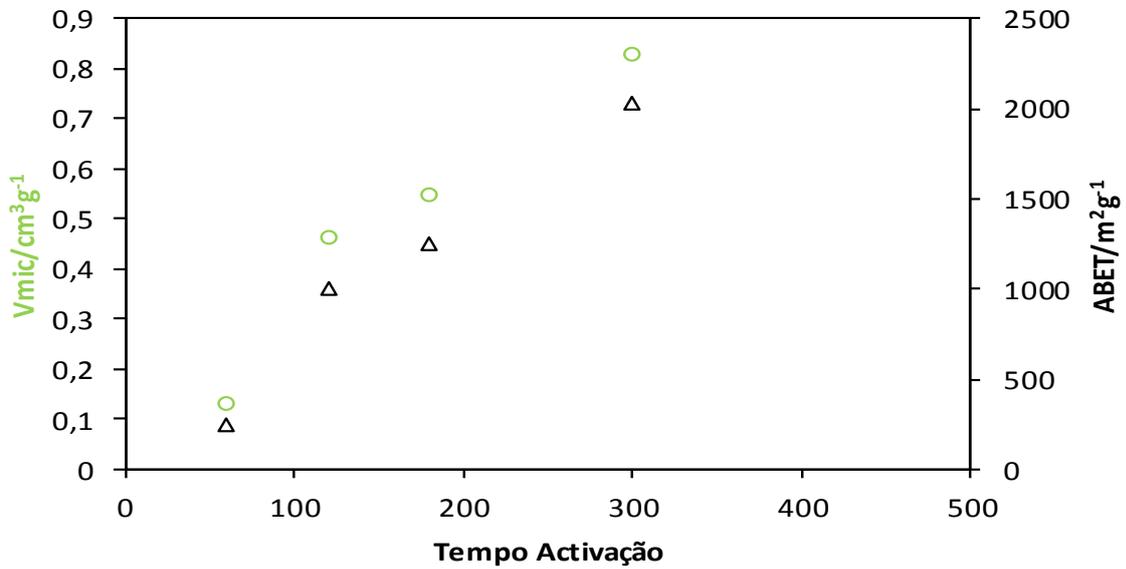


Figura 3.40: Evolução de ABET e V_{mic} em função do tempo de activação.

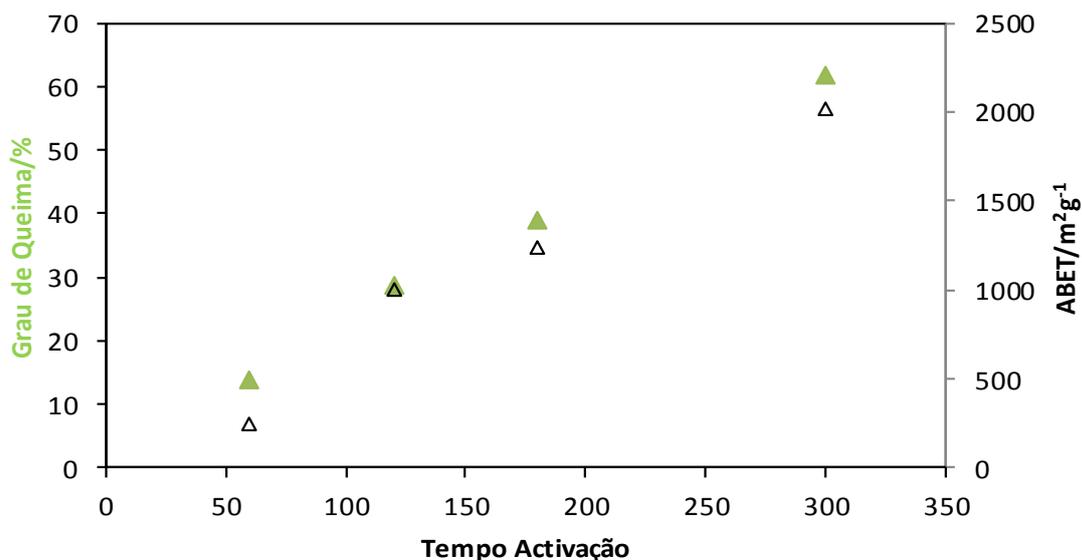


Figura 3.41: Evolução de ABET e grau de queima em função do tempo de activação.

As isotérmicas de nitrogénio a 77K foram analisadas através do método α_s usando como isotérmica de referência os dados publicados por Carrott e colaboradores [156]. Os resultados são apresentados na tabela 3.19 e nas figuras citadas ao longo do texto onde se encontram as representações gráficas dos métodos α_s e DR respectivamente.

Amostras preparadas a partir de Madeira de Njiliti

Verificamos que a adsorção de nitrogénio a 77K nas amostras preparadas de madeira Njiliti por activação com dióxido de carbono, a uma temperatura máxima de 800°C, assim como, para o respectivo carbonizado, mostra isotérmicas do tipo I, de acordo com a classificação da IUPAC [20, 110, 155].

Na figura 3.42 comparam-se as isotérmicas de nitrogénio obtidas com os CAs com um G.Q a variar entre 14 e 73%. Observam-se as menores quantidades adsorvidas, de entre os materiais preparados, embora a mesma aumente com o incremento do G.Q., pelo menos até ao valor de 60% de G.Q. A partir deste valor e na gama de G.Q. estudados parece existir um limite ao desenvolvimento da estrutura porosa, observando-se que o aumento do G.Q. em mais cerca de 15%, não teve impacto positivo no volume poroso.

Os ajustes α_s e DR às isotérmicas desta série surgem nas figuras 3.43 – 3-44. Os volumes porosos determinados pelo método α_s encontra-se no intervalo de 0.197 – 0.361 cm^3g^{-1} , enquanto que com o método DR estão situados no intervalo 0.158 – 0.322 cm^3g^{-1} variando com o aumento do G.Q. Verifica-se que o carbonizado apresentam menor valor de α_s e DR. Nesta série de amostras a área superficial externa é muito reduzida, com valores praticamente constantes em toda a gama de amostras, com valores médios de 30 m^2g^{-1} , outros parâmetros como apoiando-se na figuras 3.45 a 3.48.

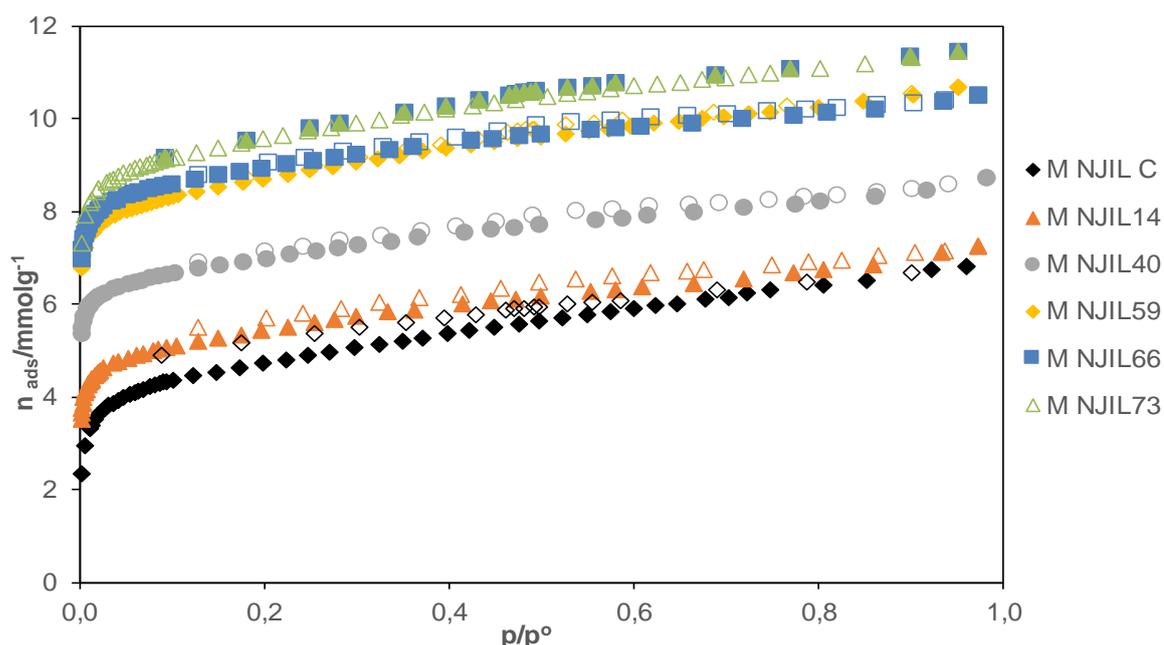


Figura 3.42: Isotérmicas de adsorção/desadsorção de nitrogénio a 77K, de carvões activados fisicamente de precusores de Madeira de Njiliti (M NJIL) 800°C.

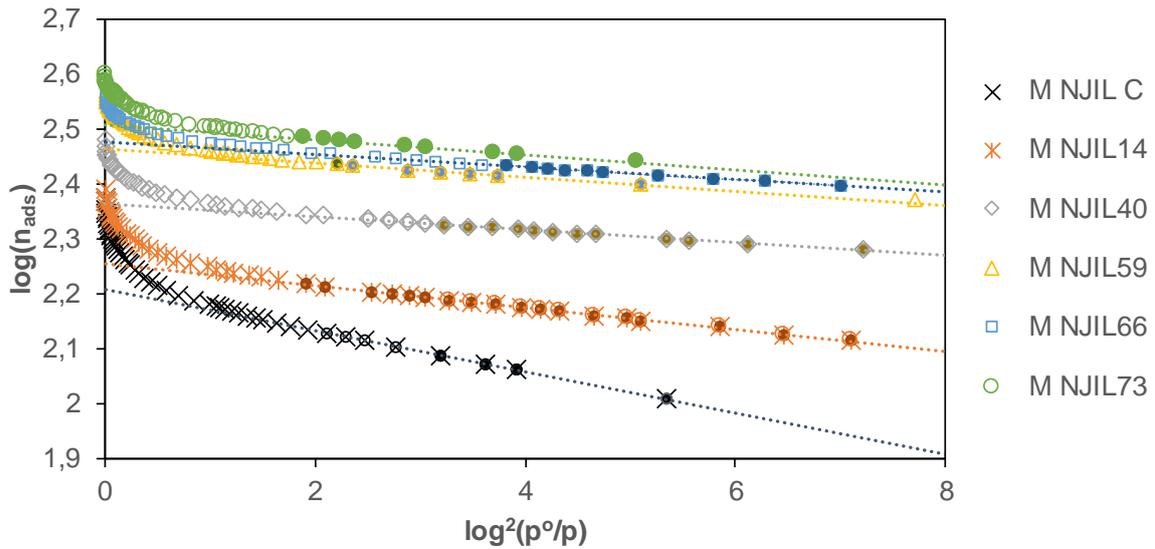


Figura 3.43: Aplicação da equação DR as isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77K das amostras produzidas a partir de M NJIL.

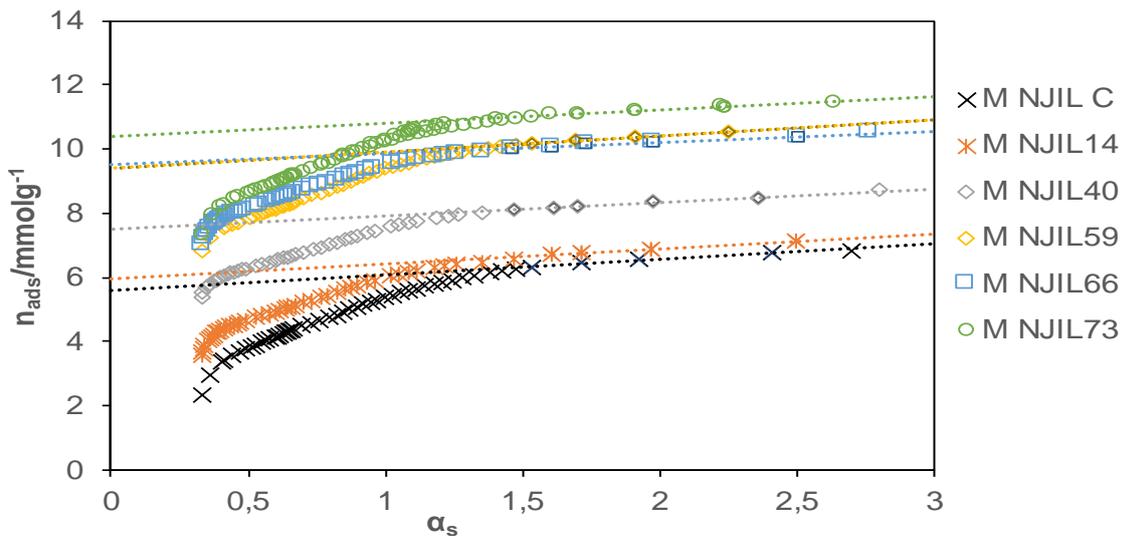


Figura 3.44: Aplicação da equação α_s as isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77K das amostras produzidas a partir de M NJIL.

Para melhor compreender esta série de amostras optou-se por correlacionar alguns parâmetros estruturais com variáveis como a taxa de aquecimento, temperatura de activação, tempo de activação e tamanho do precursor, e consequentemente o grau de queima e o rendimento, serão alvo de atenção nas figuras 3.45 a 3.48.

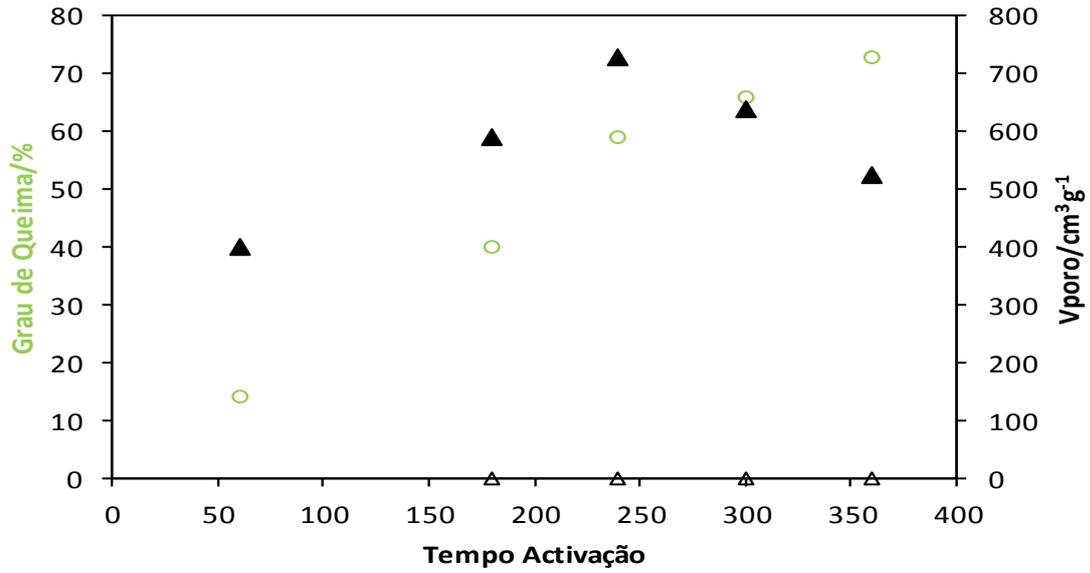


Figura 3.45: Evolução do V_{poroso} em função do tempo de activação.

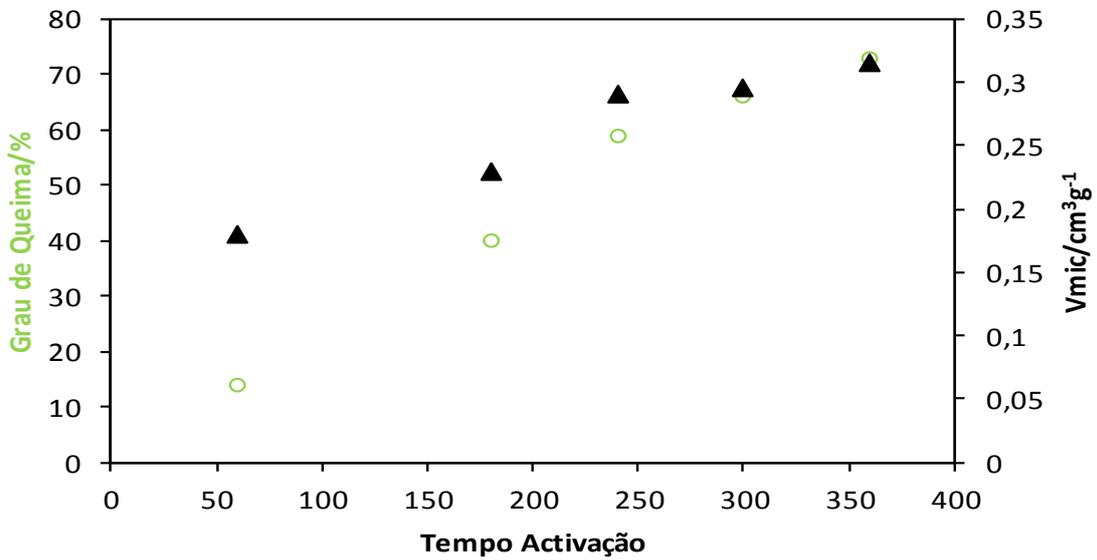


Figura 3.46: Evolução do V_{mic} em função do tempo de activação.

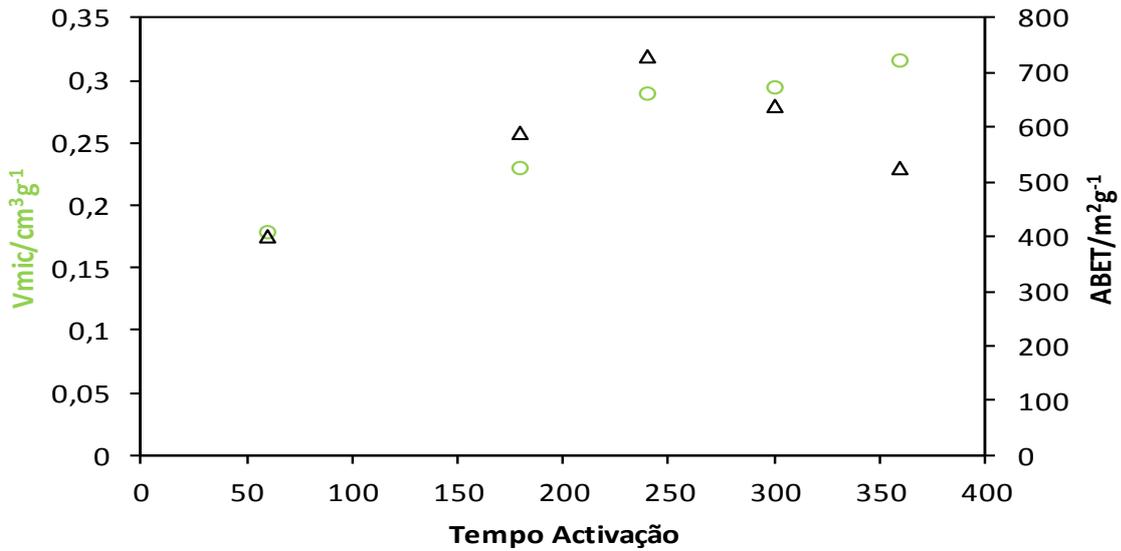


Figura 3.47: Evolução de ABET e V_{mic} em função do tempo de activação.

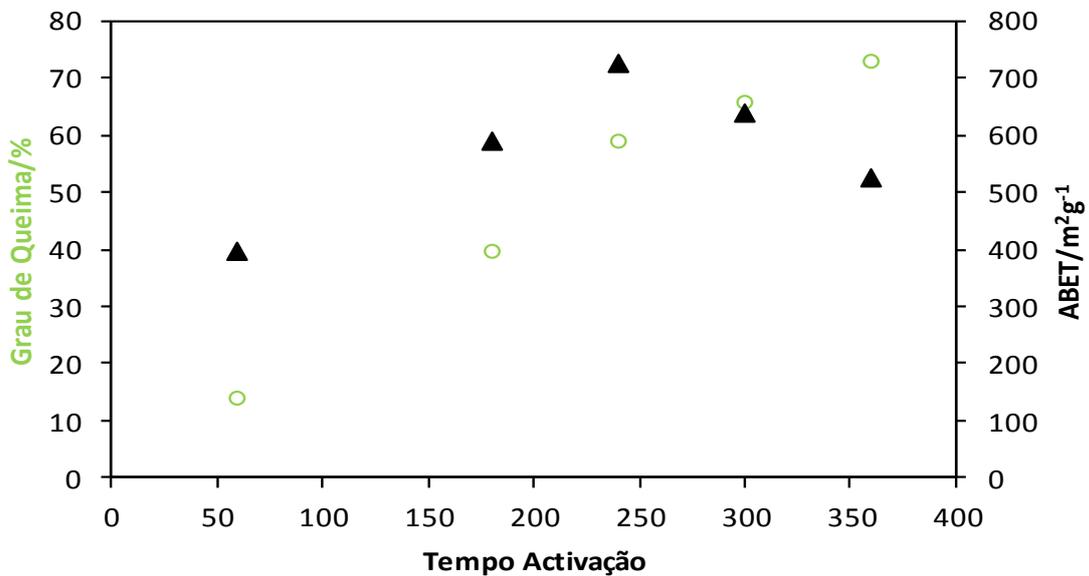


Figura 3.48: Evolução de ABET e grau de queima em função do tempo de activação.

Amostras preparadas a partir de madeira de Tchitioli

Verificamos que adsorção de nitrogénio a 77K nas amostras preparadas a partir da madeira de Tchitioli por activação com dióxido de carbono, a uma temperatura de 800°C, e o respectivo carbonizado, apresentam isotérmicas do tipo I, de acordo com a classificação da IUPAC [20, 110, 155].

Na figura 3. 49 apresentam-se as isotérmicas de nitrogénio obtidas com os CAs numa extensa gama de G.Q., entre 4 e 85%. Nota-se que a quantidade de nitrogénio

adsorvida aumenta com o incremento do G.Q. numa primeira fase, enquanto que num segundo momento, para valores de G.Q. muito elevados, superiores 80%, sofre uma redução drástica. Este fenómeno de destruição de porosidade já foi relatado por outros autores e resulta de um processo de activação muito prolongado que para certos precursores e em determinadas condições, taxa de aquecimento e temperatura máxima, tem esta consequência.

Todas as isotérmicas apresentam um patamar sensivelmente com a mesma inclinação, o que se traduz em valores de área externa muito próximos, neste caso variando de 30 a 47 m²g⁻¹.

Nas figuras 3.50- 3.51 mostram-se os ajustes α_s e DR realizados às isotérmicas desta série. Os volumes porosos determinados pelo método α_s encontra-se no intervalo de de 0.215 – 0.296 cm³g⁻¹, enquanto que com o método DR estão situados no intervalo de 0.198 – 0.295 cm³g⁻¹ variando com o aumento do G.Q. Verifica-se que o carbonizado apresenta valores por ajuste de α_s e DR, inferiores, embora não tanto como podia ser previsto. Todos estes valores dão indicação que a exploração de outras variáveis, nomeadamente temperatura máxima de activação, deve acontecer.

É notório que algumas isotérmicas, em particular com reduzido grau de activação, apresentam histerese a baixa pressão, indicativo de efeito de peneiro molecular.

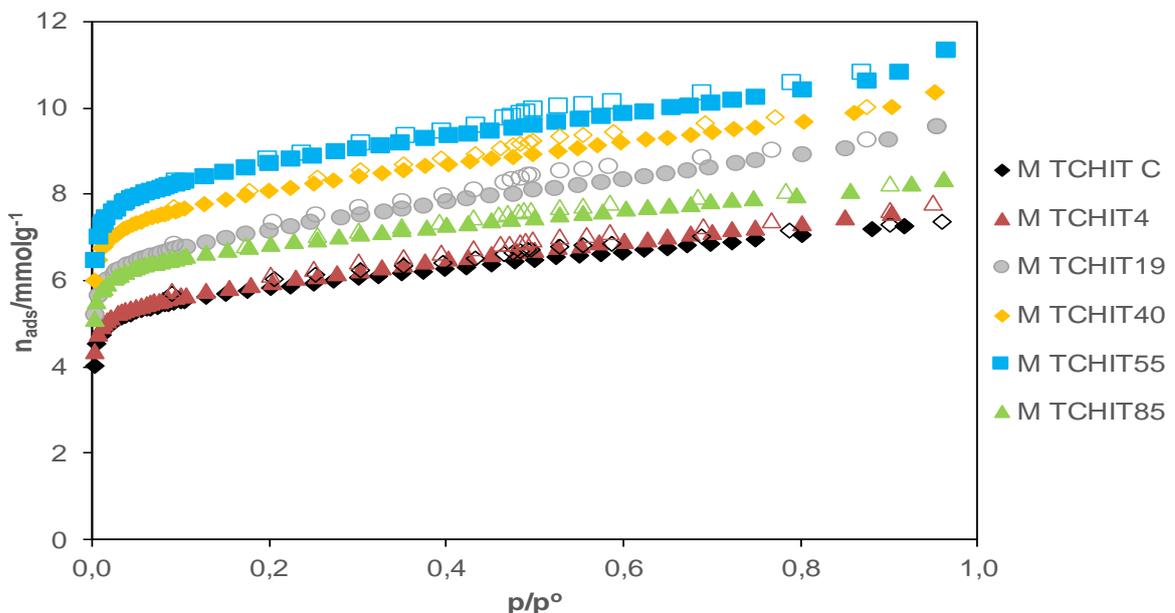


Figura 3.49: Isotérmicas de adsorção/desadsorção de nitrogénio a 77K, de carvões activados fisicamente de precursores de Madeira de Tchitioli (M TCHIT) 800°C.

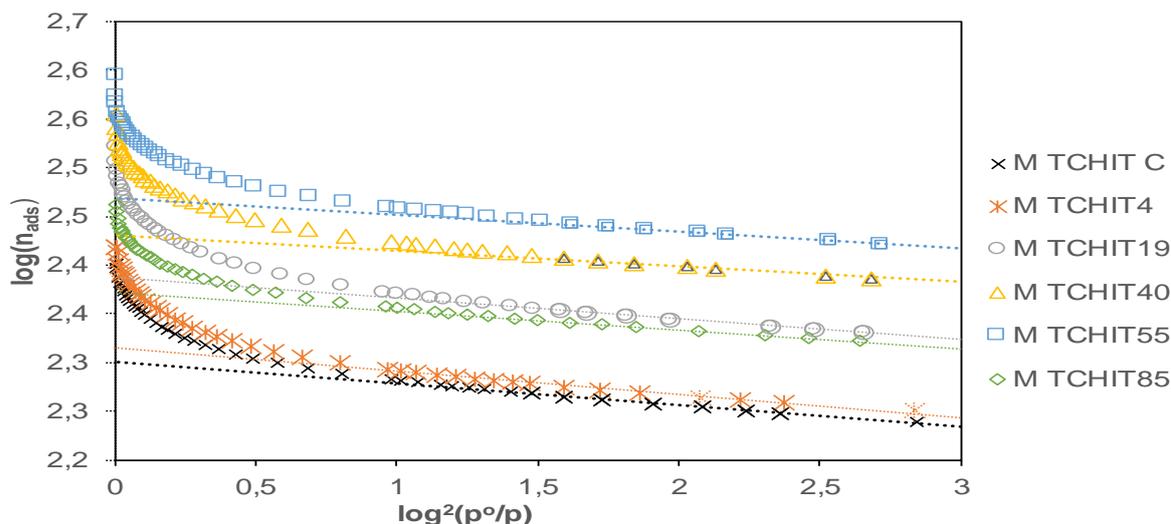


Figura 3.50: Aplicação da equação DR as isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77K das amostras produzidas a partir de M TCHIT.

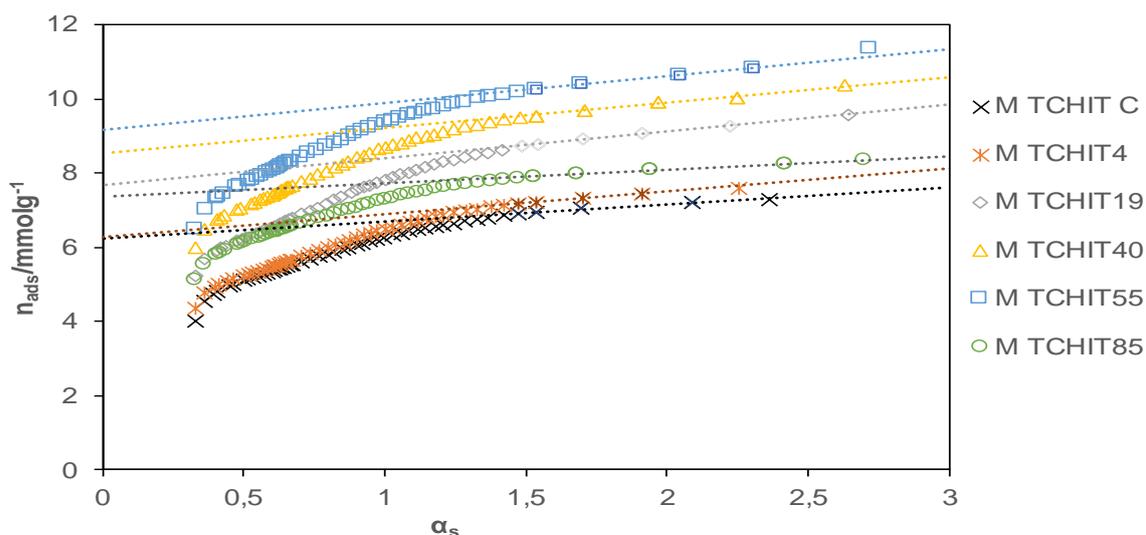


Figura 3.51: Aplicação da equação α_s as isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77 K das amostras produzidas a partir de M TCHIT.

Nas figuras 3.52–3.55, seguintes correlacionam-se alguns dos parâmetros estruturais com as variáveis tempo de activação e G.Q. Os comportamentos são semelhantes aos já apresentados para as amostras anteriores, embora com menor amplitude, resultado de uma menor intensidade do processo de activação.

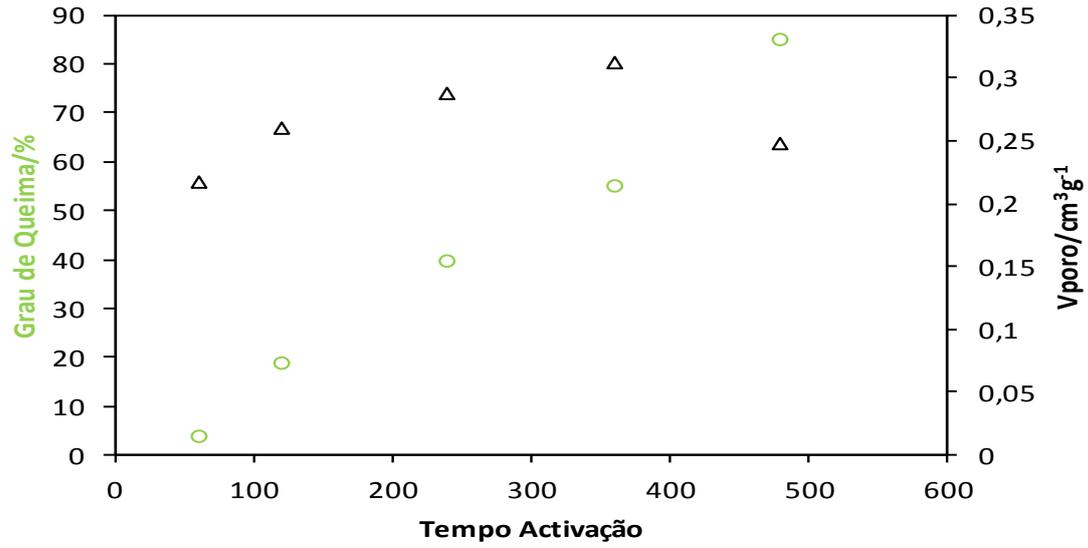


Figura 3.52: Evolução do V_{poroso} em função do tempo de activação.

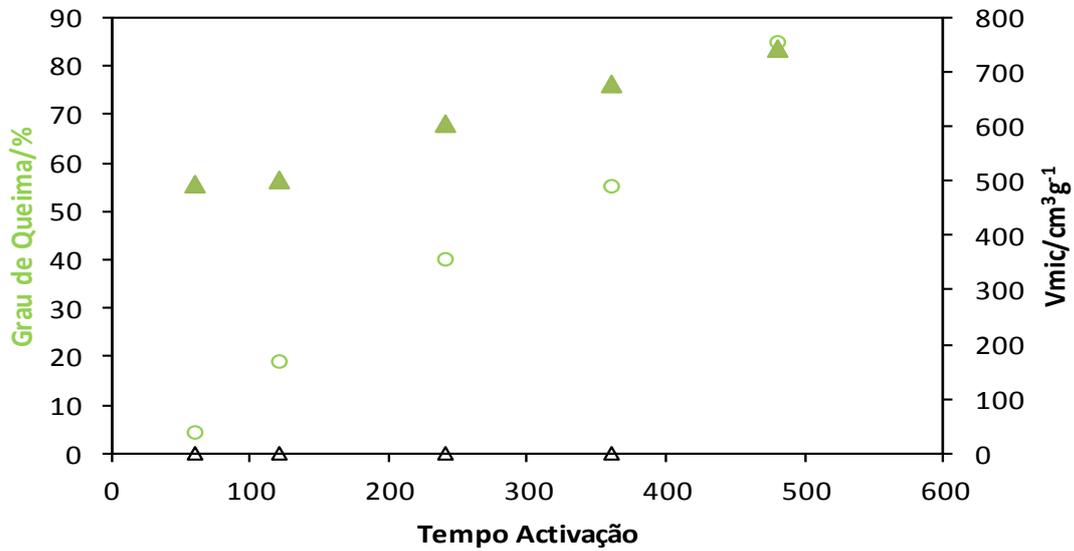


Figura 3.53: Evolução do V_{mic} em função do tempo de activação.

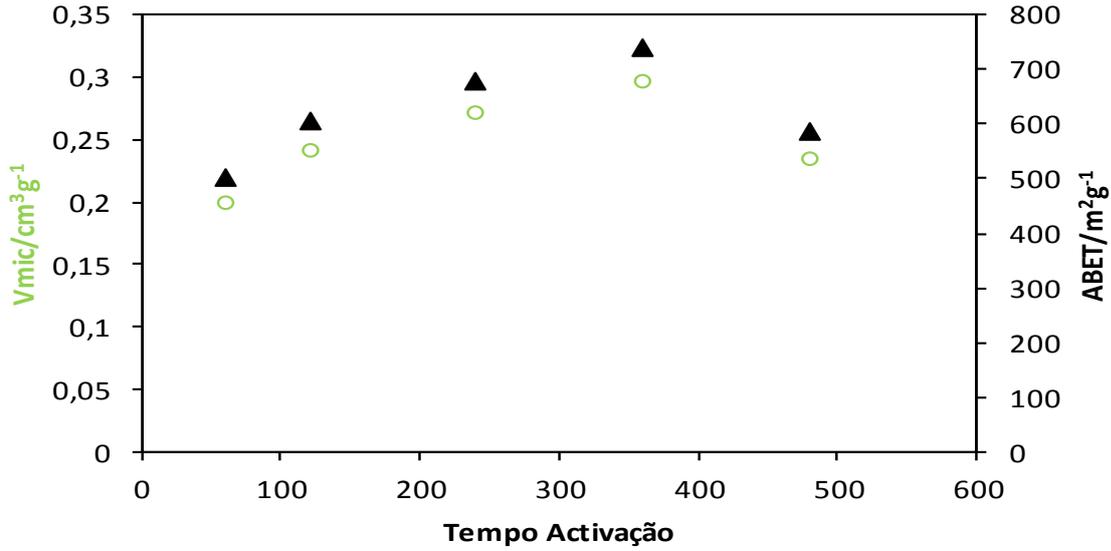


Figura 3.54: Evolução de ABET e V_{mic} em função do tempo de activação.

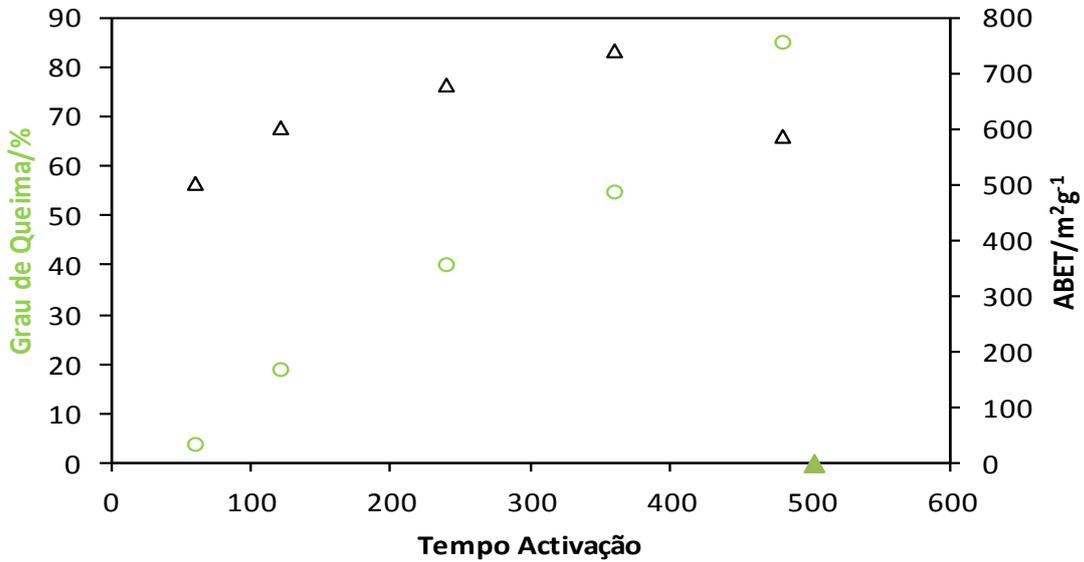


Figura 3.55: Evolução de ABET e grau de queima em função do tempo de activação.

Amostras preparadas a partir de madeira de Nuati

A adsorção de nitrogénio a 77K nas amostras de madeira Nuati activadas fisicamente e no respectivo carbonizado mostra isotérmicas do tipo I, de acordo com a classificação da IUPAC [20, 110, 155] .

Na figura 3. 56 apresentam-se as isotérmicas de nitrogénio nas amostras activadas com G.Q. entre 4 e 85 %. Também neste conjunto de amostras, activadas a uma

temperatura máxima de 800°C surge um desenvolvimento interessante da estrutura porosa. No entanto, ao contrário de alguns casos anteriores, um incremento do tempo de activação, apesar de provocar um incremento do G.Q., não produziu um desenvolvimento estrutural tão intenso quanto seria de esperar. Isso ficou claro, no caso das amostras menos activadas, com isotérmicas muito próximas do carbonizado e também quando para valores bastantes elevados de G.Q. o desenvolvimento estrutural parece ter estabilizado.

O ajuste às isotérmicas realizado com o auxílio dos métodos α_s e DR conduziu às representações que surgem nas figuras 3.57–3.58. Os volumes porosos determinados pelo método α_s encontra-se no intervalo de 0.26 – 0.43 cm³g⁻¹, enquanto que com o método DR estão situados no intervalo de 0.22 – 0.369 cm³g⁻¹ variando com o aumento do G.Q. Os valores obtidos pelo carbonizado estão próximos dos obtidos para as amostras menos activadas. Observando a inclinação reduzida do patamar das isotérmicas, não são de estranhar os valores baixos e próximos para a área superficial externa, variando de 21 a 37 m²g⁻¹.

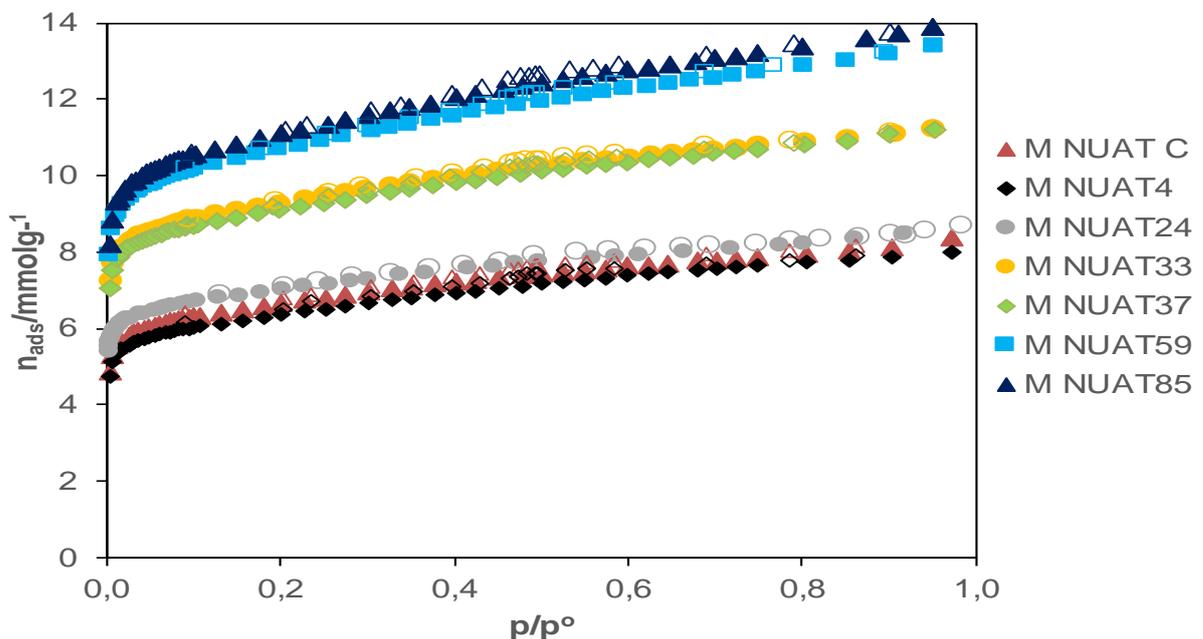


Figura 3.56: Isotérmicas de adsorção/desadsorção de nitrogénio a 77K, de carvões activados fisicamente de Precursores de Madeira de Nuati (M NUAT) 800°C.

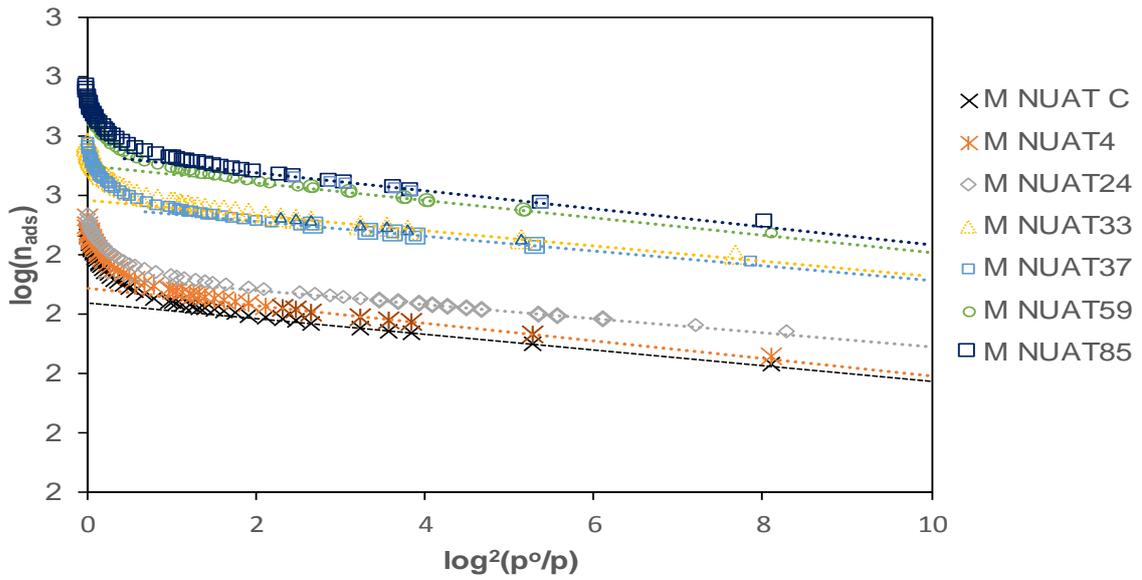


Figura 3.57: Aplicação da equação DR às isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77K das amostras produzidas a partir de M NUAT.

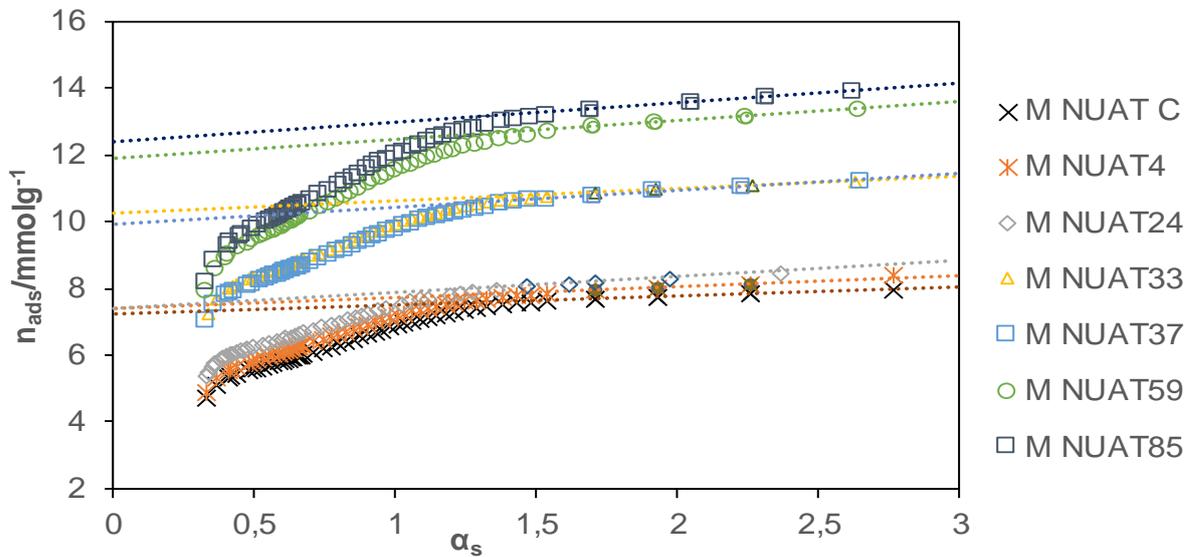


Figura 3.58: Aplicação da equação α_s às isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77K das amostras produzidas a partir de M NUAT.

Nas figuras seguintes faz-se a correlação entre diferentes parâmetros estruturais e variáveis como tempo de activação e G.Q., figuras 3.59 – 3.62 que mais à frente serão explorada.

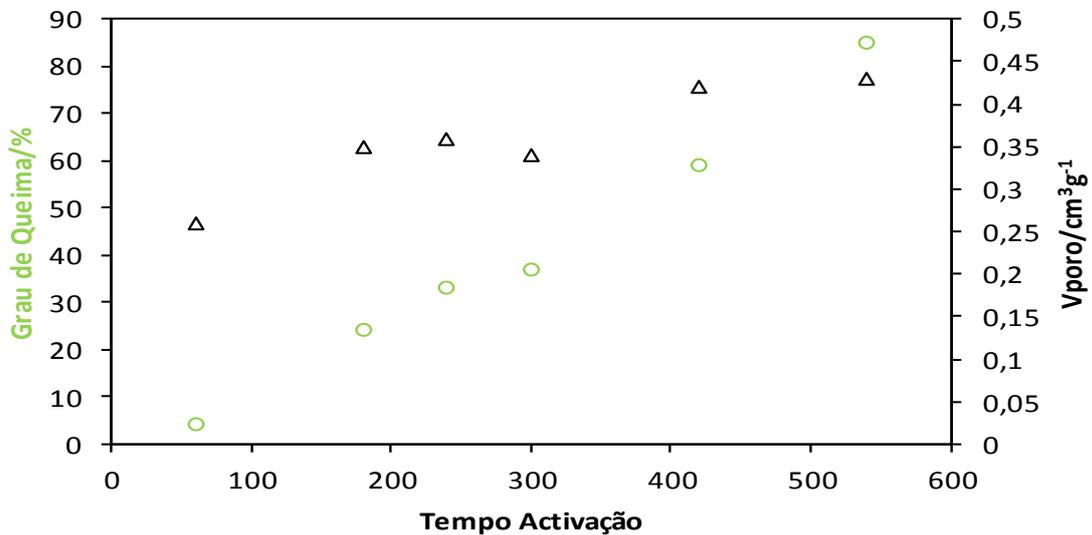


Figura 3.59: Evolução do V_{poroso} em função do tempo de activação.

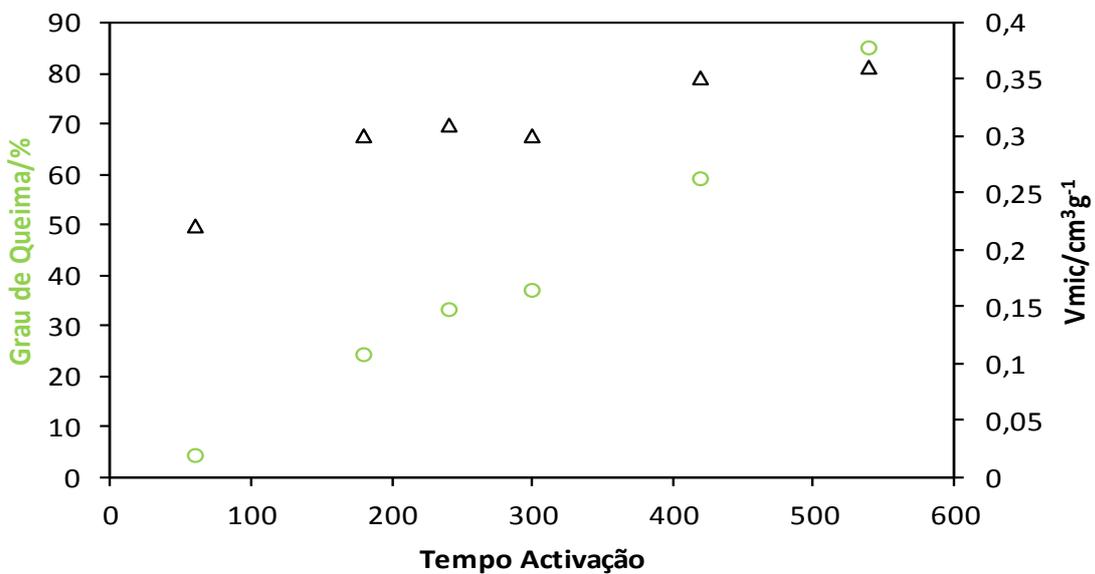


Figura 3.60: Evolução do V_{mic} em função do tempo de activação.

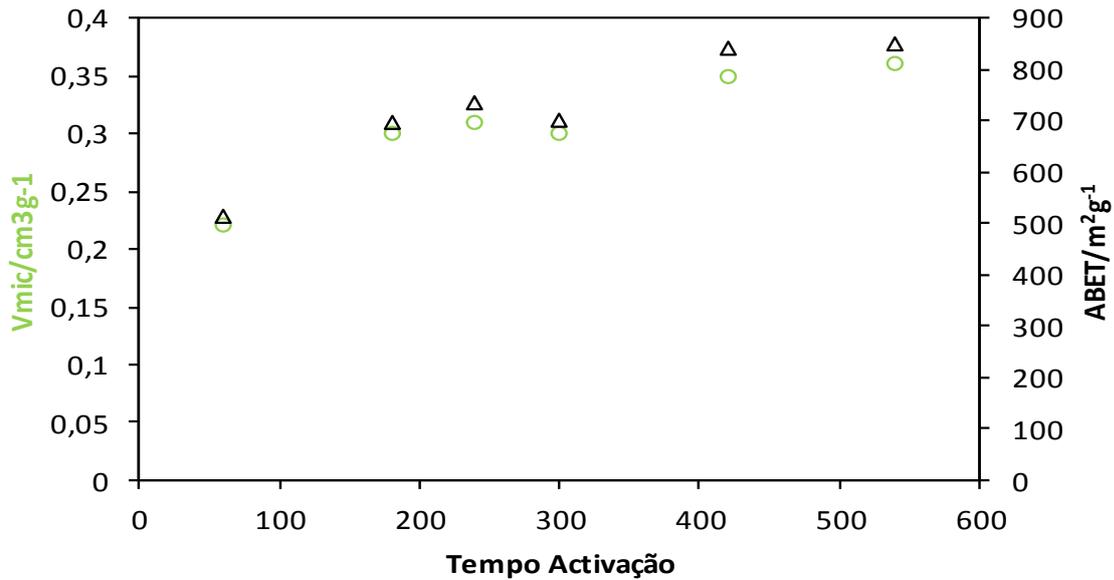


Figura 3.61: Evolução de ABET e V_{mic} em função do tempo de activação.

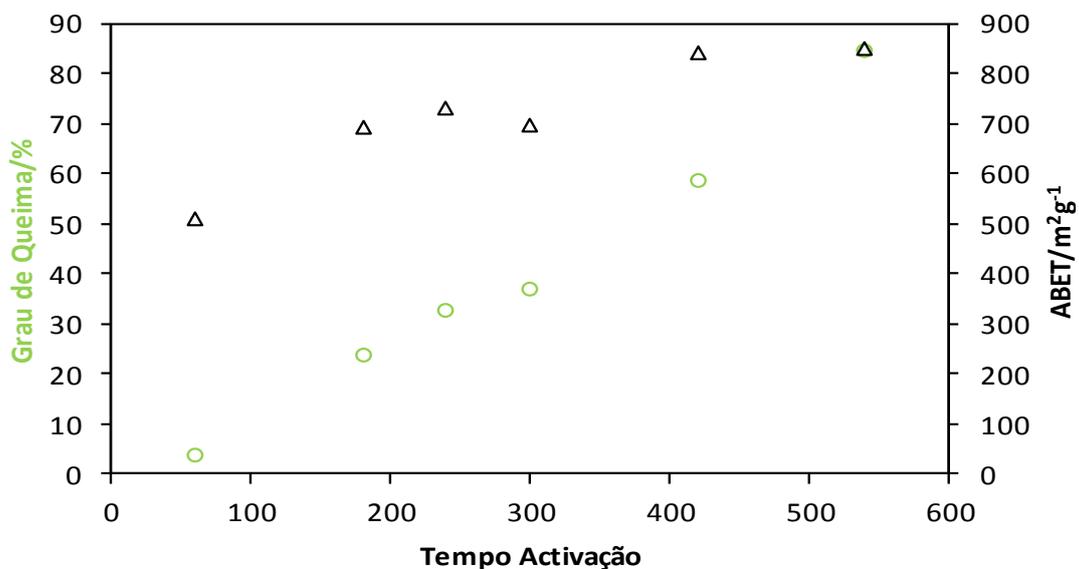


Figura 3.62: Evolução de ABET e grau de queima em função do tempo de activação.

Amostras preparadas a partir de madeira de Hama

Verificamos que adsorção de nitrogénio a 77 K nas amostras preparadas por activação física a 800°C de desperdícios de madeira Hama, assim como o respectivo carbonizado, mostra isotérmicas do tipo I, de acordo com a classificação da IUPAC [20, 110, 155].

Na figura 3. 63 apresentam-se as isotérmicas de nitrogénio obtidas com os CAs com diferente G.Q, entre 12 e 75% e percebe-se que a quantidade de nitrogénio adsorvida é sensível ao processo de activação. No entanto, mais uma vez, não se observa uma variação tão significativa como a ocorrida noutros precursores.

Os ajustes α_s e DR às isotérmicas é verificado nas figura 3. 64 – 3. 65. Os volumes porosos determinados pelo método α_s encontra-se no intervalo de 0.198 a $0.283 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, enquanto que com o método DR estão situados no intervalo de 0.167 a $0.26 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ variando com o aumento do G.Q. Também nesta série de amostras os volumes não sofrem alteração significativa quando o G.Q. das mesmas está no primeiro e no último terço da gama estudada, aproximadamente. O valor mais elevado surge na amostra com G.Q. de 55% e os menores com o carbonizado e as amostras de G.Q. inferior.

É notório que tanto no carbonizado como nas isotérmicas com reduzido grau de activação surge histerese a baixa pressão, indicativo de um potencial efeito de peneiro molecular. Também, se observa uma variação condicente com o aumento da área superficial externa com o aumento do G.Q. variando de 23 a $42 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

Desta maneira foi fundamental conhecer a forma como este precursor respondeu a certas variáveis, tais como, taxa de aquecimento, temperatura de activação e tempo de activação serão alvo de atenção nas páginas seguintes e nas figuras 3.66 a 3.69.

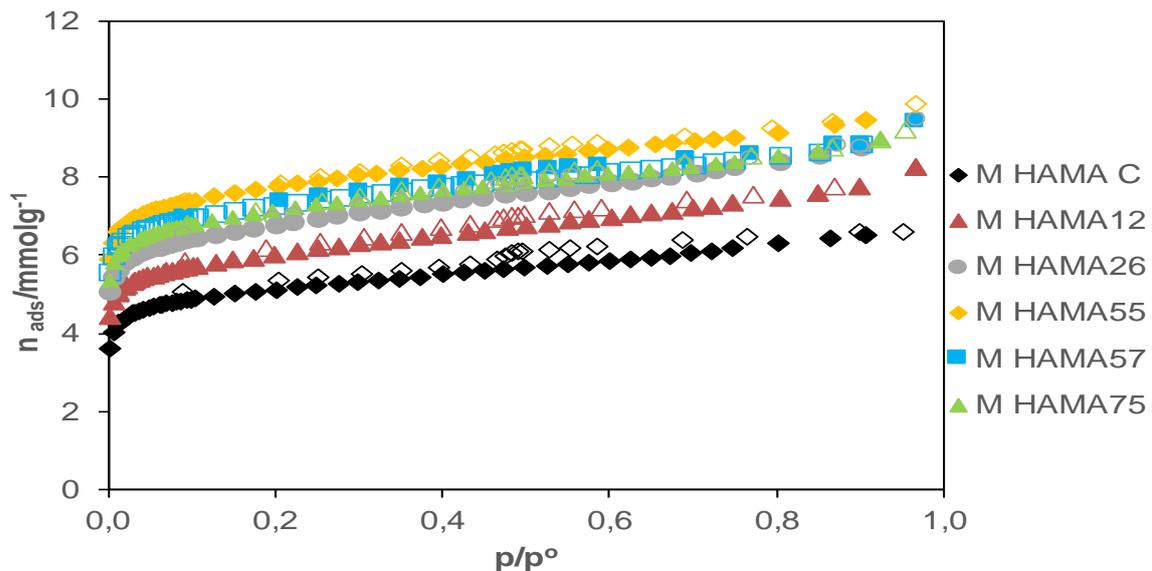


Figura 3.63: Isotérmicas de adsorção/desadsorção de nitrogénio a 77K, de carvões activados fisicamente de precursores de Madeira HAMA (M HAMA) 800°C.

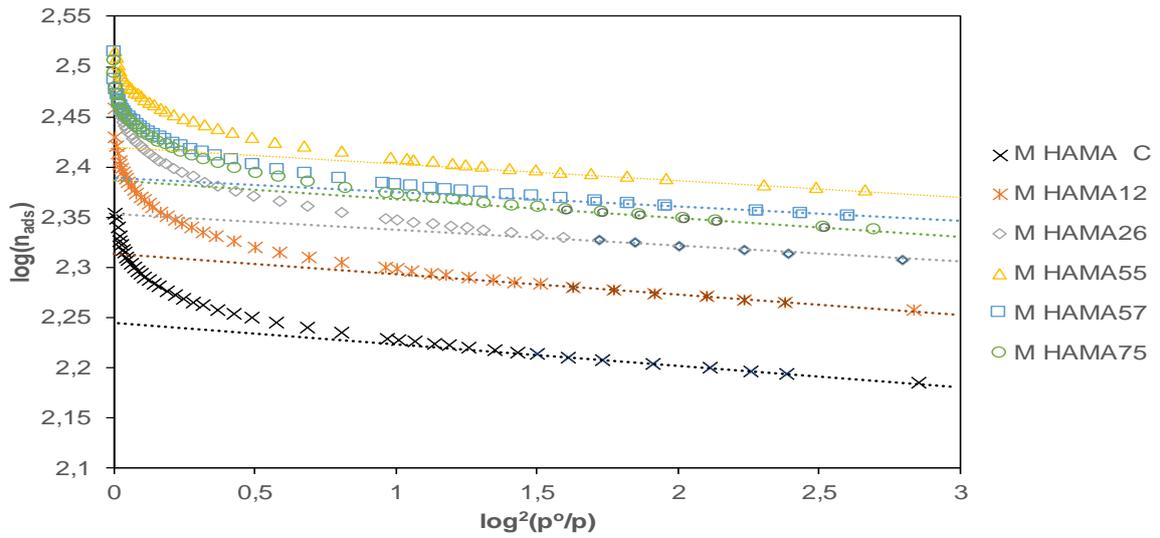


Figura 3.64: Aplicação da equação DR às isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77K das amostras produzidas a partir de M HAMA

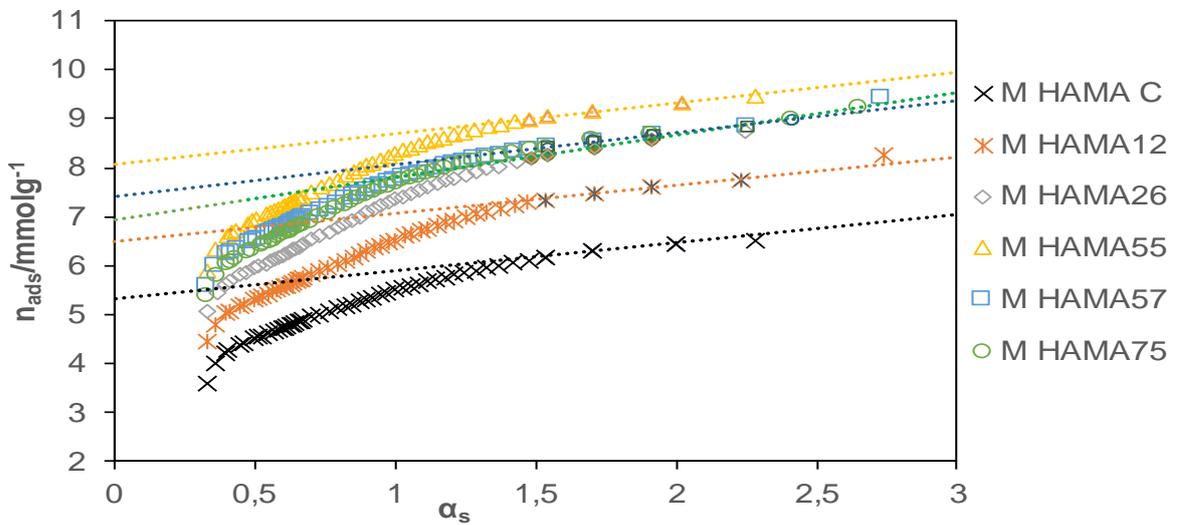


Figura 3.65: Aplicação da equação α_s às isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77K das amostras produzidas a partir de M HAMA.

Nas representações seguintes faz-se a correlação entre diferentes parâmetros estruturais e variáveis como tempo de activação e G.Q, que mais à frente serão exploradas.

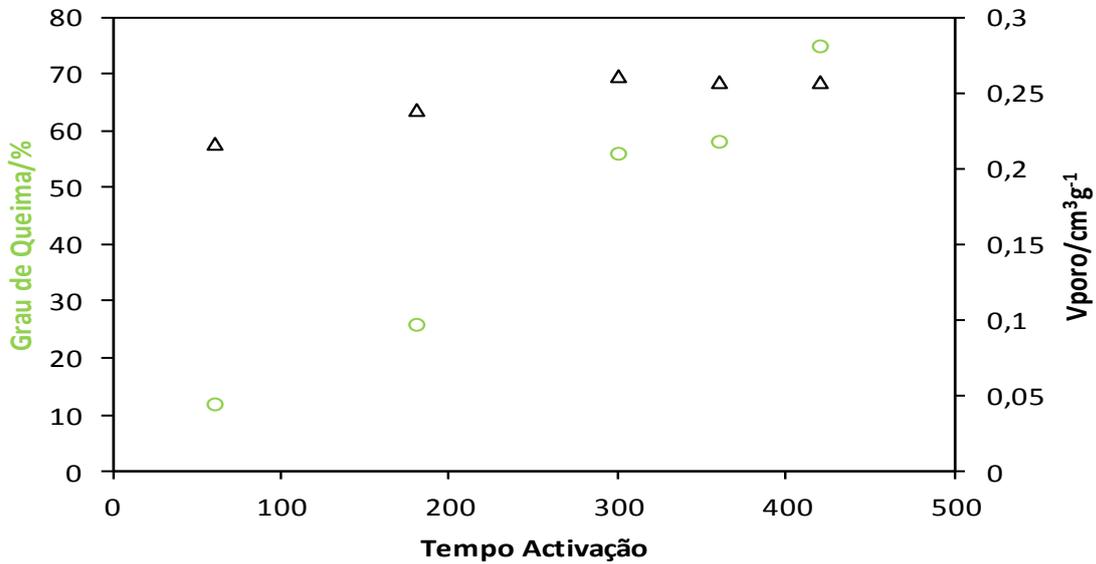


Figura 3.66: Evolução do V_{poroso} em função do tempo de activação.

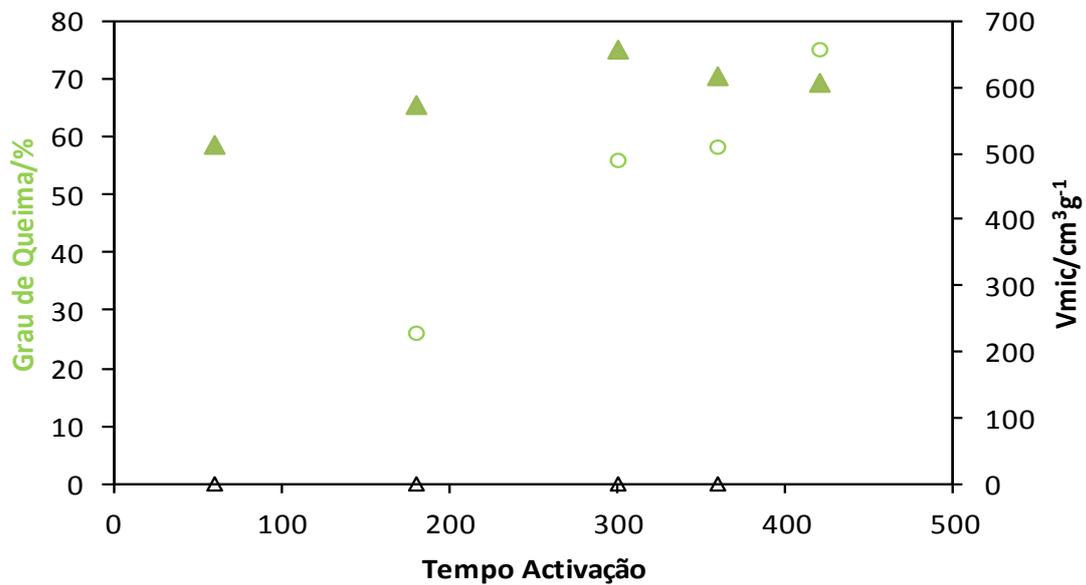


Figura 3.67: Evolução do V_{mic} em função do tempo de activação.

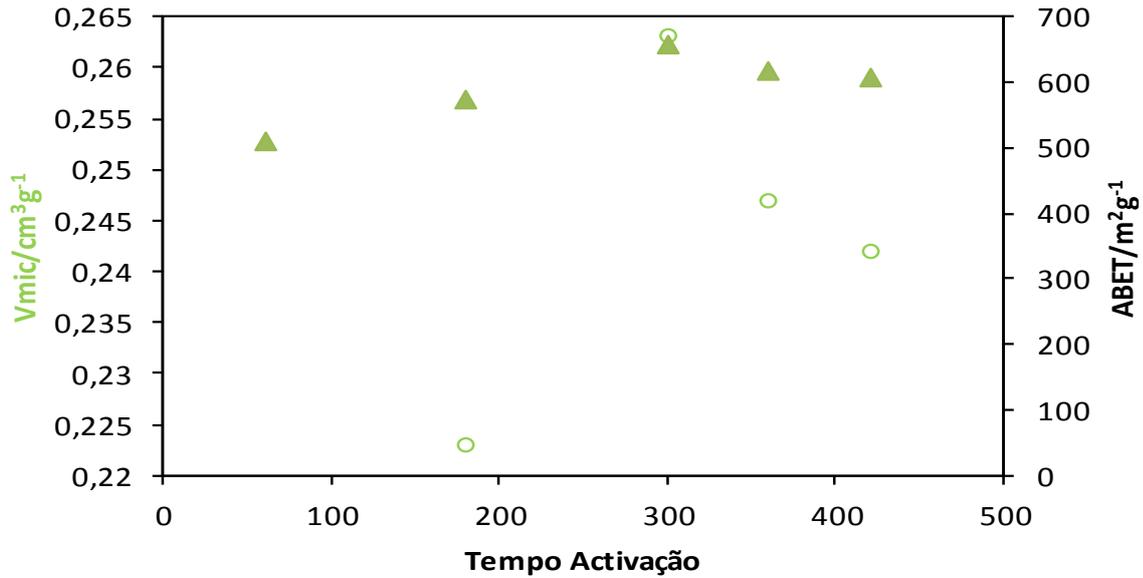


Figura 3.68: Evolução de ABET e V_{mic} em função do tempo de activação.

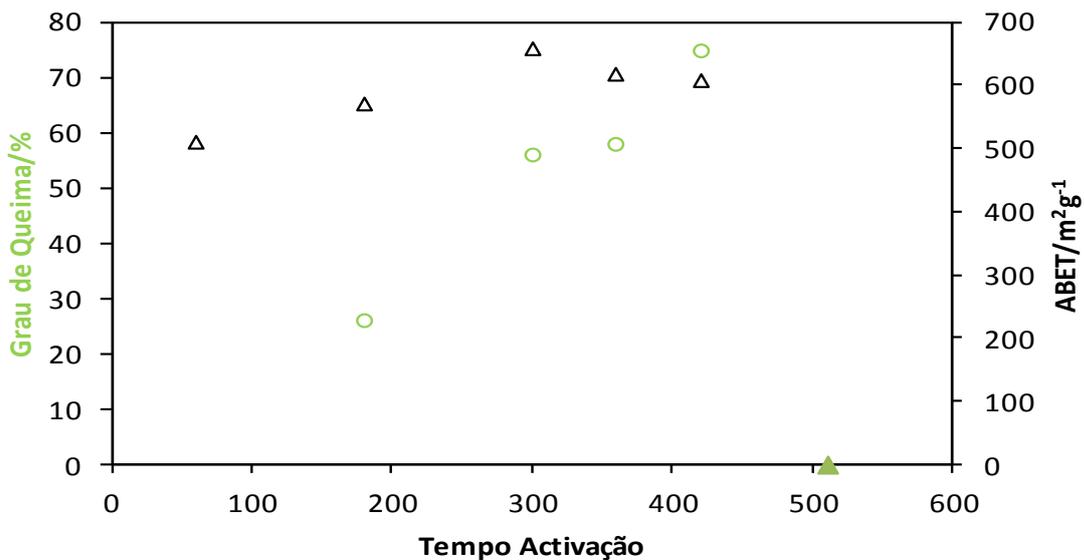


Figura 3.69: Evolução de ABET e grau de queima em função do tempo de activação.

Amostras preparadas a partir de madeira de Candeia

Verificamos que a adsorção de nitrogénio a 77K nas amostras preparadas a partir de madeira de Candeia por activação física com dióxido de carbono, mostra isotérmicas do tipo I, de acordo com a classificação da IUPAC [20, 110, 155].

Na figura 3.70 apresentam-se as isotérmicas de nitrogénio obtidas com os CAs com diferente G.Q., entre 6 e 77% e o respectivo carbonizado. Nota-se que a quantidade de nitrogénio adsorvida é claramente sensível ao G.Q., com valores crescentes até ao segundo terço da gama de G.Q., estabilizando com a amostra M CAND63.

Esta série de amostras activadas na presença de dióxido de carbono a uma temperatura de 800°C, apresenta isotérmicas do tipo I, com alguma histerese.

A aplicação dos modelos α_s e DR às isotérmicas desta série é mostrado nas figuras 3.71 – 3.72. Os volumes porosos determinados pelo método α_s encontra-se no intervalo de 0.201 e 0.432 cm^3g^{-1} , enquanto que com o método DR estão situados no intervalo de 0.17 e 0.401 cm^3g^{-1} variando com o aumento do G.Q. Também nesta série o valor apresentado pelo carbonizado é reduzido, embora com algum potencial de efeito de peneiro molecular, em resultado de alguma histerese a baixa pressão.

Nesta série de isotérmicas fica também clara a reduzida área externa, com valores na gama 12 a 27 m^2g^{-1} .

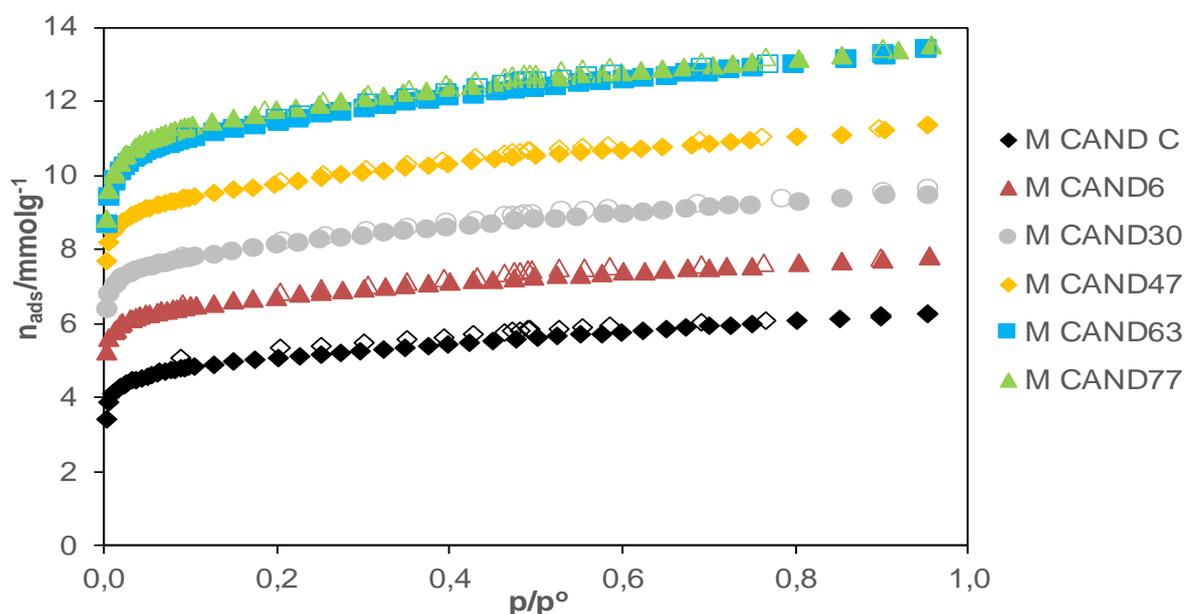


Figura 3.70: Isotérmicas de adsorção/desadsorção de nitrogénio a 77K, de carvões activados fisicamente de precursores de Madeira de Candeia (M CAND).

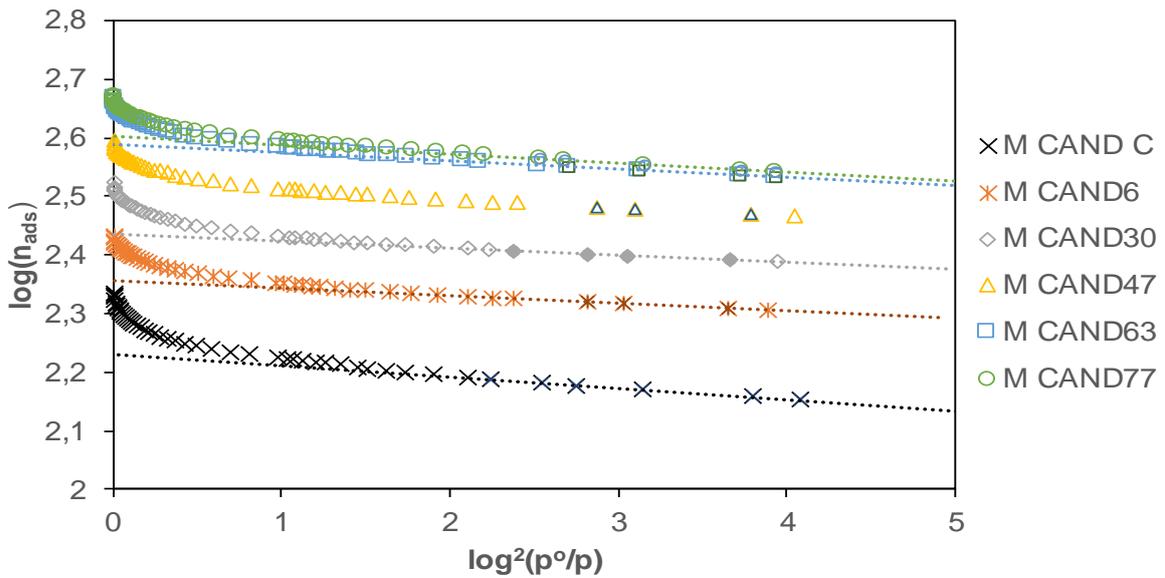


Figura 3.71: Aplicação da equação DR às isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77K das amostras produzidas a partir de M CAND.

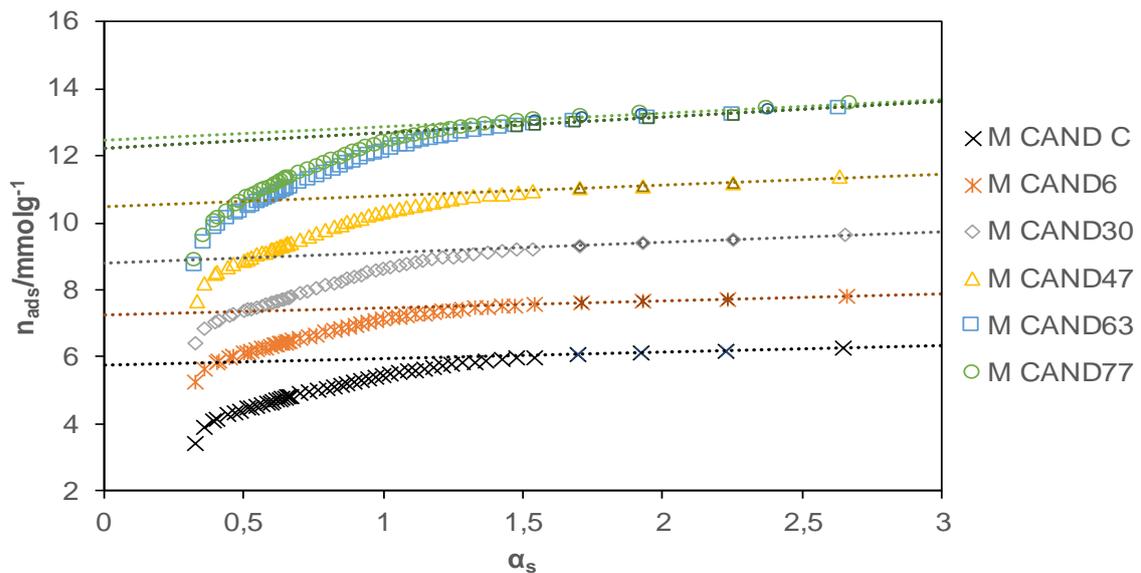


Figura 3.72: Aplicação da equação α_s às isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77K das amostras produzidas a partir de M CAND.

Nas figuras 3.73 – 3.76, fez-se a correlação entre diferentes parâmetros estruturais e variáveis como tempo de activação e G.Q., que mais à frente serão exploradas.

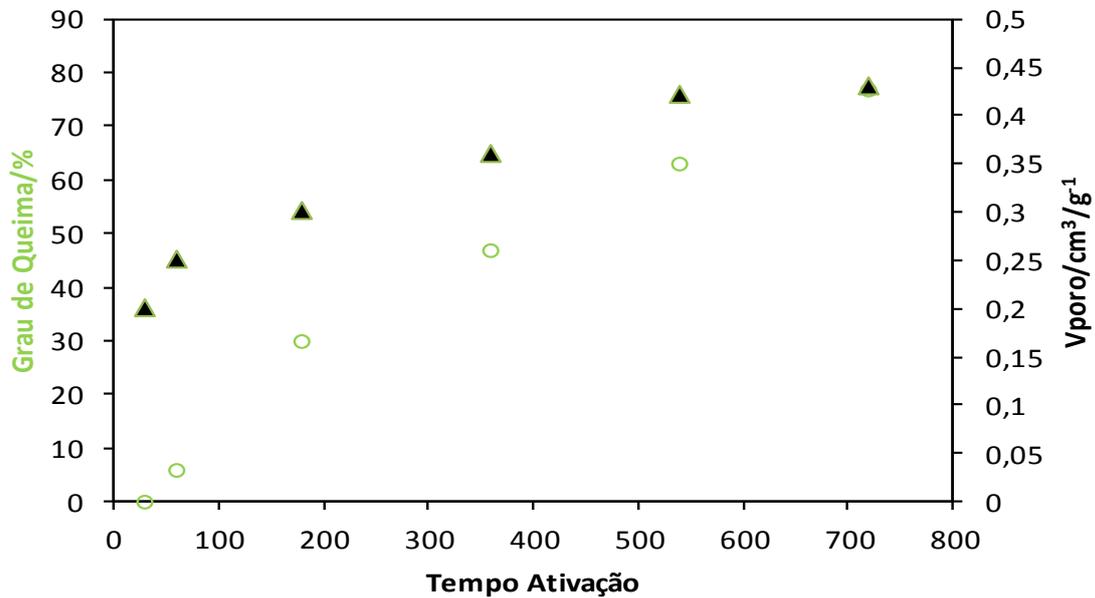


Figura 3.73: Evolução do V_{poroso} em função do tempo de activação.

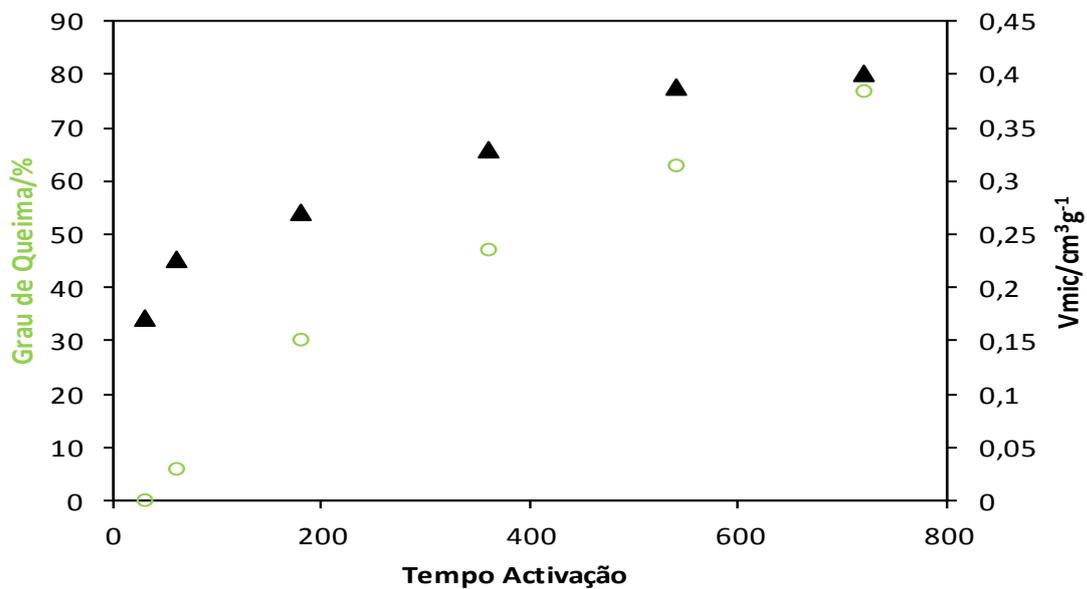


Figura 3.74: Evolução do V_{mic} em função do tempo de activação.

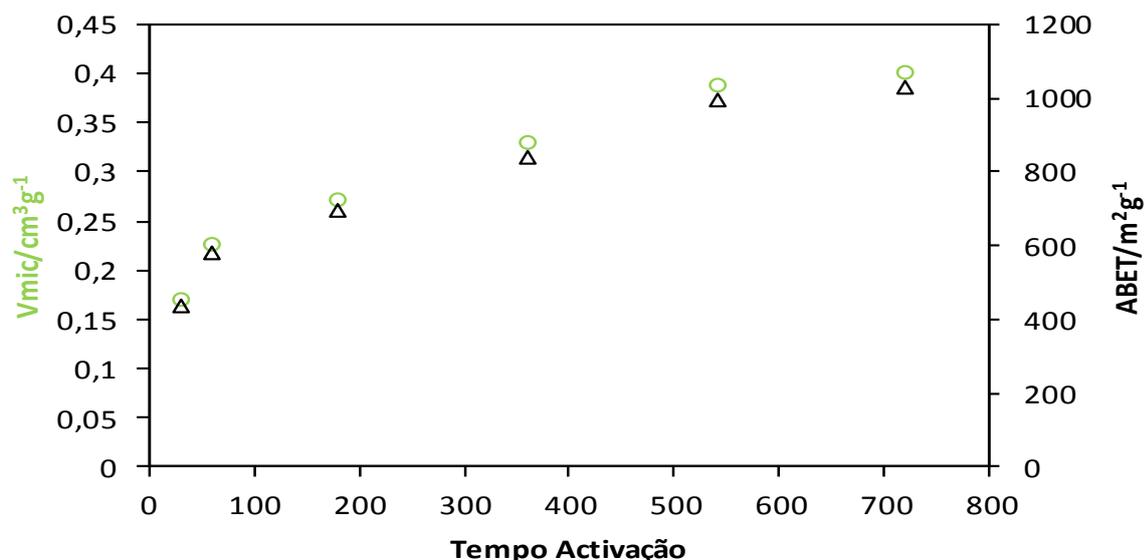


Figura 3.75: Evolução de ABET e Vmic em função do tempo de ativação.

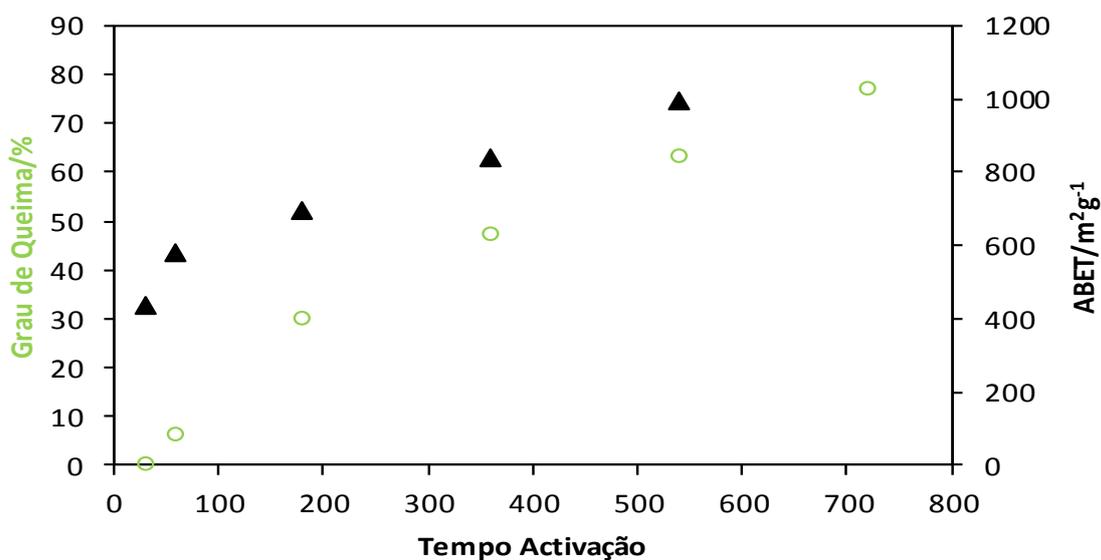


Figura 3.76: Evolução de ABET e grau de queima em função do tempo de ativação.

3.3.5.1.1. Análise comparativa

As isotérmicas de nitrogénio determinadas a 77K para todas as amostras de CAs por dióxido de carbono, preparados a partir de precursores oriundos de África, em especial de Angola, da região de Benguela, e os resultados obtidos pelos diferentes modelos e respectivas equações, serão alvo de interpretação e análise comparativa.

A determinação dos parâmetros estruturais visou uma melhor compreensão da estrutura de todos os materiais, permitindo desta forma uma boa percepção da estrutura de todos das amostras preparadas a partir dos precursores lenhocelulosicos. Sendo assim, vemos que as isotérmicas obtidas são especificamente de tipo I, segundo a classificação da IUPAC [20].

Na realidade, mesmo para muitos dos carbonizados, estamos perante isotérmicas com características do tipo I, indicando a predominância de microporosidade, o que é característica dos adsorventes preparados a partir dos materiais lenhocelulosicos.

Os resultados obtidos pela aplicação dos métodos BET, α_s e DR, são apresentados na tabela 3. 19.

Tabela 3.19 Características estruturais das amostras ativadas fisicamente.

| AMOSTRAS | A_{BET} m ² /g | V_{DR} cm ³ /g | A_{ext} m ² /g | $V_{\alpha S}$ cm ³ /g | E_o /KJmol ⁻¹ | Lo /nm |
|----------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------|-------------|
| M EMB C | 382 | 0,152 | 21 | 0,187 | 17,78 | 1,69 |
| M EMB16 | 583 | 0,229 | 20 | 0,269 | 23,50 | 0,89 |
| M EMB35 | 770 | 0,293 | 33 | 0,340 | 27,98 | 0,65 |
| M EMB42 | 875 | 0,344 | 40 | 0,401 | 25,99 | 0,74 |
| M EMB51 | 939 | 0,364 | 42 | 0,427 | 25,13 | 0,79 |
| M EMB63 | 1148 | 0,449 | 63 | 0,525 | 23,82 | 0,87 |
| C EMB C | 302 | 0,12 | 22 | 0,141 | 16,04 | 2,33 |
| C EMB27 | 748 | 0,293 | 30 | 0,328 | 25,19 | 0,78 |
| C EMB33 | 1100 | 0,436 | 19 | 0,484 | 21,44 | 1,07 |
| C EMB49 | 1527 | 0,608 | 34 | 0,673 | 18,11 | 1,62 |
| C EMB63 | 2036 | 0,781 | 72 | 0,964 | 15,93 | 2,38 |
| C EMB71 | 2142 | 0,804 | 143 | 1,009 | 16,70 | 2,03 |
| C EMB73 | 2231 | 0,854 | 114 | 1,114 | 15,39 | 2,72 |
| C EMB82 | 2298 | 0,871 | 208 | 1,205 | 15,09 | 2,91 |
| S EMB C | 319 | 0,132 | 18 | 0,152 | 14,46 | 3,52 |
| S EMB14 | 826 | 0,323 | 25 | 0,328 | 24,68 | 0,82 |
| S EMB29 | 1214 | 0,478 | 13 | 0,510 | 27,11 | 0,68 |
| S EMB39 | 1485 | 0,578 | 16 | 0,630 | 19,83 | 1,29 |
| S EMB62 | 2130 | 0,99 | 47 | 0,971 | 15,72 | 2,51 |
| S EMB68 | 2239 | 0,863 | 48 | 1,099 | 15,14 | 2,89 |

.....3- Apresentação e discussão de Resultados

| | | | | | | |
|-----------|------|-------|----|-------|-------|------|
| M N JIL C | 393 | 0,158 | 27 | 0,197 | 15,67 | 2,52 |
| M NJIL14 | 447 | 0,179 | 31 | 0,205 | 21,00 | 1,12 |
| M NJIL40 | 603 | 0,231 | 27 | 0,259 | 27,27 | 0,68 |
| M NJIL59 | 740 | 0,29 | 32 | 0,326 | 26,25 | 0,73 |
| M NJIL66 | 783 | 0,299 | 22 | 0,330 | 27,85 | 0,65 |
| M NJIL73 | 815 | 0,322 | 26 | 0,361 | 25,21 | 0,78 |
| M TCHIT C | 493 | 0,198 | 30 | 0,215 | 21,05 | 1,11 |
| M TCHIT4 | 503 | 0,199 | 39 | 0,218 | 22,96 | 0,93 |
| M TCHIT19 | 604 | 0,24 | 46 | 0,266 | 21,97 | 1,03 |
| M TCHIT40 | 679 | 0,269 | 44 | 0,296 | 23,38 | 0,90 |
| M TCHIT55 | 741 | 0,295 | 47 | 0,317 | 22,45 | 0,97 |
| M TCHIT85 | 587 | 0,234 | 23 | 0,255 | 22,29 | 0,99 |
| M NUATC | 541 | 0,21 | 16 | 0,361 | 24,67 | 0,82 |
| M NUAT4 | 566 | 0,22 | 21 | 0,256 | 24,27 | 0,84 |
| M NUAT24 | 599 | 0,231 | 30 | 0,257 | 27,03 | 0,69 |
| M NUAT33 | 801 | 0,311 | 22 | 0,359 | 25,99 | 0,74 |
| M NUAT37 | 783 | 0,303 | 33 | 0,344 | 26,44 | 0,72 |
| M NUAT59 | 916 | 0,356 | 32 | 0,417 | 24,13 | 0,84 |
| M NUAT85 | 950 | 0,369 | 37 | 0,430 | 24,07 | 0,86 |
| M HAMA C | 436 | 0,167 | 23 | 0,198 | 21,98 | 1,03 |
| M HAMA12 | 511 | 0,201 | 37 | 0,225 | 23,48 | 0,89 |
| M HAMA26 | 572 | 0,225 | 55 | 0,240 | 23,46 | 0,89 |
| M HAMA55 | 657 | 0,26 | 36 | 0,283 | 24,69 | 0,81 |
| M HAMA57 | 618 | 0,245 | 37 | 0,261 | 24,80 | 0,80 |
| M HAMA75 | 607 | 0,24 | 42 | 0,257 | 23,34 | 0,90 |
| M CAND C | 432 | 0,17 | 12 | 0,201 | 21,46 | 1,07 |
| M CAND6 | 577 | 0,226 | 13 | 0,253 | 26,48 | 0,71 |
| M CAND30 | 694 | 0,271 | 23 | 0,301 | 27,50 | 0,67 |
| M CAND47 | 838 | 0,329 | 24 | 0,361 | 26,57 | 0,71 |
| M CAND63 | 993 | 0,388 | 29 | 0,424 | 24,69 | 0,81 |
| M CAND77 | 1024 | 0,401 | 27 | 0,432 | 23,72 | 0,88 |

Apesar da forma das isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77K ser de uma forma geral bastante semelhante, e característica de adsorventes microporosos, os valores estimados para os diferentes parâmetros estruturais, são muito distintos, variando em particular com o precursor, com a temperatura máxima de activação e com o grau de

queima. Estas isotérmicas vão ser usadas para calcular e comparar a capacidade adsortiva dos CAs, nomeadamente através das áreas superficiais aparentes e dos volumes microporosos. Sendo que o conceito de área superficial não é satisfatório em sólidos microporosos como os CAs uma vez que o adsorvato preenche os microporos tal como acontece numa fase líquida, não ocorrendo adsorção através de uma construção sucessiva de camadas nas paredes dos poros. No entanto, o uso da área superficial é uma maneira conveniente e comumente aceite pela comunidade científica para comparar os diferentes adsorventes.

A aplicação do método α_s é um caso especial, que tem por base a publicação de Carrott et al. de 1987 [155], cuja densidade na razão de 0.808 g/cm^{-3} no caso do nitrogénio, no caso da equação DR considerou-se o valor de 0.34 para o coeficiente de afinidade do adsorvato β , e com base no declive da zona linear fazendo o uso da expressão matemática $L_0 = \frac{10.8}{E_0 - 11.4}$ na visão de Stoeckli et al. apresentada na publicação de 1990 [157], fazendo a alusão a largura média de poros.

A análise do conjunto de amostras selecionadas mostra que é possível preparar materiais com características muito diversas, nomeadamente com áreas externas entre valores muito próximo de zero e acima de $200 \text{ m}^2/\text{g}$, volume microporoso (V_s) próximos de 0,152 até $1,205 \text{ cm}^3/\text{g}$ e uma gama de largura média de poros (L_0) entre 0,74 a 3,52 nm. Um outro parâmetro estrutural amplamente utilizado, área superficial aparente, revela valores entre 302 e $2298 \text{ m}^2/\text{g}$ para as amostras preparadas com base nestes precursores de origem angolana.

De acordo as nossas isotérmicas de adsorção ilustradas nas Figuras 3.21, 3.28, 3.35, 3.42, 3.49, 3.56, 3.63, 3.70, para as amostras preparadas a partir dos diferentes precursores de Embondeiro, Semente, Casca e Madeira, podemos aferir que a temperatura máxima de tratamento terá uma influência clara nas características porosas dos carvões obtidos. Tudo aponta que no caso de temperatura inferior, e pela análise das isotérmicas, vê-se que nem toda a microporosidade é acessível, confirmada pela existência de histerese a baixas pressões. Vemos que este tipo de comportamento anda associado a constrições de tamanho molecular indicando que as estruturas microporosas destes adsorventes podem encontrar-se parcialmente bloqueadas. Olhando para o comportamento das nossas isotérmicas percebemos que o aumento de temperatura máxima de tratamento altera substancialmente a

quantidade adsorvida, para valores consideravelmente superiores nalguns casos, em particular nos microporos, como se depreende da conservação da forma e tipo de isotérmica. Associado a este aumento de porosidade, que resultou do aumento da temperatura máxima e obviamente do potencial do precursor lenhocelulósico, está também a existência de um alargamento do tamanho de poro que conduz à formação de alguma mesoporosidade, que aumenta com o incremento do G.Q. Uma análise comparada entre as amostras M EMB com as amostras C EMB e S EMB , torna evidente esta conclusão.

Também as representações α_s evidenciam o facto do aumento substancial do volume de poros com o aumento de temperatura máxima e conseqüentemente com o G.Q, o que é verificado pela intersecção com o eixo das ordenadas, a quantidade adsorvidas substancialmente superiores a que não será alheia a contribuição devido à presença de microporos de maior largura ou mesmo de alguma porosidade que cai na gama dos mesoporos, de menor dimensão. Embora isso seja mais evidente nos primeiros dois terços da gama de G.Q.

No caso das restantes amostras preparadas a 800°C, a grande maioria das séries apresentadas neste trabalho, surgem valores muito interessantes de área aparente, em particular com as amostras M CAND, M NUAT e M NJIL, com valores máximos de 1924, 950 e 815 m²/g, respetivamente, que são reveladores do potencial destes precursores mais, se levarmos em conta que activação foi feita a 800°C. Também em termos de valores de volume poroso a grande maioria das amostras mostra valores interessantes, com valores máximos na gama 0,32 a 0,53 cm³/g, com exceção da série de amostras preparadas a partir de madeira de Hama, com valores máximos de 0,28 cm³/g.

No mesmo sentido, e tendo em conta que estamos na presença de precursores lenhocelulósicos com elevado potencial, confirma-se que a influência que o tempo de activação pode causar nos processos de adsorção e nas capacidades adsortivas, nomeadamente pela comparação entre as amostras da primeira e da segunda serie, observa-se que o aumento do tempo de activação influencia o aumento da capacidade adsortiva destas amostras. Por outro lado, isso parece impulsionar o aparecimento de alguma histerese, um patamar nem sempre completamente horizontal, e uma certa distribuição mais larga de tamanho dos poros. Ainda, as representações α_s ajudam em visualizar um incremento no declive dos ajustes

lineares realizados, refletindo assim a contribuição da área superficial externa para o aumento da área superficial total tendo em conta o aumento do grau de queima dos precursores em causa.

Outro aspeto que ressalta da análise dos materiais preparados a partir de Embondeiro são os valores de área externa superiores no caso da casca, o que não pode ser justificado pelo facto da activação ter ocorrido a 900°C, pois também no caso da semente, tal aconteceu, sem no entanto, ter ocorrido um aumento da área externa, mais, é até a série de amostras que apresenta menores áreas externas. Assim, a explicação deve passar pela natureza do precursor, neste caso um material lenhocelulósico duro.

Nas nossas amostras verificou-se que o tempo de activação marca de forma decisiva as isotérmicas, em particular quando se compara essa evolução em materiais preparados a diferentes temperaturas ou à mesma temperatura, a de 800°C, em particular, que foi mais utilizada. Obviamente, nesse caso as respostas diferenciadas dos vários precursores à ação do dióxido de carbono enquanto agente activante. Também se observa nas isotérmicas que a contribuição da área superficial externa torna-se importante para G.Q. superiores a 30%.

Desta forma, não é de admirar que na maioria dos casos das isotérmicas de amostras preparadas a 800°C, com valores de G.Q. em torno dos 30% surjam isotérmicas do tipo I, em que a curvatura inicial seja muito acentuada, o que é consistente com microporos de menor dimensão. No caso de G.Q. superiores, as isotérmicas são mais arredondadas na forma, resultado de presença também de poros de maior dimensão, refletindo uma distribuição mais alargada de tamanho de poro, algo que surge com frequência nestes materiais quando preparados de fontes lenhocelulósicas.

Assim, a aplicação do método DR e a representação de α_s são instrumentos valiosos na avaliação e análise da microporosidade. Ao aplicarmos o método α_s na adsorção de nitrogénio a 77K aos CAs com os baixos graus de adsorção dará como resultado um ajuste linear a partir de $\alpha_s > 1$, sendo que a partir destes ajustes é possível estimar o volume dos microporos, sendo a intercepção linear em $\alpha_s = 0$.

Outro aspeto comum neste materiais de carbono, e que se observou no caso das nossas amostras, foi que o ajuste pelo método α_s não passa na origem, resultando

isso numa discrepância com os valores de volume poroso determinados com o auxílio do método DR, sendo os primeiros superiores [10, 124, 158, 171].

De realçar que foi determinado a E_0 nos materiais lenhocelulosicos de carbono estudados de verificar que os valores encontrados são de forma geral semelhantes tendo em conta as varias amostras produzidas e testadas, comparando com os valores ora referenciados por Carrott et al [159]. De referir que o E_0 também apresenta valores ligeiramente altos em algumas amostras de acordo a tabela 3.19.

Para amostras dos carbonizados foram determinados os valores L_0 nas séries de precursores estudados destes foram encontrados M NUAT C 0.82 – 3,52 S EMB Respetivamente.

Para os CAs fisicamente a largura média dos microporos foi calculada em função dos valores de L_0 destes cálculos foi encontrado uma largura media compreendida a cada série que situa-se entre M EMB 0,65 – 0,89 nm, C EMB , 0,78 – 2,91 nm, S EMB 0,68 – 2,89 nm, M NJIL 0,65 – 2,52 nm, M NUAT 0,69 – 0,86 nm, M TCHIT 0,93 – 1,03 nm, M HAMA 0,80 – 0,90 nm, M CAND 0,67 – 0,88 nm respetivamente, sem ter em conta os seus carbonizados. Em resumo dos carbonizados e os CAs fisicamente foram encontrados L_0 no intervalo de 0,65 – 3.52 nm fazendo alusão as séries estudadas, por outra a variação dos valores L_0 são também consistente visto que os precursores estudados apresentam um aumento efectivamente linear em função do grau de queima. Os resultados encontrados são concordantes aos já publicados [160, 161]. Assim sendo das pesquisas ou analises feitas conseguimos verificar diferenças no nosso material, visto que em alguns casos vemos que em alguns materiais é notório o aumento das L_0 , com aumento do grau de queima e noutros verifica-se a diminuição e que de certa forma leva-nos crer a presença da remoção de carbono não organizado, centros de remoção e grupos funcionais e reorganização sucessiva dos planos e das folhas grafénicas, assim como a presença dos heteroátomos apoiando-se nas tabelas em que se referimo-nos do grau de queima ,tabela 3.19 Características estruturais obtidas por análise das isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77K de amostras ativadas fisicamente.

Algo que mostra um potencial, ainda não explorado, reside no facto de que as amostras dos carbonizados e também dos CAs com menor G.Q. mostrarem alguma

histerese a baixa pressão, o que é indicador de um potencial efeito de peneiro molecular.

No entanto, a aplicação do método DR a essas amostras apresentou por vezes algumas dificuldades, por apresentarem uma zona linear muito pequena, resultado da histerese, de uma estrutura microporosa e por outra heterogénea.

Assim sendo das pesquisas ou análises feitas conseguimos verificar diferenças nos nossos materiais, visto que em alguns casos vemos um notório aumento de L_0 quando o G.Q. aumenta, enquanto noutros verifica-se a diminuição. No primeiro caso, tudo indicia um alargamento dos microporos, enquanto que no segundo somos levados a acreditar na presença ou na remoção de carbono não organizado, centros de remoção e grupos funcionais e reorganização sucessiva dos planos e das folhas grafíticas, assim como a presença de heteroátomos.

Muitas das características estruturais aqui comparadas foram decisivas para o processo de adsorção a partir de fase líquida de algumas moléculas modelo nestas amostras.

3.3.5.2. Amostras preparadas por activação química.

No decorrer da nossa investigação tivemos de envolver os nossos precursores na produção de CAs quimicamente e a partir da adsorção de nitrogénio a 77K, tendo em conta o carácter do agente químico utilizado na activação destes precursores, com o carácter da massa do respetivo precursor e do agente químico em questão, como é o caso do H_3PO_4 e KOH em função da temperatura máxima de activação e do modo de activação, o que se reflectiu em diferenças que puderam ser confirmadas pelas com recurso aos métodos BET, DR e α_s de acordo a figura 3.77 - 3.90.

Reiteramos em dizer que tivemos o cuidado em seleccionar os agentes químicos utilizados de modos a combinarem com o nosso propósito aos precursores estudados, de modo a alcançar um volume poroso considerável e em particular a desenvolver a microporosidade. As amostras ativadas por produtos químicos mostram uma área superficial aparente entre M NUAT KOH 395 e 1682 m^2/g da M EMB H_3PO_4 , volume poroso para a M NUAT KOH de 0,17 a 0,65 cm^3/g M NUAT H_3PO_4 e largura média dos poros em torno de 1.5 a 6.16 nm tabela 3.20.

Ao fazermos uma sequência de estudo sobre as nossas amostras, verificamos que sempre que o agente activante apresentar o carácter básico as isotérmicas que ele fornece ficam mais perto das isotérmicas típicas de formato retangular e bem definidas, quando comparadas com as obtidas com os materiais activados quimicamente com H_3PO_4 .

Sem medo de errar vemos que as isotérmicas com maior volume de poros nas amostras são obtidas com H_3PO_4 . Apresentando o maior valor da A_{ext} 813 m^2/g M EMB H_3PO_4 e maior volume microporoso, no intervalo de ($0.65 \text{ cm}^3/g$) os resultados encontrados estão dentro do recomendado pela IUPAC, no caso de microporosidade.

A caracterização das amostras de CAs, por isotérmicas de adsorção / dessorção de nitrogênio, indica a presença de porosidade com boas características estruturais, como pode ser visto na tabela 3.20. Todas as isotérmicas são do tipo I (algumas com um pequeno ciclo de histerese tipo H3) de acordo com a classificação IUPAC [20], o que indica que os CAs são de natureza microporosa. No entanto, algumas diferenças podem ser observadas entre os CAs produzidos, em particular, é claramente visível a maior área de superfície aparente, área externa e volume de poros para as amostras ativadas com H_3PO_4 . Os valores mais baixos são obtidos com os resíduos de madeira de Nuati quando a activação é feita com KOH.

De salientar que estes precursores tiveram que obedecer os mesmos parâmetros de tratamento, isto é, na remoção de certas impurezas prováveis, tivemos de usar o H_2SO_4 para a sua remoção no processo de pré-lavagem [89, 138, 162, 163].

Activação química por via húmida com ácido fosfórico, com produção de carvão activado, em conformidade com o tamanho dos poros, temperatura máxima de activação no volume de poros tendo em conta a dimensão do precursor de acordo o que é visto na tabela 3.20 e nas figuras 3.84 - 3.87. Certos dados corroboram com os já publicados no que concerne ao volume poroso [14, 89, 138, 164].

Sem ter em conta os outros agentes químicos a temperatura que esteve na base dos resultados obtidos, foi necessariamente na ordem de $400^\circ C$, apesar de se ter tentado valores inferiores, na ordem dos $300^\circ C$, os resultados obtidos mostraram um sólido acastanhado na barquinha, que quando submetido a lavagem se transformou num líquido castanho, sem qualquer resíduo de um carvão típico.

Como resposta foi notório o crescimento do L_0 de forma ligeira, e por sua vez diminuindo com o aumento da temperatura máxima de activação e o mesmo aconteceu com as matérias ativadas com hidróxido de potássio figura 3.77 e 3.90.

Para os CAs quimicamente foram encontrados valores máximo e mínimo na ordem de 2,42 – 6,16 nm para os impregnados com H_3PO_4 e valores na ordem de 2,69 -1,5 nm para os impregnados com KOH respectivamente.

No geral, foram encontrados valores máximo e mínimo para as duas impregnações nas series de M NUAT KOH 1,5 nm e 6,16 nm para a M NUAT H_3PO_4 , verificando-se assim valores com dimensão bastante distinta para o mesmo precursor, resultado da utilização de agentes activantes diferentes, de acordo a tabela 3.20 [160, 161,172].

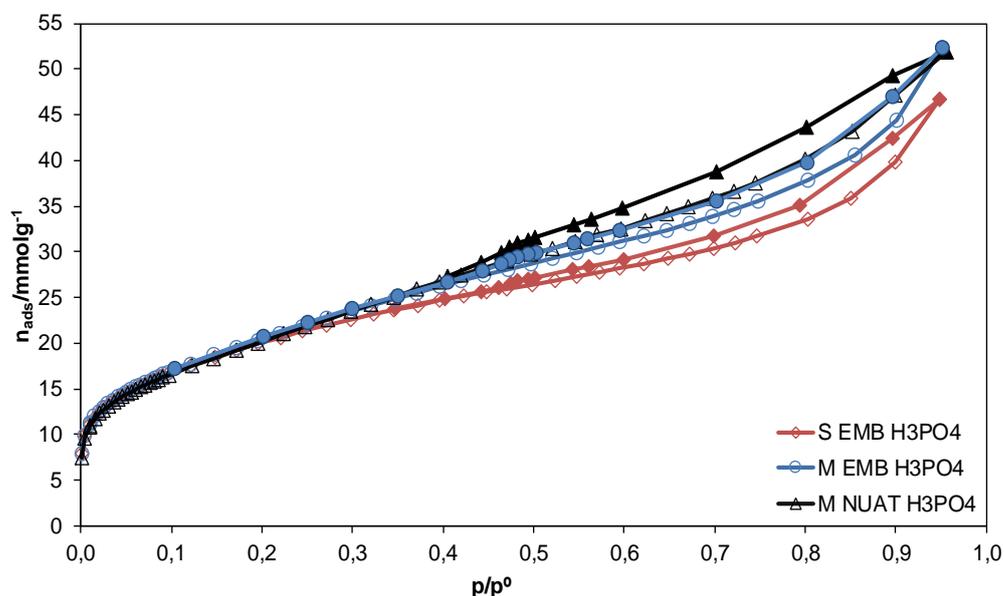


Figura 3.77: Isotérmica de adsorção/desadsorção de nitrogénio a 77K, de carvões activados de precursores de M EMB, S EMB, M NUAT, por via húmida com H_3PO_4 .

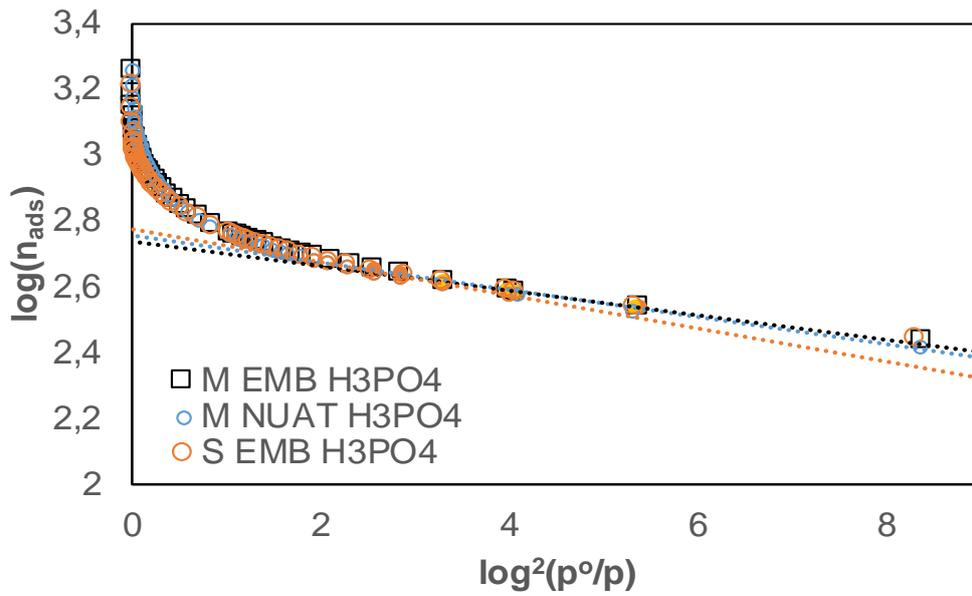


Figura 3.78: Aplicação da equação DR às isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77K das amostras produzidas a partir da activação química por H₃PO₄.

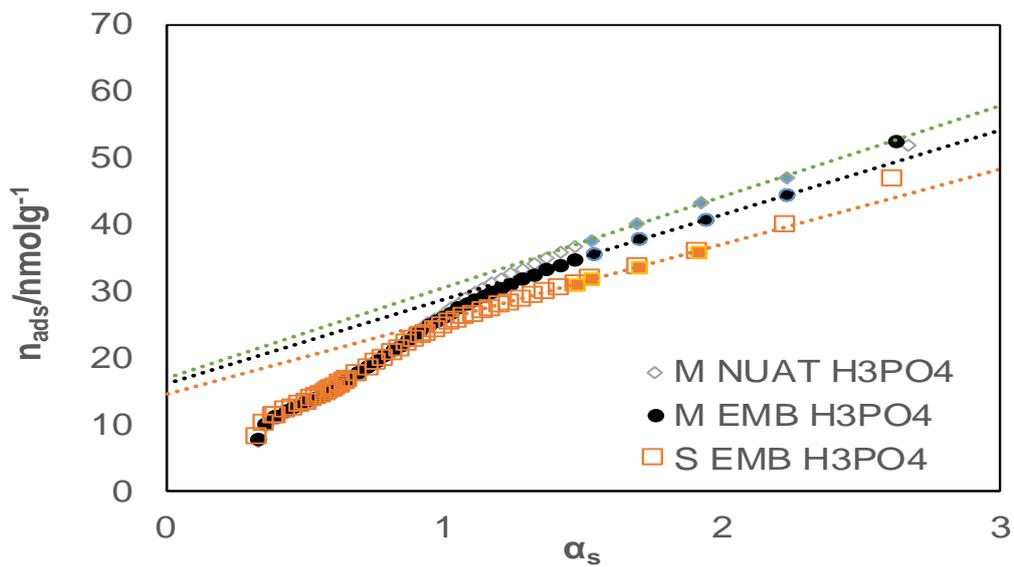


Figura 3.79: Aplicação da equação α_s às isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77K das amostras produzidas a partir da activação química H₃PO₄.

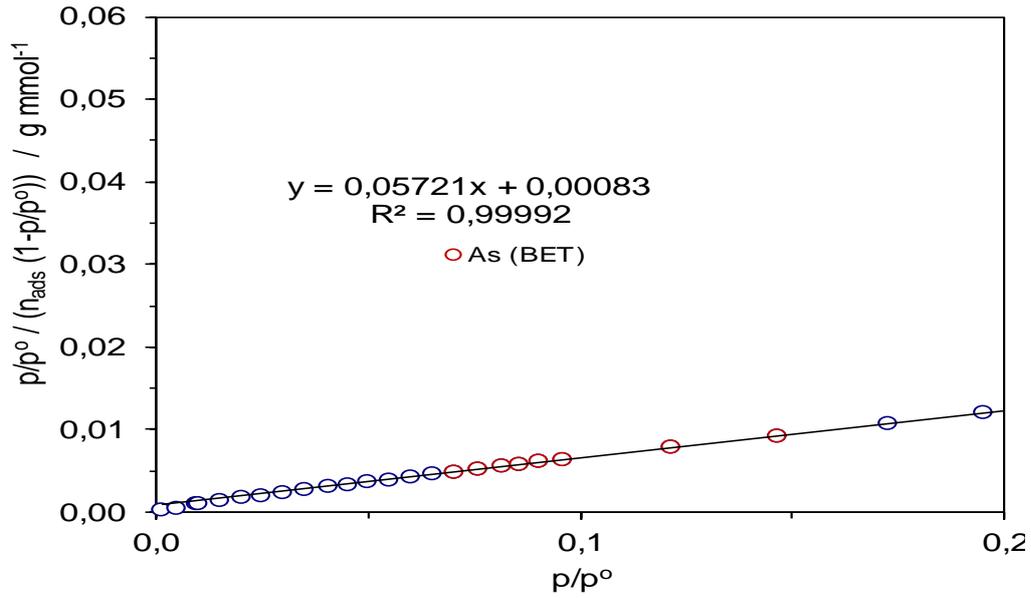


Figura 3.80: Representação gráfica da aplicação do método BET à amostra M EMB H₃PO₄.

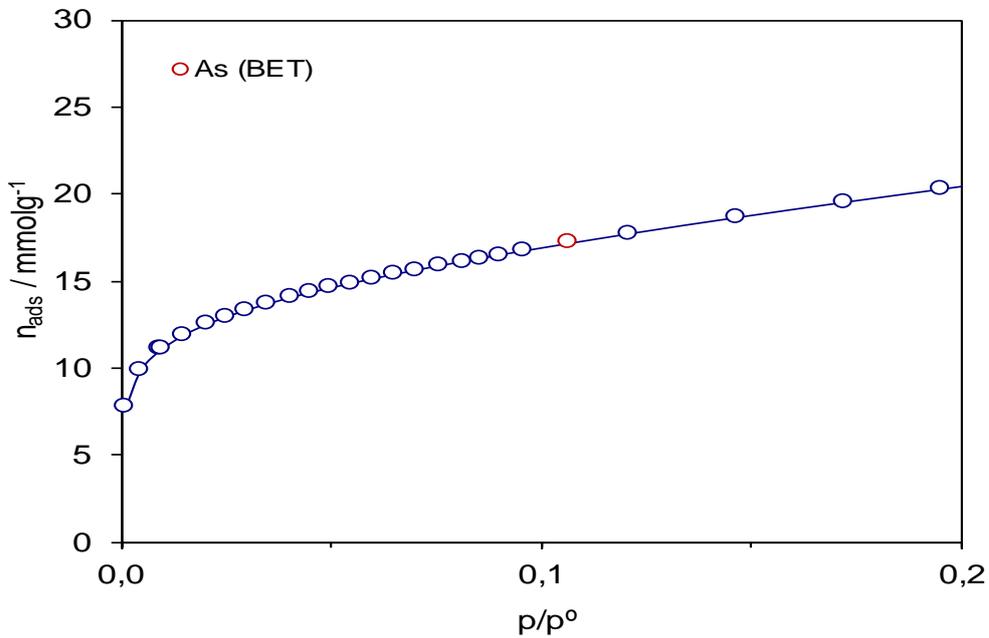


Figura 3.81: Confirmação da aplicação do método BET à amostra M EMB H₃PO₄.

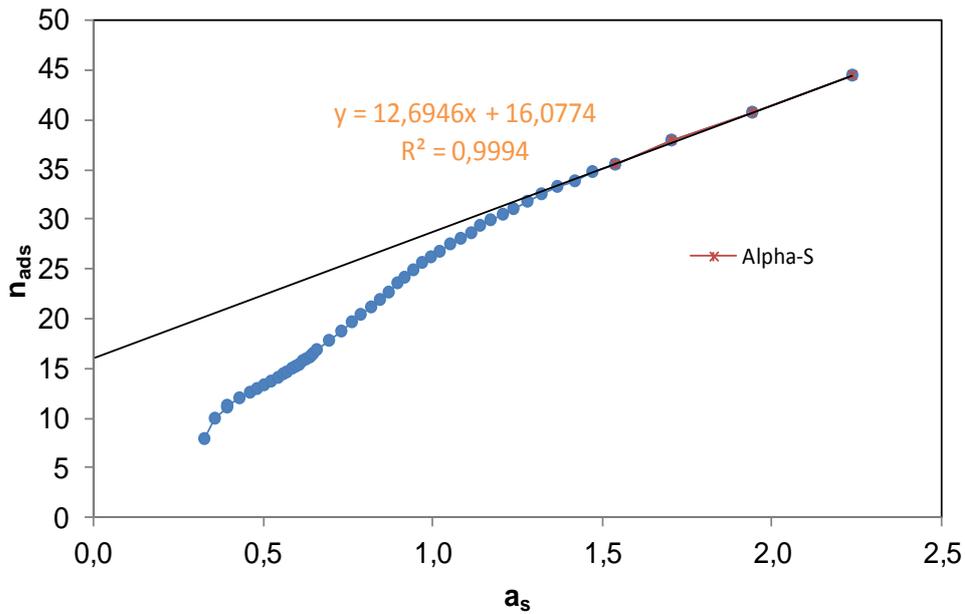


Figura 3.82: Representação gráfica da aplicação do método α_s à amostra M EMB H_3PO_4 .

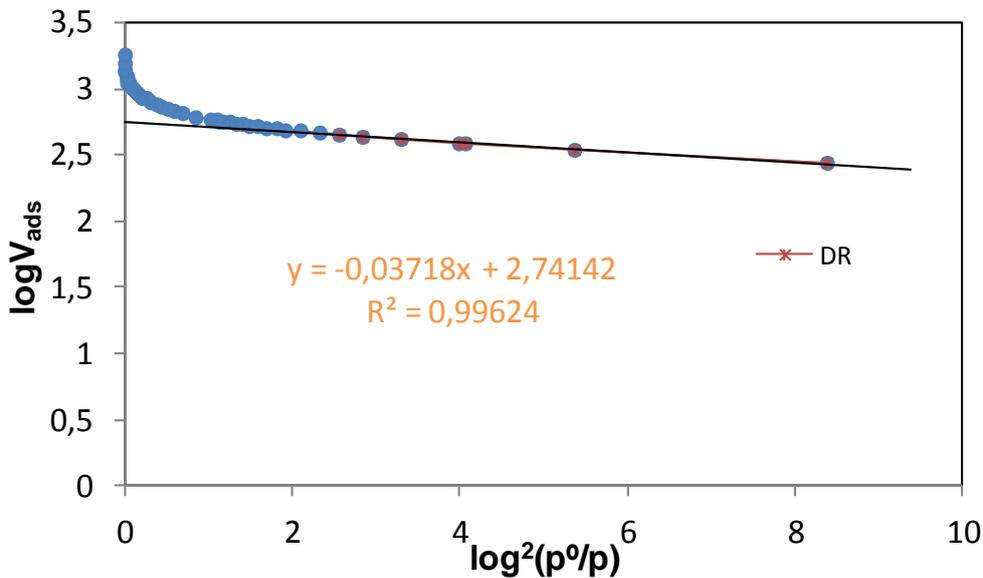


Figura 3.83: Representação gráfica da aplicação do método DR à amostra M EMB H_3PO_4 .

Durante activação química com KOH notaram-se os comportamentos já frizados acima, com resultados esperados e concordantes com os obtidos na gama de temperatura de 400°C em materiais lenhocelulosicos.

Em pormenor, as isotérmicas que se obtiveram são do tipo I, com uma delas, M EMB, a apresentar um pequeno ciclo de histerese do tipo H3, figura 3. 84.3. 84.

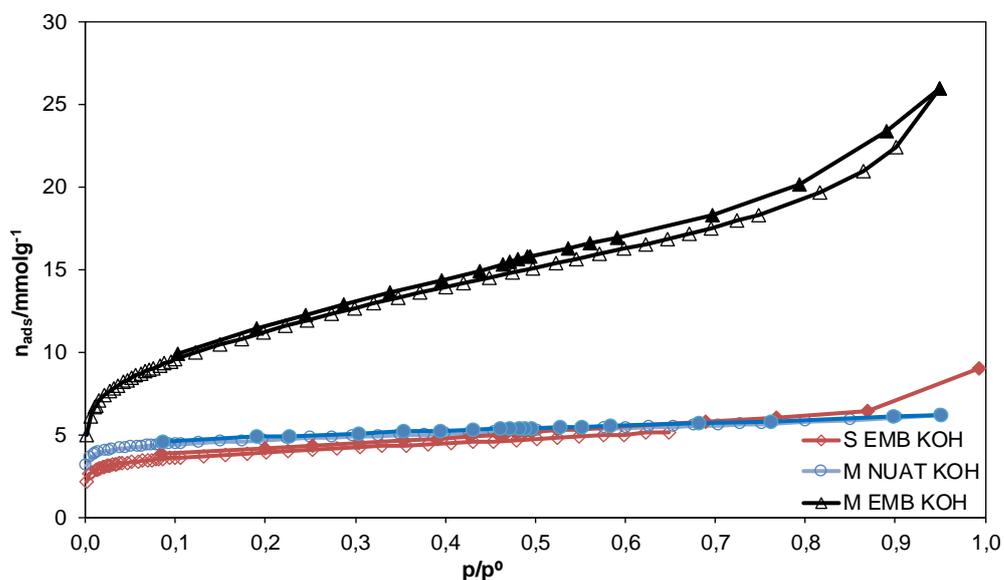


Figura 3.84: Isotérmica de adsorção/desadsorção de nitrogénio a 77K de carvões activados de precursores de M EMB, S EMB, M NUAT, por via húmida com KOH.

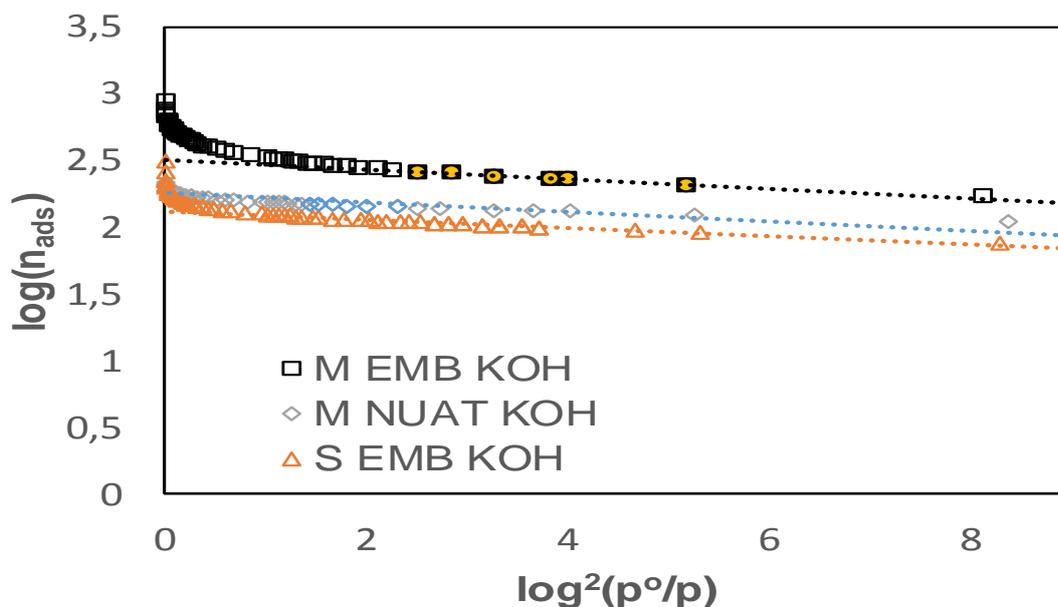


Figura 3.85: Aplicação da equação DR às isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77K das amostras produzidas a partir da activação química por KOH.

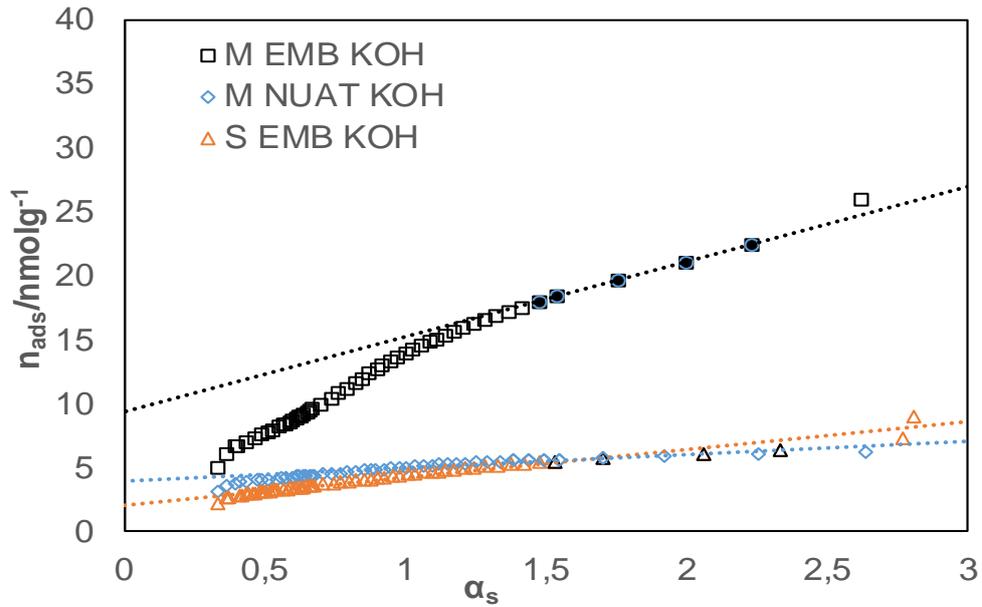


Figura 3.86: Aplicação da equação α_s às isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77K das amostras produzidas a partir da activação química por KOH.

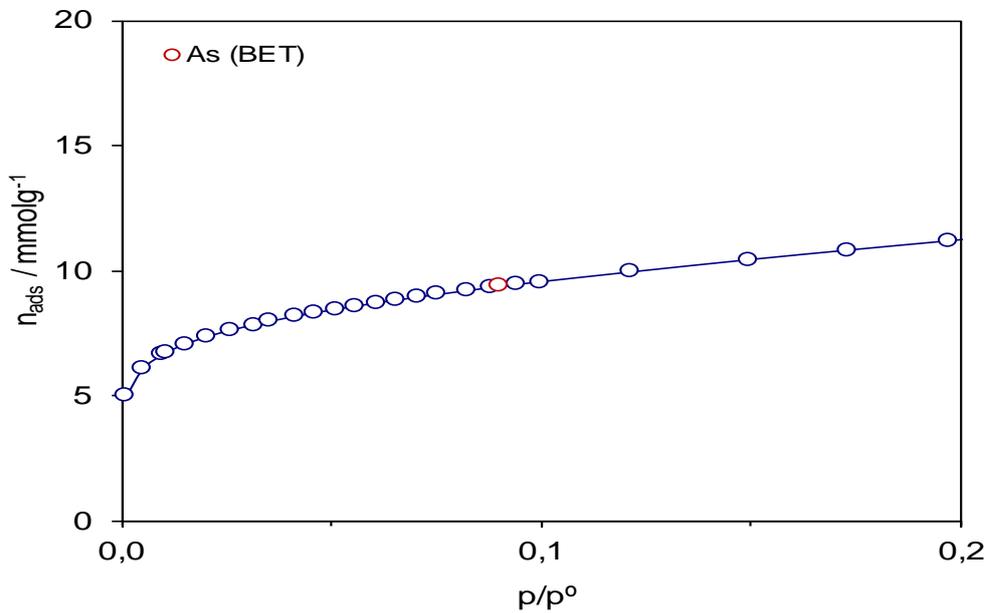


Figura 3.87: Representação gráfica da aplicação do método BET à amostra M EMB KOH.

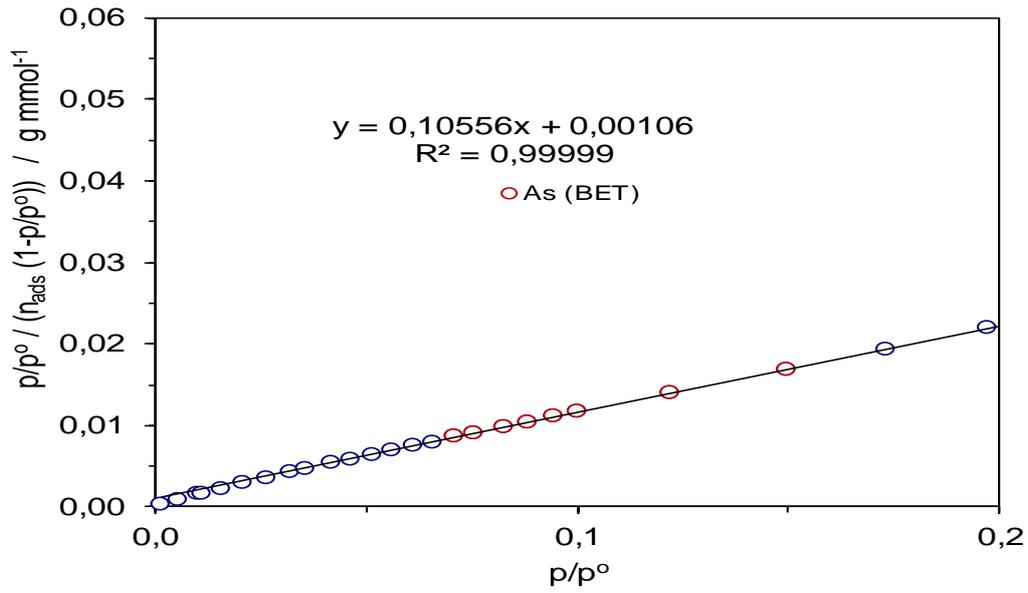


Figura 3.88: Confirmação da aplicação do método BET à amostra M EMB KOH.

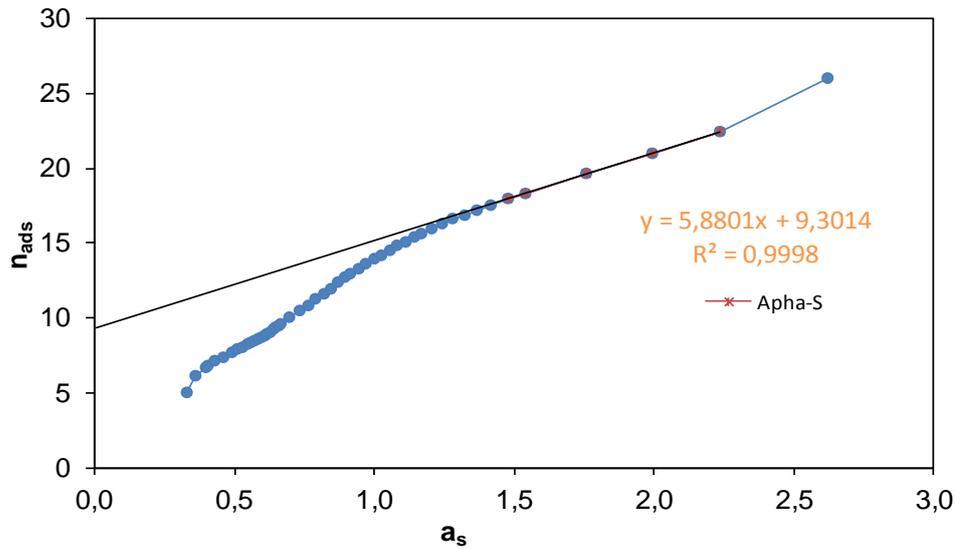


Figura 3.89: Representação gráfica da aplicação do método α_s à amostra M EMB KOH.

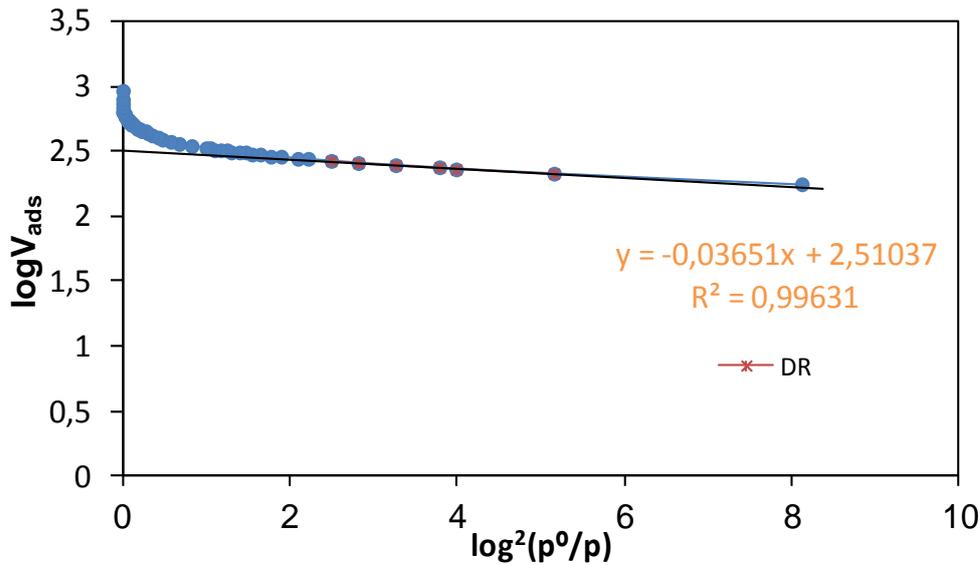


Figura 3.90: Representação gráfica da aplicação do método DR à amostra M EMB KOH.

De realçar, que as amostras activadas quimicamente com H_3PO_4 apresentam ciclos de histerese um pouco mais pronunciados, estendendo-se por uma gama de pressão relativa mais alargada, dando assim indicação da presença de poros de maior dimensão, conseqüentemente com maior heterogeneidade em termos de distribuição. Tais resultados vão de encontro aos já obtidos em vários trabalhos publicados pela equipa do laboratório de química de superfícies da universidade de Évora.

Tabela 3.20: Características estruturais de amostras activadas quimicamente.

| Amostra | A_{BET} m ² /g | V_{DR} cm ³ /g | A_{ext} m ² /g | $V_{\alpha S}$ cm ³ /g | E_o /KJmol ⁻¹ | L_o (nm) |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------|---------------|
| M EMB H_3PO_4 | 1682 | 0.551 | 813 | 0.557 | 15.27 | 2.79 |
| S EMB H_3PO_4 | 1648 | 0.542 | 719 | 0.502 | 15.87 | 2.42 |
| M NUAT H_3PO_4 | 1666 | 0.581 | 803 | 0.653 | 13.15 | 6.16 |
| M EMB KOH | 915 | 0.333 | 376 | 0.322 | 15.40 | 2.69 |
| S EMB KOH | 323 | 0.127 | 67 | 0.137 | 16.70 | 2.03 |
| M NUAT KOH | 395 | 0.156 | 23 | 0.170 | 18.62 | 1.50 |

A superfície aparente dada pelo método BET aumenta à medida que se avança para a activação com H_3PO_4 e em particular quando o precursor é madeira de Embondeiro. Essa tendência também é verificada para o volume de poros calculado pelos métodos DR e α_s . O volume adsorvido é correspondente ao preenchimento de monocamada (quantidade necessária para cobrir a superfície do sólido, por unidade de massa, com uma camada monomolecular, ou seja, o valor em que a parte linear da isotermica se inicia. Vale apenas citar os resultados obtidos para as amostras activadas com H_3PO_4 com área superficial aparente de $M\ EMB\ H_3PO_4$ $1682\ m^2/g$ e volume de $0.653\ cm^3/g$ $M\ NUAT\ H_3PO_4$, ao passo que para as amostras activadas com KOH apresentam área superficial aparente de $915\ m^2/g$ $M\ EMB\ KOH$ e o volume de $0.322\ m^2/g$ $M\ EMB\ KOH$, respetivamente em função dos agentes activantes.

A caracterização das amostras de CAs, por isotermicas de adsorção / dessorção de nitrogênio, indica a presença de porosidade com boas características estruturais, variando com o grau de queima e tempo de activação como pode ser visto na tabela 3.20. Para estes casos o agente activante é o fundamental para este comportamento, sendo que os CAs são de natureza microporosa. No entanto, algumas diferenças podem ser observadas entre os CAs produzidos, em particular, é claramente visível a maior área de superfície aparente, área externa e volume de poros para as amostras activadas com H_3PO_4 . Os valores mais baixos são obtidos com os resíduos de madeira de $M\ NUAT$ quando a activação é feita com KOH.

As amostras de CAs mostram área superficial aparente entre $167\ m^2/g$ da $M\ NUAT\ H_3PO_4$ e $395\ m^2/g$ da $M\ NUAT\ KOH$, volume poroso de $0.17\ cm^3/g$ da $M\ NUAT\ KOH$ a $0.65\ cm^3/g$ $M\ NUAT\ H_3PO_4$ e largura média dos poros em torno de $M\ NUAT\ KOH$ 1.5 a $6.16\ nm$ $M\ NUAT\ H_3PO_4$. O progresso da área superficial aparente da BET e outros surgem em função do agente activante e da avaliação da contribuição microporosa para esse comportamento é apresentado na tabela 3.20 os factores referenciados leva a um aumento da área superficial, como já foi dito, enquanto a contribuição do volume mesoporo para o desenvolvimento poroso permanece similar em todas as faixas de activação. Também é visível o comportamento dissimilar para amostras produzidas de precursores diferentes e activadas com agentes químicos diferentes. Além disso, podemos observar que a distribuição de poros e seu volume se tornou mais amplo para amostras activadas com H_3PO_4 .

3.3.6. Difração de raios X nos carvões activados

Em volta do conhecimento dos carvões em estudo mostra-nos os diferentes difratogramas das amostras das series das M EMB, S EMB, C EMB, M NJIL, M TCHIT, M NUAT, M HAMA, M CAND de acordo as figuras 3.91 – 3.98. Tendo em conta os resultados, percebe-se que é possível retirar informação relativa às amostras preparadas, em particular ao nível estrutural. Olhando para a sua evolução microestrutural, tendo em conta as análises por difração de raios X, em especial considerando, cada série de precursor e respectivo carbonizado, é possível vislumbrar e identificar as duas bandas largas que caracterizam estes materiais adsorventes, em particular quando tem origem em precursores lenhocelulosicos, a $2\theta \sim 22^\circ$ e $2\theta \sim 43^\circ$, resultantes de reflexões dos planos (002) e (101) respetivamente.

No caso das amostras estudadas segundo as figuras já referenciadas, vemos as amostras com um perfil típico a esta classe de material de carbono que refletem uma certa ordem local (2 bandas a $2\theta \sim 25^\circ$ e $\approx 42^\circ$) que os resultados da sobre posição de outros dois resultados dos planos (100) e (101).

Para as amostras de M EMB, C EMB e S EMB, a difração de raios X revela as duas bandas largas típicas da estrutura turboestrática dos materiais de carbono, relacionadas às reflexões de (002) e (101), em torno de 2θ , 23 - 24° e 43° , respectivamente. Os padrões de difração de raios X de amostras representativas são mostrados nas figuras 3.91 – 3.93. É digno de nota, mencionar a ausência de outros picos usualmente atribuídos à presença de óxidos inorgânicos, muito comuns em adsorventes de carbono resultantes de resíduos de biomassa. Provavelmente esta ausência é o resultado da pré - lavagem ácida dos precursores com H_2SO_4 que lixiviou as impurezas inorgânicas.

Por outra a difração de raios X mostra que as amostras de um material de carbono com uma ordem local (com 2 bandas a 2θ ; $\sim 25^\circ$ e $\sim 42^\circ$), no caso dos CAs de M NJIL, M TCHIT, M NUAT, M HAMA e M CAND. Os difratogramas mostram ainda riscas, no caso destes precursores, com alguma definição, indicativas da presença de algumas impurezas de origem mineral, provenientes dos precursores ou dos compostos formados durante os processos de activação. De salientar que nas figuras 3.94 - 3.98, são visíveis as bandas, os picos e os seus difratogramas.

Para o tratamento dos dados tivemos de usar o Software Winfit, isto é, para identificar a gama de 2Θ a analisar (13959.5°), sendo que a localização dos dois máximos correspondentes às bandas apontadas. Os resultados experimentais vão de acordo os resultados já apontados ou apresentados por Moldonado -Hodar e tantos outros [165]. Assim, como os dados obtidos com a aplicação da equação de Pearson VII que corresponde a uma função de Lorentz modificada, com grande aceitação visto que já teve lugares cimeiros da sua utilização por autores diversos, mesmo no caso em que é observada a presença das duas bandas características dos materiais de carbono, e onde a presença de impurezas inorgânicas resultantes do processo de troca iónicas origina picos de difração característicos de cada substância [166]. Tendo-se recorrendo as equações 8, 9, 10, vistas no capítulo introdutório para o caso de acerto.

Nas tabelas 3.21 a 3.28 é mostrado os valores estimados para o espaçamento interplanar d_{002} ; o número de folhas aromáticas das microcristalites e as dimensões das microcristalites, tal como calculados pelas equações 8 – 10 a partir dos dados experimentais, apresentadas na introdução e da medição efetuada pelo programa de controlo do difratómetro do valor de Θ da banda (002) e dos valores da largura a meia altura das bandas.

Nas tabelas 3.22 - 3.23, estão apresentados os valores L_c , L_a , d_{002} , e N_p obtidos para duas amostras preparadas em temperaturas mais altas a 900°C . activadas fisicamente e dos seus carbonizados C EMB e S EMB .

As estruturas do espaçamento interplanar d_{002} do número de folhas aromáticas dos microcristalites e dimensões de microcristalites para cada amostra são apresentadas nas tabelas seguintes.

Assim sendo, em relação ao espaçamento interplanar (d_{002}) é possível observar que para os precursores activados a 900°C obtiveram-se estruturas do espaçamento interplanar d_{002} de número de folhas aromáticas das microcristalites C EMB, S EMB, valores compreendidos; para C EMB entre 0.375 e 0.395 nm; para S EMB entre 0.378 e 0.382 nm respetivamente. No caso das alturas das microcristalites L_c , C EMB entre 0.84 e 1.04 nm , S EMB entre 0.96 e 1.04 nm e valores de largura das microcristalites em C EMB L_a entre 3.52 e 4.22 nm, S EMB entre 3.16 e 3.78 nm, para o número médio de folhas aromáticas por camada ou microcristalites N_p nos C EMB entre 2.2 e 2.8 nm, para S EMB 2.5 e 2.7 nm, nas amostras activadas a 900°C .

Para as amostras activadas com CO₂ a 800°C foram encontrado os seguintes valores: espaçamento interplanar d_{002} para as amostras M EMB entre 0.378 e 0.380 nm; M NJIL entre 0.374 e 0.386 nm; M TCHIT entre 0.368 e 0.405 nm; M NUAT entre 0.370 e 0.387 nm; M HAMA entre 0.360 e 0.380 nm; M CAND entre 0.374 e 0.384 nm, alturas das microcristalites L_c M EMB entre 0.95 e 1.02 nm; M NJIL entre 0.96 e 1.02 nm; M TCHIT entre 0.96 e 1.69 nm; M NUAT entre 0.94 e 1.02 nm; M HAMA entre 0.93 e 1.03 nm ; M CAND entre 0.94 e 1.01 nm; para os valores de largura das microcristalites foram encontrados L_a M EMB entre 2.92 e 3.39; M NJIL entre 2.64 e 3.28 nm; M TCHIT entre 3.51 e 4.02 nm, M NUAT entre 2.66 e 2.91 nm; M HAMA entre 3.29 e 3.94 nm; M CAND entre 2.57 e 3.02 nm; foram encontrados para o número médio de folhas aromáticas por camada ou microcristalites N_p M EMB entre 2.5 e 2.7 nm; M NJIL entre 2.4 e 2.7 nm; M TCHIT entre 2.5 e 4.2 nm; M NUAT entre 2.5 e 2.6 nm; M HAMA entre 2.6 e 2.7 nm; M CAND entre 2.5 e 2.6 nm.

Em suma para os CAs com CO₂ na série de 900°C sendo C EMB e S EMB, tabela 3. 22 e 3. 23, foram encontrados para d_{002} valores compreendidos entre 0.375 e 0.395 nm; valores L_c entre 0.84 e 1.04 nm; valores de L_a entre 3.16 e 4.22 nm e para N_p valores entre 2.2 e 2.8 nm.

As amostras ativadas a 800°C da série da M EMB, M NJIL, M TCHIT, M NUAT, M HAMA e M CAND, tabela 3.21 e tabelas 3. 24 – 3.28, pode-se observar valores dentro da faixa de 0.93 e 1.69 nm; 2.57 e 0.93 nm para os valores de L_c e L_a , respetivamente. Para d_{002} e N_p , foram encontrados valores entre 0.360 e 0.405 nm; 2.4 e 4.2 nm respetivamente. Os valores encontrados colaboram com os dos autores referenciados na tese [40, 167].

As semelhanças observadas em cada série de amostras mostra que o espaçamento interplanar não é alterado significativamente pela a presença de impureza. Foram observadas algumas diferenças na altura das microcristalites (L_c) entre as amostras activadas a 800 e 900°C. Adicionalmente, no que diz respeito à largura dos microcristalites (L_a), observou-se uma maior variação entre amostras, sendo esta maior do que a variação observada para a altura.

Com relação ao número médio das folhas aromáticas N_p , tem-se uma estimativa para cada microcristal dos nossos CAs sendo para os produzidos a 900°C.

Em suma, os nossos resultados sugerem uma associação entre o maior número médio de folhas aromáticas por microcristalite e o uso de materiais lenhocelulosicos.

De acordo os resultados encontrados no decorrer das análises feitas em torno dos nossos carvões , fazendo o uso das técnicas de DRX, construímos as tabelas 3.21 - 3.28 onde são apresentados os valores correspondentes a L_c , L_a , d_{002} e N_p obtidos para uma serie de amostras ativadas fisicamente com os respetivos carbonizados, para cada série.

Olhando para os valores presentes nas tabelas ora referidas acima, é notório quanto ao crescimento da altura das microcristalites com o aumento do grau de activação e é notório a ligeira diminuição para o G.Q. A elevação da temperatura de carbonização de 800°C originou um aumento significativo de L_c , segundo é visível o alargamento da largura das microcristalites, com o avanço da activação da amostra e da elevação da temperatura.

Os resultados obtidos pelo tratamento desses difratogramas, percebe-se que a variação de L_c é devido a combinação do efeito de diminuição da largura de banda e do aumento do ângulo Θ_{002} ao passo que para L_a o seu comportamento é determinado pela diminuição da largura de banda β_L . Quanto ao espaçamento interplanar, os valores refletem a ligeira variação de Θ_{002} , que traduz em valores de d_{002} .

Ao que concerne ao número médio de folhas aromáticas, o seu comportamento rege-se pela forma de variação de L_a , visto que d_{002} é quase constante. De afirmar que N_p é superior nas amostras ativadas e em especial nas amostras activadas e em nas amostras preparadas a temperatura de 900°C.

Deste estudo conclui-se que a temperatura final de carbonização ou activação é um dos factores determinantes da estrutura microcristalina, e por outra é possível que o papel da activação física se intensifique quando a mesma se processa a temperaturas elevadas ou superiores.

Temos ainda a dizer que estes resultados carecem de maiores detalhes em estudos mais profundos a quanto a preparação das amostras tendo em atenção parâmetros como a temperatura máxima, sem deixar de fora o grau de activação. Estes resultados encontrados corroboram os resultados apresentados por outros autores, nomeadamente ao efeito de temperatura em microcristalites (L_a) [40, 124].

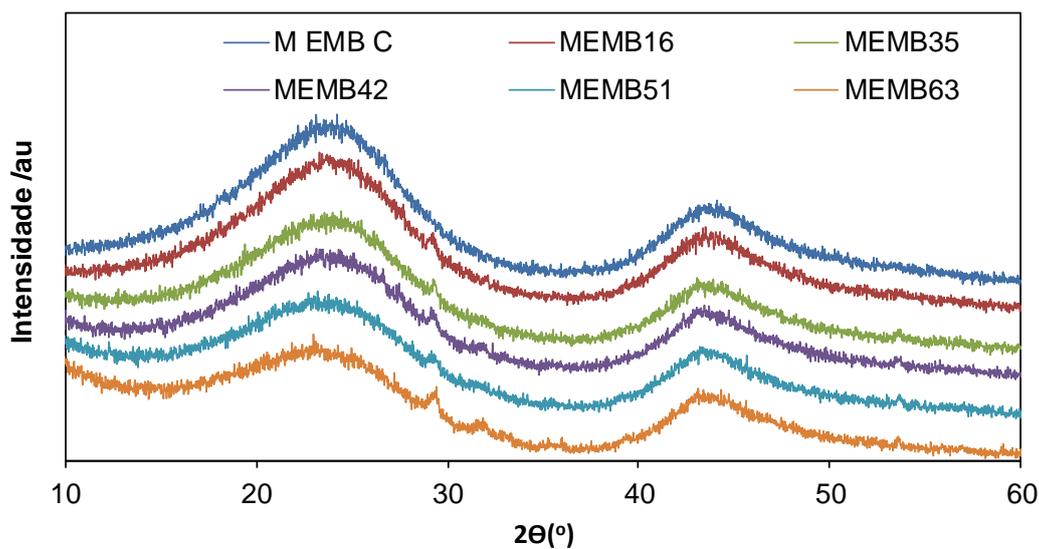


Figura 3.91: Diffractograma de raios X das amostras de carvões activados de madeira de Embondeiro (M EMB).

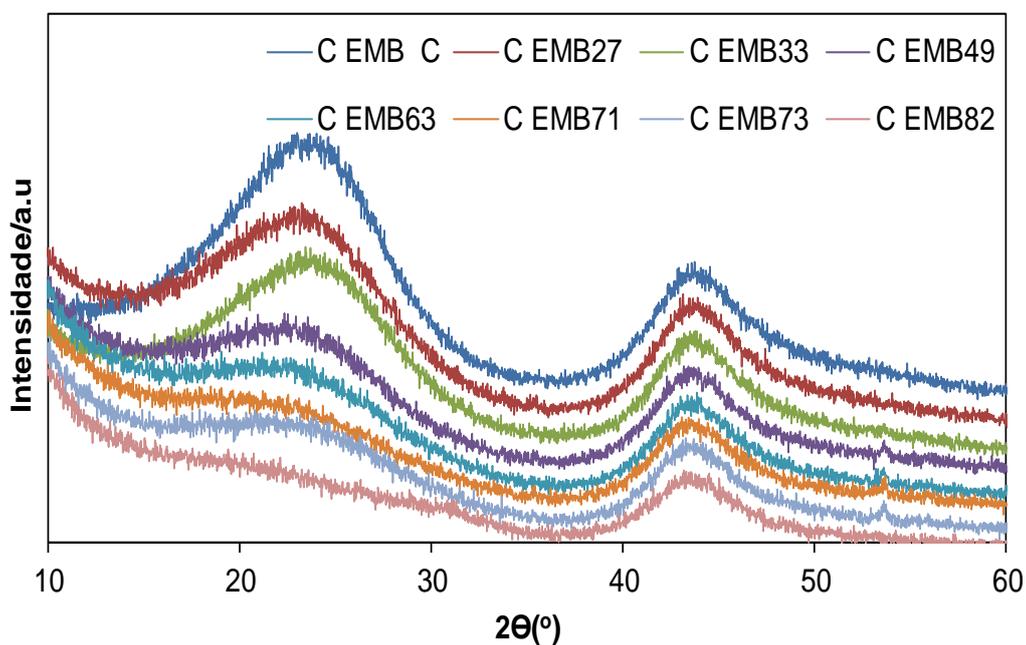


Figura 3.92: Diffractograma de raios X das amostras de carvões activados de casca de Embondeiro (C EMB).

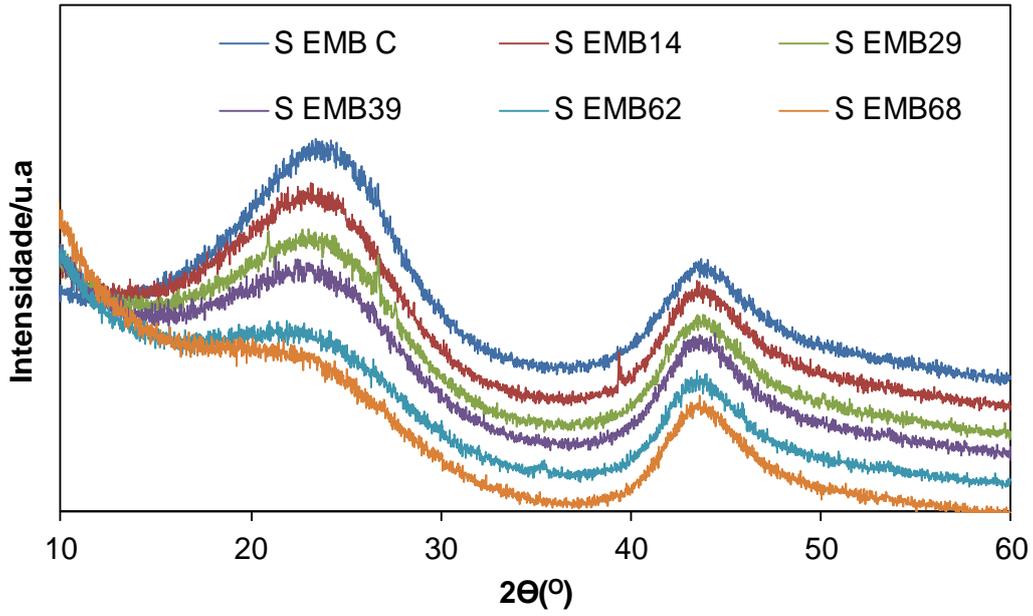


Figura 3.93: Difractograma de raios X das amostras de carvões activados de semente de Embondeiro (S EMB).

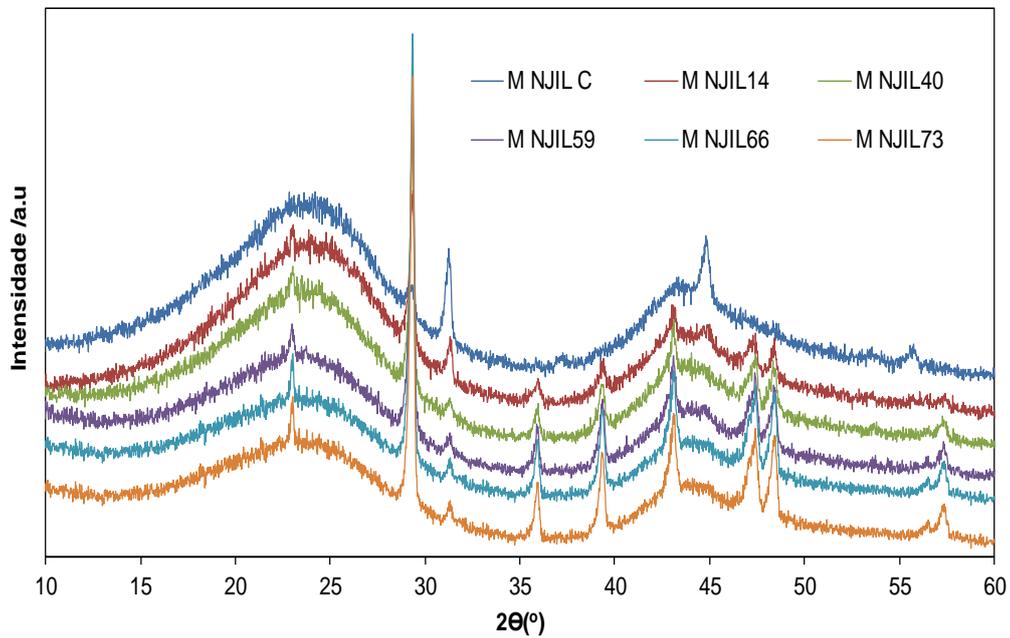


Figura 3.94: Difractograma de raios X das amostras de carvões activados de madeira de Njiliti (M NJIL).

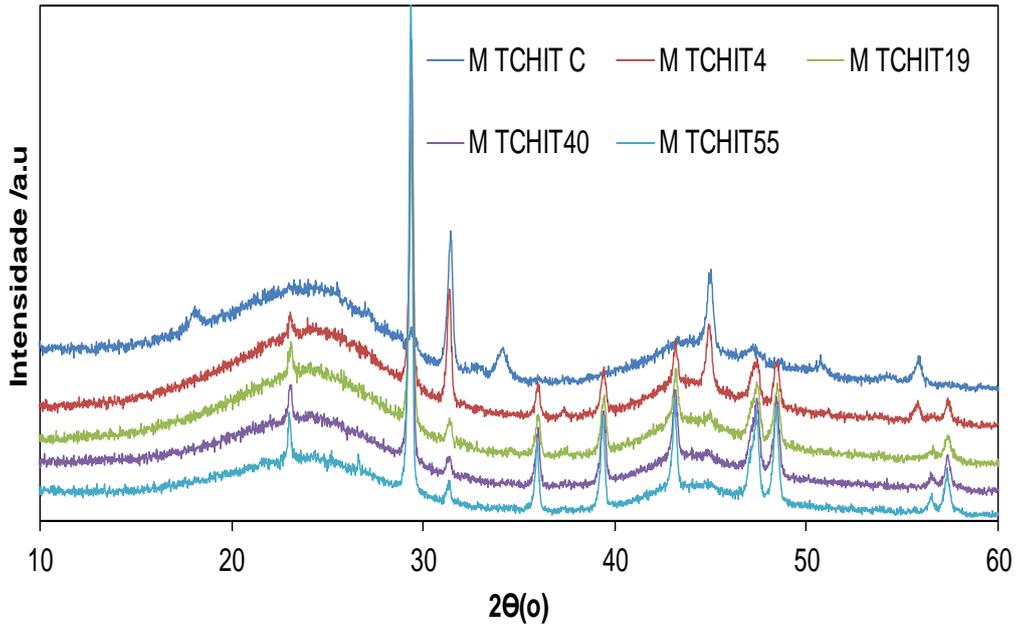


Figura 3.95: Diffractograma de raios X das amostras de carvões activados de madeira de Tchitioli (M TCHIT).

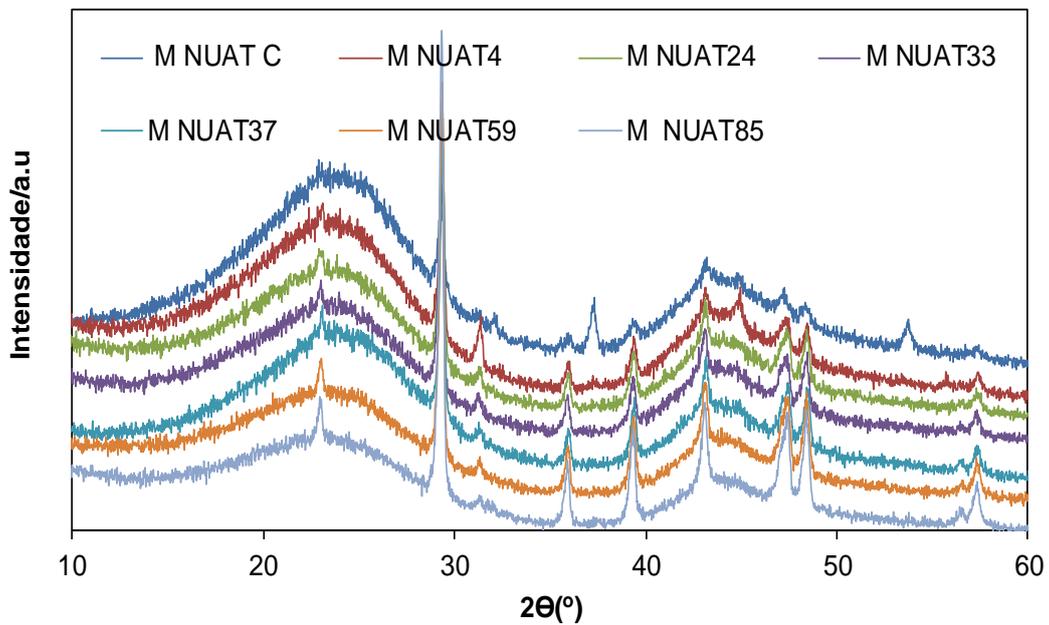


Figura 3.96: Diffractograma de raios X das amostras de carvões activados de madeira de Nuati (M NUAT).

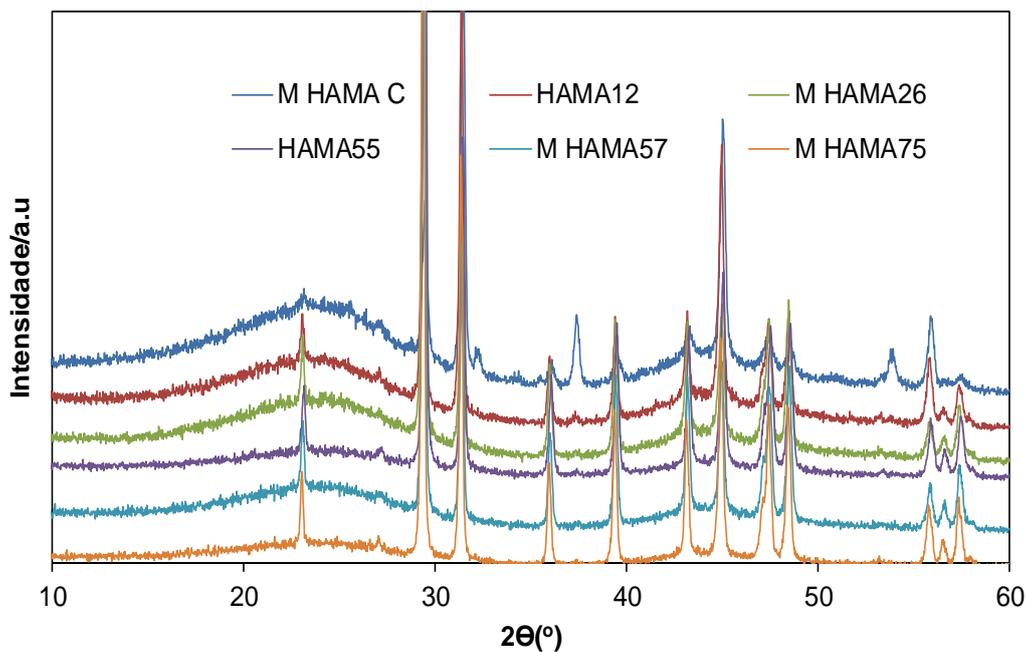


Figura 3.97: Diffractograma de raios X das amostras de carvões activados de madeira de Hama (M HAMA).

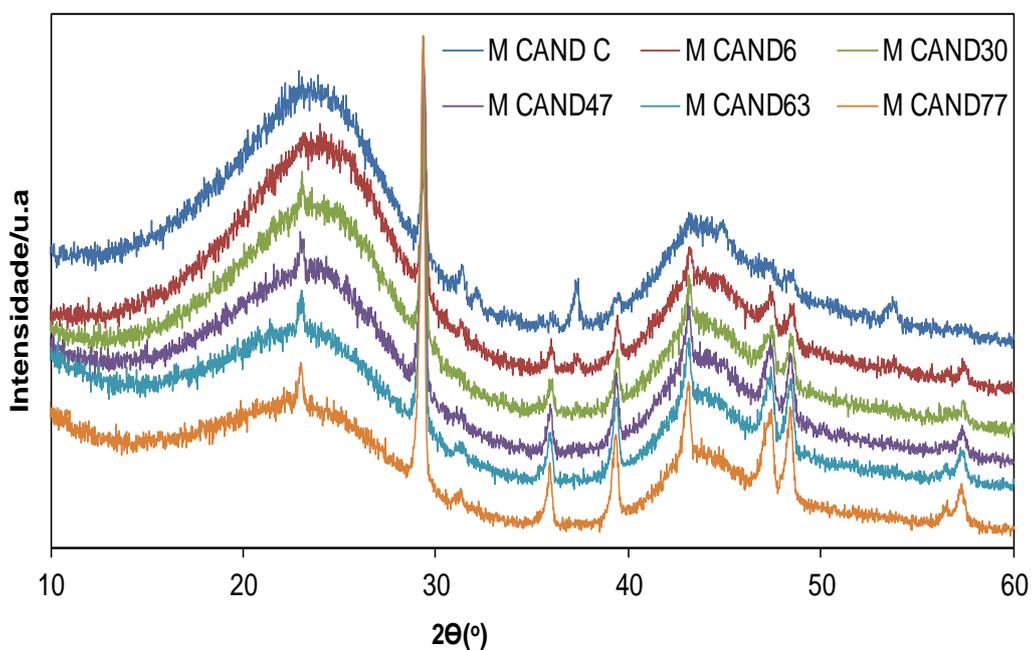


Figura 3.98: Diffractograma de raios X das amostras de carvões activados de madeiras de Candia (M CAND).

Tabela 3.21: Caracterização microestrutural das amostras M EMB.

| Amostra | d₀₀₂ | L_c(nm) | L_a(nm) | N_p (L_c/d₀₀₂) |
|----------------|------------------------|--------------------------|--------------------------|--|
| M EMB C | 0.378 | 0.95 | 2.95 | 2.5 |
| M EMB16 | 0.377 | 1.00 | 3.06 | 2.7 |
| M EMB35 | 0.378 | 1.02 | 2.92 | 2.7 |
| M EMB42 | 0.377 | 1.00 | 3.39 | 2.7 |
| M EMB51 | 0.379 | 0.98 | 3.05 | 2.6 |
| M EMB63 | 0.380 | 0.99 | 3.03 | 2.6 |

Tabela 3.22: Caracterização microestrutural das amostras C EMB.

| Amostra | d₀₀₂ | L_c(nm) | L_a(nm) | N_p (L_c/d₀₀₂) |
|----------------|------------------------|--------------------------|--------------------------|--|
| C EMB C | 0.383 | 0.99 | 3.56 | 2.6 |
| C EMB27 | 0.383 | 0.99 | 3.52 | 2.6 |
| C EMB33 | 0.377 | 0.98 | 4.22 | 2.7 |
| C EMB49 | 0.380 | 1.03 | 4.07 | 2.7 |
| C EMB63 | 0.377 | 1.04 | 3.85 | 2.8 |
| C EMB71 | 0.395 | 0.99 | 3.89 | 2.7 |
| C EMB73 | 0.375 | 0.99 | 3.67 | 2.7 |
| C EMB82 | 0.385 | 0.84 | 3.70 | 2.2 |

Tabela 3.23: Caracterização microestrutural das amostras S EMB.

| Amostra | d₀₀₂ | L_c(nm) | L_a(nm) | N_p (L_c/d₀₀₂) |
|----------------|------------------------|--------------------------|--------------------------|--|
| SEMB C | 0.378 | 0.98 | 3.57 | 2.6 |
| S EMB14 | 0.382 | 0.97 | 3.16 | 2.6 |
| S EMB29 | 0.378 | 0.97 | 3.35 | 2.5 |
| S EMB39 | 0.381 | 0.96 | 3.69 | 2.5 |
| S EMB62 | 0.382 | 0.99 | 3.78 | 2.6 |
| S EMB68 | 0.382 | 1.04 | 3.74 | 2.7 |

Tabela 3.24: Caracterização microestrutural das amostras M NJIL.

| Amostra | d₀₀₂ | L_c(nm) | L_a(nm) | N_p (L_c/d₀₀₂) |
|----------------|------------------------|--------------------------|--------------------------|--|
| M NJIL C | 0.378 | 0.98 | 2.81 | 2.6 |
| M NJIL14 | 0.374 | 0.97 | 2.84 | 2.6 |
| M NJIL40 | 0.380 | 1.01 | 2.75 | 2.7 |
| M NJIL59 | 0.381 | 1.02 | 2.76 | 2.7 |
| M NJIL66 | 0.386 | 1.01 | 2.64 | 2.6 |
| M NJIL73 | 0.386 | 0.96 | 3.28 | 2.4 |

Tabela 3.25: Caracterização microestrutural das amostras M TCHIT.

| Amostra | d₀₀₂ | L_c(nm) | L_a(nm) | N_p (L_c/d₀₀₂) |
|----------------|------------------------|--------------------------|--------------------------|--|
| M TCHIT C | 0.405 | 1.69 | 9.50 | 4.2 |
| M TCHIT4 | 0.378 | 1.03 | 3.61 | 2.7 |
| M TCHIT19 | 0.375 | 1.04 | 3.61 | 2.7 |
| M TCHIT40 | 0.377 | 0.96 | 3.58 | 2.5 |
| M TCHIT55 | 0.375 | 0.99 | 4.02 | 2.7 |
| M TCHIT85 | 0.368 | 1.02 | 3.51 | 2.8 |

Tabela 3.26: Caracterização microestrutural das amostras M NUAT.

| Amostra | d₀₀₂ | L_c(nm) | L_a(nm) | N_p (L_c/d₀₀₂) |
|----------------|------------------------|--------------------------|--------------------------|--|
| M NUAT C | 0.379 | 0.95 | 2.81 | 2.5 |
| M NUAT4 | 0.381 | 0.96 | 2.71 | 2.5 |
| M NUAT24 | 0.381 | 1.03 | 2.91 | 2.6 |
| M NUAT33 | 0.387 | 1.02 | 2.74 | 2.6 |
| M NUAT37 | 0.370 | 0.94 | 2.75 | 2.6 |
| M NUAT59 | 0.387 | 0.98 | 2.66 | 2.6 |
| M NUAT85 | 0.387 | 0.99 | 2.74 | 2.5 |

Tabela 3.27: Caracterização microestrutural das amostras M HAMA.

| Amostra | d₀₀₂ | L_c(nm) | L_a(nm) | N_p (L_c/d₀₀₂) |
|----------------|------------------------|--------------------------|--------------------------|--|
| M HAMA C | 0.380 | 1.03 | 3.59 | 2.7 |
| M HAMA 12 | 0.380 | 0.99 | 3.41 | 2.6 |
| M HAMA26 | 0.378 | 1.01 | 3.29 | 2.7 |
| M HAMA55 | 0.365 | 1.00 | 3.74 | 2.7 |
| M HAMA57 | 0.367 | 0.93 | 3.94 | 2.6 |
| M HAMA75 | 0.360 | 1.01 | 3.94 | 2.7 |

Tabela 3.28: Caracterização microestrutural das amostras M CAND.

| Amostra | d₀₀₂ | L_c(nm) | L_a(nm) | N_p (L_c/d₀₀₂) |
|----------------|------------------------|--------------------------|--------------------------|--|
| M CAND C | 0.379 | 0.99 | 3.02 | 2.5 |
| M CAND6 | 0.374 | 0.94 | 2.84 | 2.6 |
| M CAND30 | 0.377 | 0.96 | 2.84 | 2.6 |
| M CAND47 | 0.382 | 0.99 | 2.83 | 2.6 |
| M CAND63 | 0.384 | 1.01 | 2.91 | 2.6 |
| M CAND77 | 0.360 | 0.99 | 2.57 | 2.6 |

3.3.7 Microscopia electrónica de varrimento

Foram feitas análises por microscopia electrónica de varrimento do (SEM), para amostras seleccionados com intuito de encontrar informação adicional que se complementa com resultados os resultados obtidos por outras técnicas de caracterização como difração de raios X, difração de infravermelho e adsorção de nitrogénio a 77K e outras.

Vemos em detalhes nas figuras seguintes as imagens das amostras activadas fisicamente, que nos mostram as principais características da estrutura celular com características dos precursores lenhocelulosicos estudados.

Apesar das series de diferentes amostras, com diferentes graus de queima e respectiva carbonizados, apresentarem parâmetros estruturais bastante diversificados, o raio comum a quase todas elas é uma constante diversificada modificação das estruturas originais dos precursores.

3.3.7.1. Amostras activadas fisicamente

Estas modificações no caso dos carbonizados e das amostras activados com dióxido de carbono são essencialmente do nível ao nível da alteração das estruturas originais características dos precursores lenhocelulosicos. As paredes das estruturas celulares apresentam normalmente modificações que vão sendo tão mais intensas quanto maior é o grau de queima e consequentemente a intensidade da activação.

Por outro lado, uma caracterisitca comum a este processo é a confirmação de adsorventes na forma de partículas mesmo para grau de queima elevados.

As imagens de microscopia foram obtidas com uma tensão de 20kv, e diferentes ampliações.

Na figura 3.99, observa-se uma série de imagens obtidas para a amostra carbonizada da M EMB. A medida que se avança no grau de ampliação percebe-se um material na forma de partículas de diferentes dimensões, que mantem uma estrutura celular característica dos materiais lenhocelulosicos, muito impacta e pouco alterada, pois sofreu a ação apenas da temperatura, mas em atmosfera inerte.

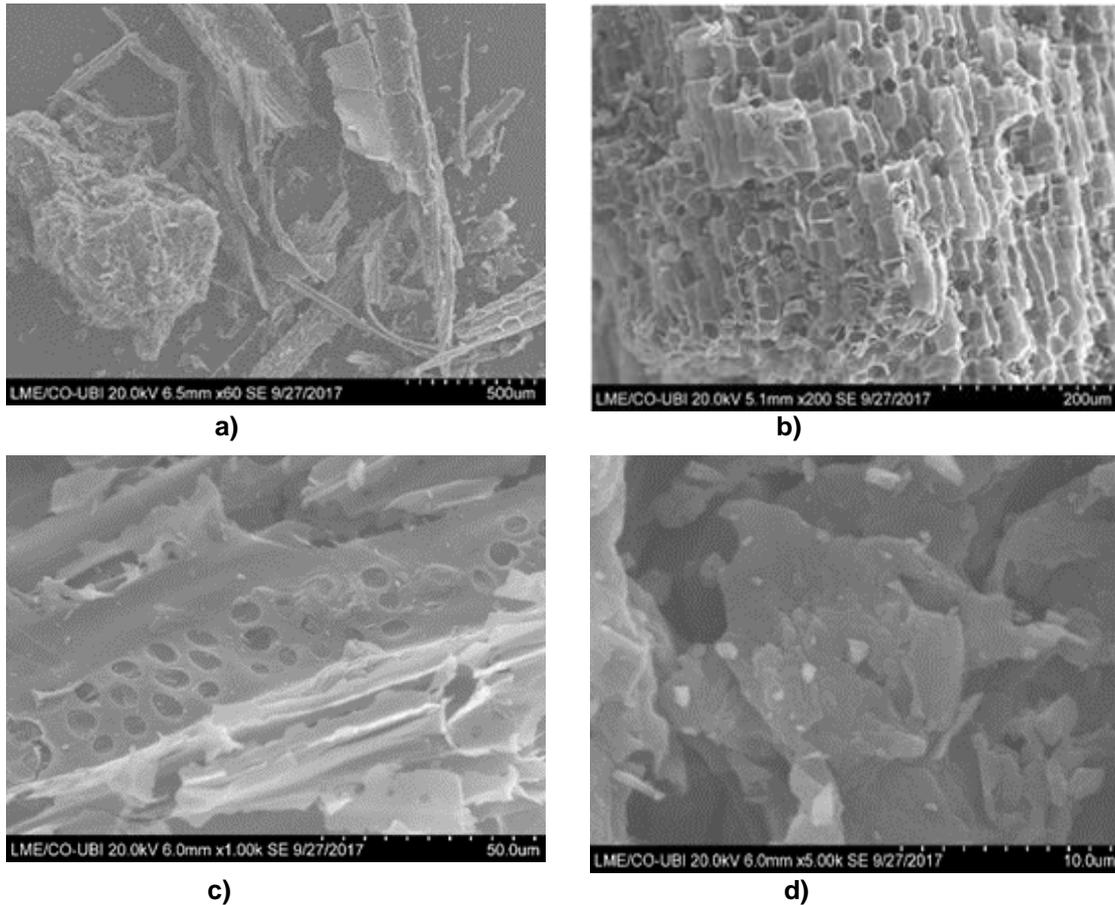


Figura 3.99: Imagens obtidas por SEM para as amostras carbonizadas, a) M EMB C 60X; b) M EMB C 200X; c) M EMB C 1000X d) M EMB C 5000X.

Nas figuras 3.100 seguiu-se a evolução da morfologia superficial e estrutural diferencial por microscopia por movimento. Observa-se uma alteração da estrutura inicial do carbonizado e mais próxima da estrutura do precursor, para uma superfície tão mais alterada quando mais activada é a amostra.

Esta alteração surge ao nível do aparecimento de uma estrutura cada vez mais fracionada, com quebras e fraturas a vários níveis. Queima mais elevados parte da amostra parece ter mesmo desaparecido, surgindo aberturas ou boracos, não condicentes ou a estrutura original, obviamente em resultado do contacto com o gás activante.

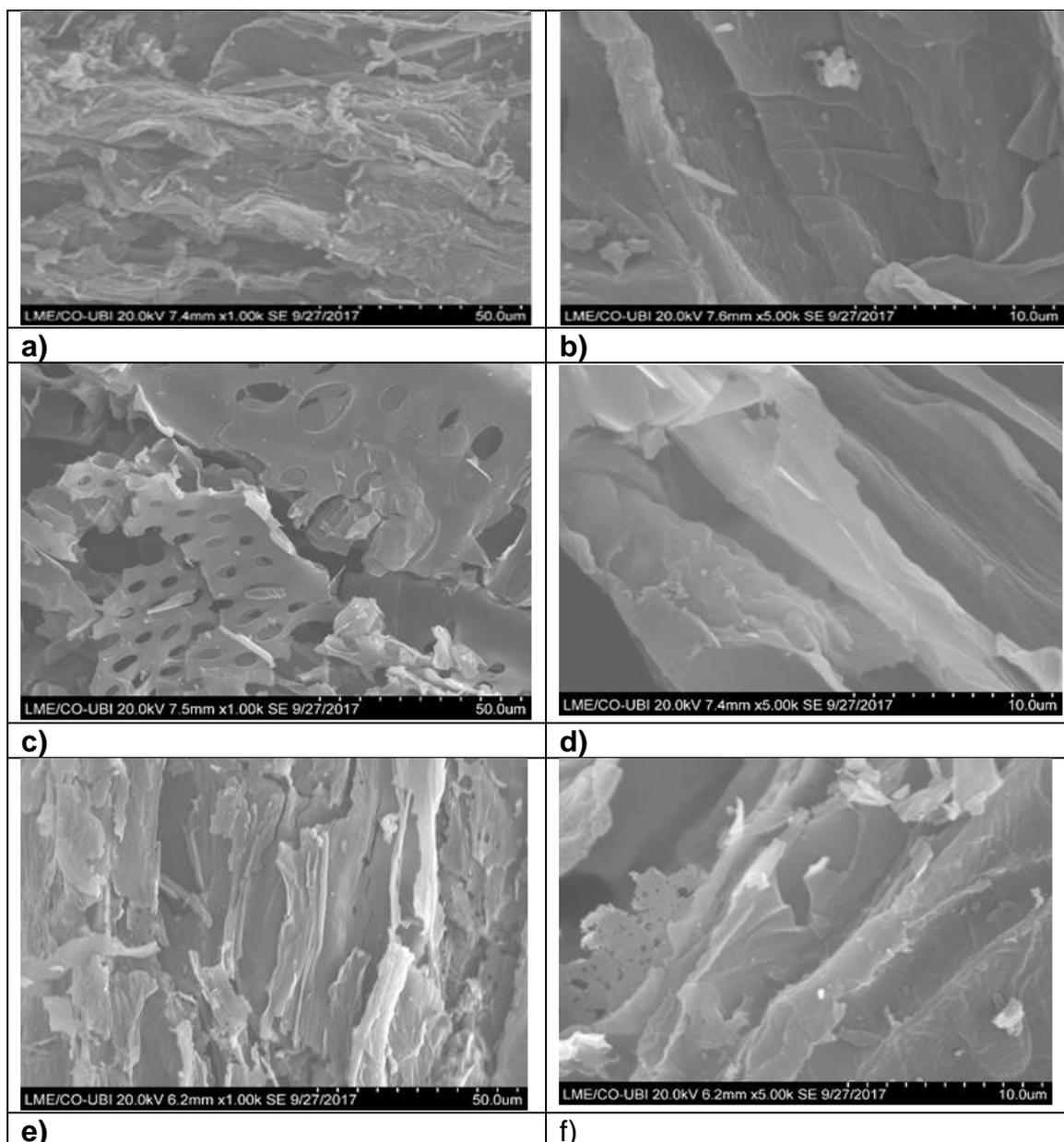


Figura 3.100: Imagens obtidas por SEM para as amostras activadas por dióxido de carbono, (1000 e 5000X). a) M EMB16 1000X, b) M EMB16 5000X M; c) M EMB42 1000XB; d) M EMB42 5000X ; e) M EMB63 1000X; f) M EMB63 5000X .

Nas imagens seguintes, figuras 3.101 é possível comparar a superfície de um conjunto de amostras activadas com dióxido de carbono, obtidas apartir de diferentes precursores lenhocelulosicos com graus de queima numa gama intermedia com limites entre 29% a 57%.

Observa-se que todos os CAs tem estruturas diferentes obviamente pelo facto de o grau de queima não ser exactamente igual para todos, mas essencialmente pela natureza do precursor.

.....3- Apresentação e discussão de Resultados

É claro a diferença entre as amostras C EMB33 e S EMB29. Na primeira parece haver uma cobertura por agregados ou partículas, enquanto que na segunda amostra há uma estrutura alveolar de paredes de baixa altura, mas com limites quadrados ou pentagonais.

No caso da amostra de M NJIL40 identifica-se uma estrutura fibrosa longitudinal, que surge pontuada por defeitos que resultam da oxidação do agente activante.

No caso da amostra de M TCHIT55 é claro o efeito do processo de activação, com o aparecimento de estruturas porosas desorganizadas, mas muitas abundantes para a amostra M HAMA57, parece existir uma estrutura fibrosa externa que quando activada permite a acesso uma estrutura mais interior preenchida por canais de diferentes perfis.

Por fim, num caso da amostra M CAND47 temos uma estrutura fibrosa canelar muito bem definida, pontuada por orifícios resultantes do processo de activação com dióxido de carbono.

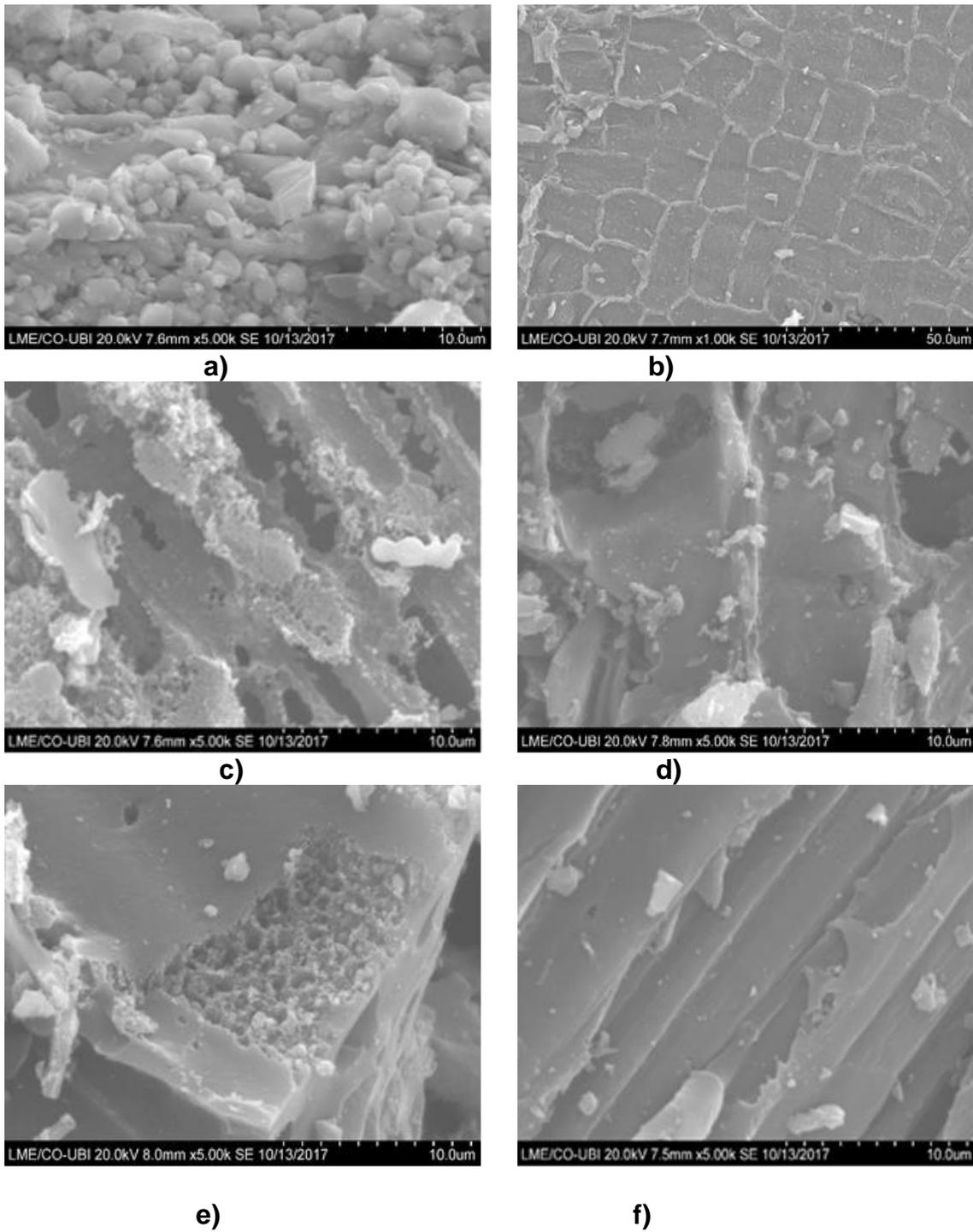


Figura 3.101: Imagens obtidas por SEM para as amostras activadas por dióxido de carbono, a) C EMB33 5000X; b) S EMB29 1000XC ; c) M NJIL 5000X ; d) M TCHIT55 5000XB; e) M HAMA57 1000XB ; f) M CAND47 5000X.

Na figura 3.102, observa-se uma série de imagens obtidas para uma amostra carbonizada da madeira Nuati representado na imagem (a) e outras de graus de queima diferentes. A medida que se avança no grau de ampliação percebe-se um material na forma de partículas de diferentes dimensões, que mantem uma estrutura celular característica dos materiais lenhocelulosicos, muito impacta e pouco alterada, pois sofreu a ação apenas da temperatura, mas em atmosfera inerte. Nestas figuras regista-se a evolução da morfologia superficial e estrutural diferencial por microscopia por movimento. Observa-se uma alteração da estrutura inicial do carbonizado e mais próxima da estrutura do precursor, para uma superfície tão mais alterada quando mais activada é a amostra.

Esta alteração surge ao nível do aparecimento de uma estrutura cada vez mais fracionada, com quebras e fraturas a vários níveis. Queima mais elevados parte da amostra parece ter mesmo desaparecido, surgindo aberturas ou boracos, não condicentes ou a estrutura original, obviamente em resultado do contacto com o gás activante. E estas amostras apresentam um grau de queima no intervalo de obtidas apartir de diferentes precursores lenhocelulosicos com graus de queima numa gama intermedia com limites entre 23% a 85%, com a possibilidade de comparar a superfície de uma amostra da outra estas amostras parecem mostrar uma estrutura fibrosa e muito bem definida, pontuada por orifícios resultantes do processo de activação com dióxido de carbono.

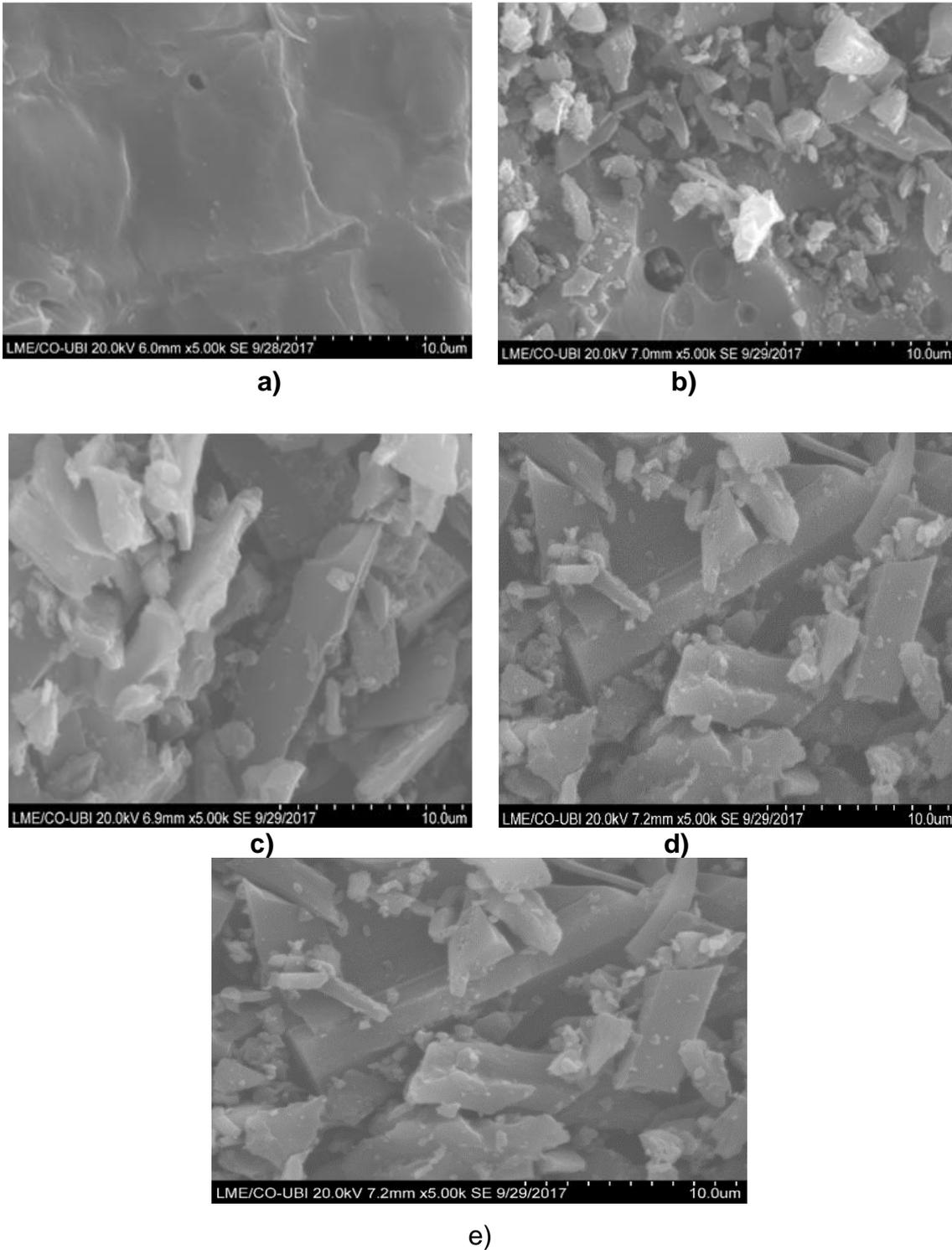


Figura 3.102: Imagens obtidas por SEM para as amostras activadas por dióxido de carbono, : a) M NUAT C XB ; b) M NUAT33 XB ; c) M NUAT59 XB ; d) M NUAT63 XB, e) M NUAT85 XB, 5000X.

3.3.7.2. Amostras Activadas Quimicamente.

As análises por SEM nas amostras ativadas quimicamente cuja as imagens são reveladas a seguir; mostram uma destruição quase completa da estrutura original dos precursores tanto para as activadas com H_3PO_4 , como para os activados com KOH.

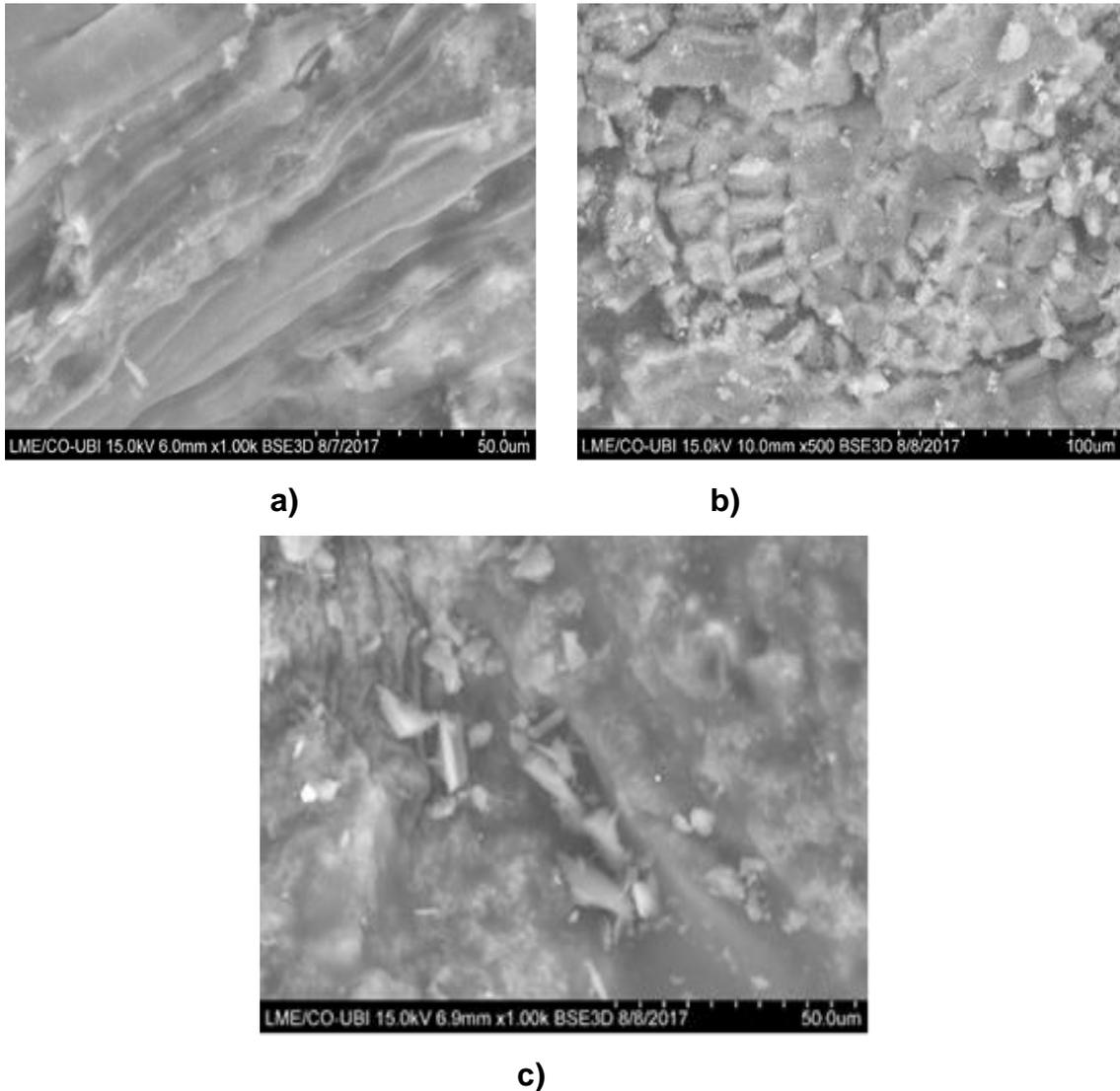


Figura 3.103: Imagens obtidas por SEM para as amostras activadas quimicamente com H_3PO_4 a) M EMB A 1000X ; b) S EMB A 500X ; c) M NUAT A 1000X.

No caso do processo de activação química com H_3PO_4 por impregnação, o que ressalta da observação das imagens obtidas por SEM é um aparente amolecimento da estrutura do precursor por parte do agente activante.

Isso fica claro no caso das estruturas canelada do M EMB e da estrutura celular da S EMB, bastando para isso fazer a comparação com a expectativa da superfície das amostras activadas por dióxido de carbono destes mesmos precursores figura 3.91 e 3.93 da activação física.

No caso da amostra de madeira de Nuati isso também se observa, embora a estrutura original seja menos perceptível, estando mesmo pelo menos nesta imagem, muito desenvolvida.

No caso da activação química, por mistura física, com KOH, o que ele parece acontecer é uma activação muito forte. Claramente a estrutura original do precursor desaparece e parece da origem a uma nova estrutura que resulta de processo tumultuoso, originando uma porosidade completamente nova.

Quando se comparam as amostras de M EMB e M NUAT esse ataque é demais evidente, em particular no caso da primeira amostra, em que no caso da primeira amostra, em que não parece restar qualquer restrição da estrutura original. No caso da amostra de S EMB surge uma superfície preenchida por orifícios que constituem uma rede muito densa deste tipo estrutural figura 3.104.

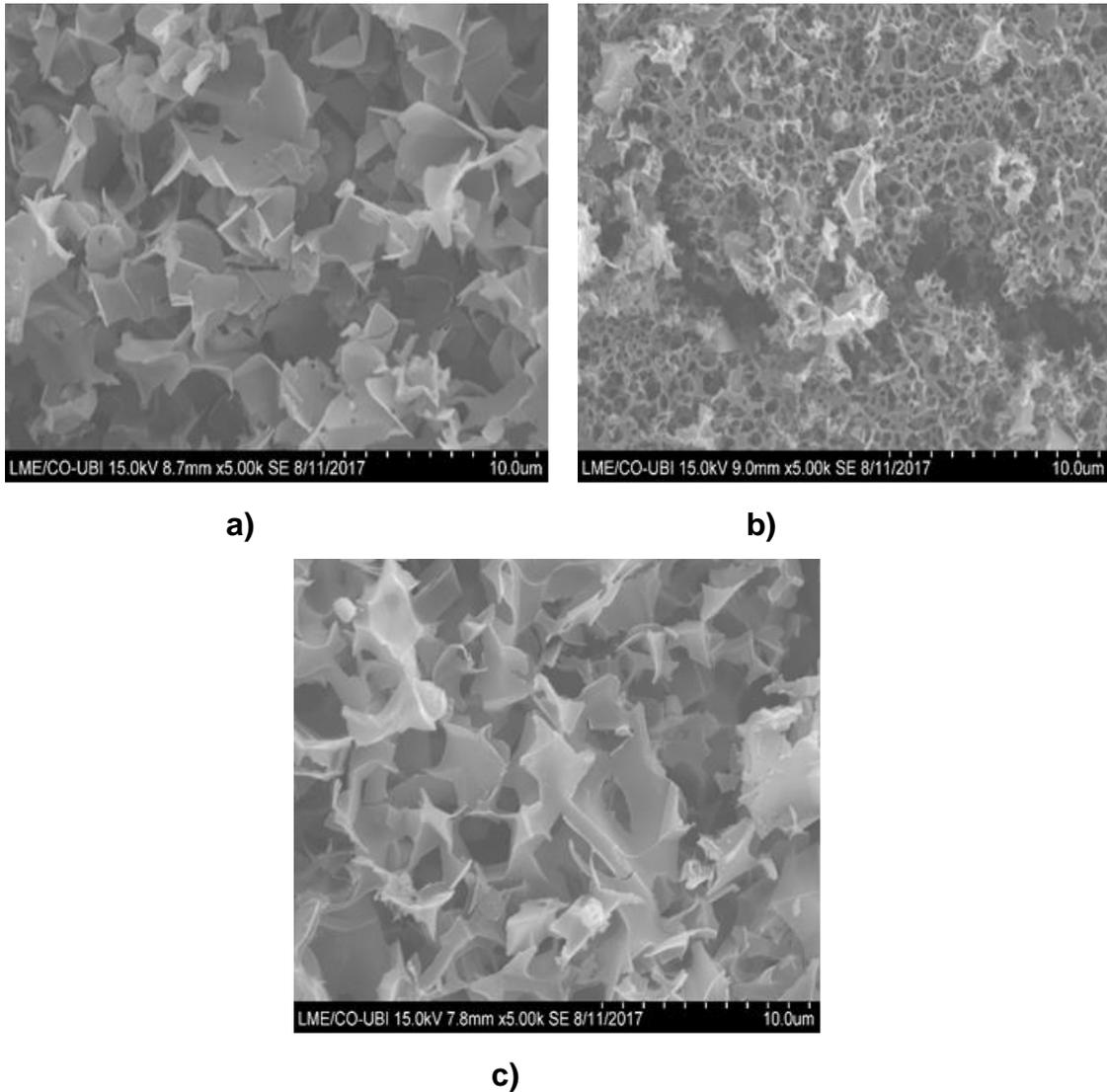


Figura 3.104: Imagens obtidas por SEM para as amostras activadas quimicamente com KOH a) M EMB B, b) S EMB B5, c) M NUAT B6.

3.4. Adsorção em fase líquida

As isotérmicas de adsorção de Diuron, Metomil e MCPA foram realizadas num conjunto de compostos de modificação. O doseamento destes compostos foi feito por UV-Vis a comprimento de onda característico dos mesmos.

3.4.1. Cinética de adsorção

Realizaram-se estudos cinéticos de adsorção com as amostras de CAs de Embondeiro e de Njiliti, com o propósito de conhecer o tempo necessário para em cada amostra alcançar o equilíbrio de adsorção de Diuron, Metomil e MCPA.

De salientar que as amostras foram submetidas a iguais condições de temperatura, pH e agitação como é relatado no nosso trabalho em especial na parte experimental. A curva de calibração para o Diuron foi obtida aos comprimentos de onda característica de 210 e de 248 nm previamente na figura 3.105, surge a reta de calibração obtida no valor de 30 ppm, próxima da solubilidade máxima do Diuron à temperatura de 298K.

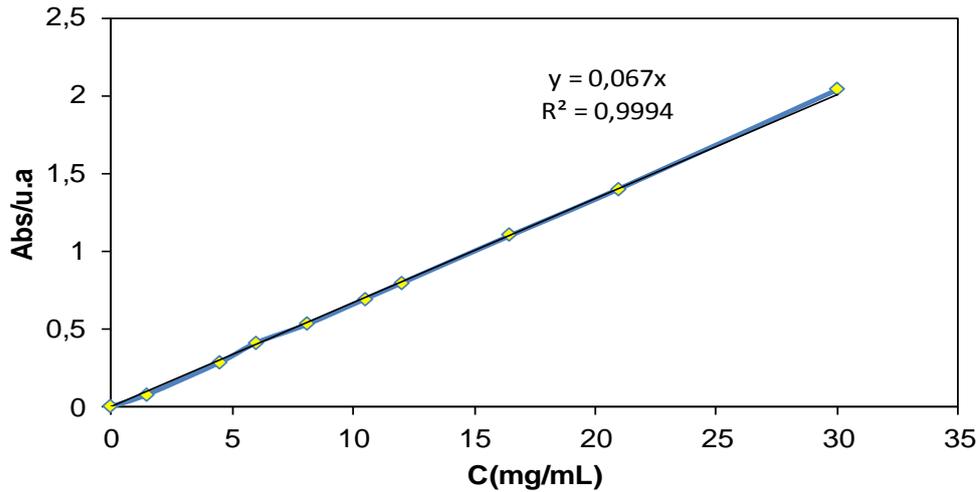


Figura 3.105: Curva de calibração de Diuron a 248 nm.

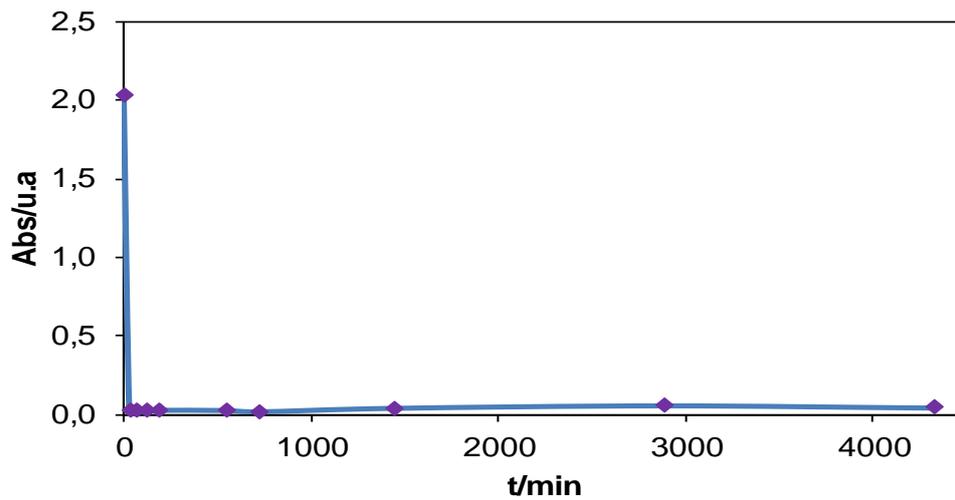


Figura 3.106: Cinética de adsorção de Diuron nas amostras de M EMB.

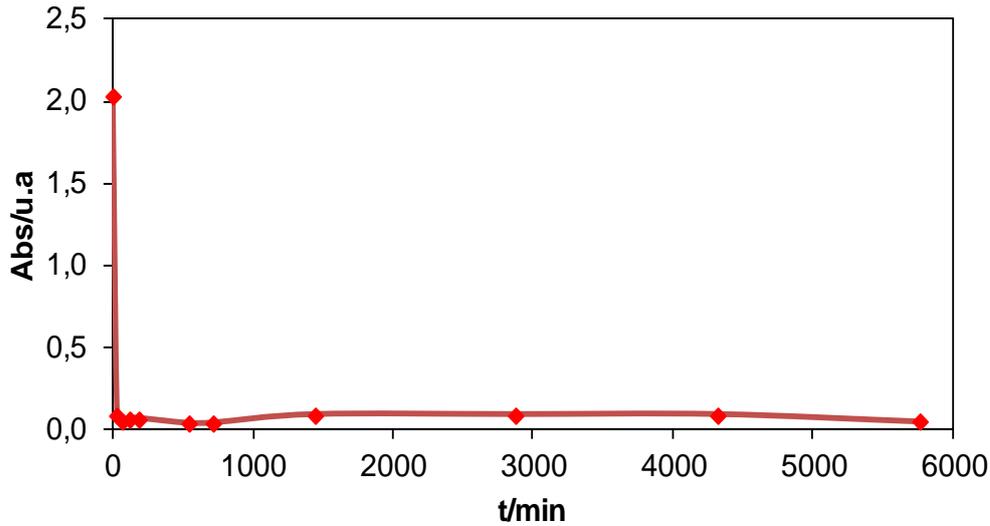


Figura 3.107: Cinética de adsorção de Diuron nas amostras de M NJIL.

3.4.2. Adsorção de Diuron em carvões activados fisicamente

As isotérmicas de adsorção de Diuron de carvões selecionados (CA) que são vistos nas figuras, 3.108 - 3.113 onde é notório a grande capacidade de remoção dos pesticidas pelos CAs produzidos com base em madeiras de Embondeiro.

Quando comparamos estes resultados com os carvões de M NJIL as capacidades de remoção observamos uma redução da capacidade de adsorção, que pode ser explicado pelas diferenças de volumes porosos importantes o que produzem o seguinte: quanto maior for o volume poroso maior será a capacidade de remover os pesticidas, sendo este facto verificado relativamente a outros pesticidas.

Um tempo ótimo de adsorção, figura 3.105 - 3.107, de acordo com o nosso estudo foi verificado no decorrer de 48 a 72 horas, sendo possível atingir o equilíbrio, garantindo para adsorção de Diuron. Desta forma considerou-se este o tempo escolhido para realizar os ensaios nas amostras estudadas.

A adsorção de Diuron a partir da fase líquida foi realizada em pH controlado (~ 7) e T (298 K) em banho agitador termostaticado, ao longo de 48 h (tempo de equilíbrio). A concentração residual do pesticida foi determinada por UV-Vis a comprimentos de onda característicos (210 ou 248 nm).

A adsorção de Diuron a partir da fase aquosa mostra uma correlação direta com os parâmetros estruturais dos adsorventes, ou seja, o volume de poros e a área de

superfície. As amostras altamente activadas, em particular de madeira Embondeiro, mostram uma interessante capacidade de adsorver Diuron da fase aquosa de acordo os resultados vistos pelas isotérmicas de adsorção em fase líquida apresentadas nas figuras seguinte.

Os resultados da adsorção de Diuron sobre os materiais de carbono produzidos, figuras 3.108 – 3.113, mostram que a quantidade adsorvida aumenta nas amostras carbonizadas para as amostras activadas, o que pode ser explicado à primeira vista, pelo desenvolvimento da estrutura porosa daqueles adsorventes. A adsorção obtida para a série de amostras M EMB, indica uma correlação direta entre a capacidade de adsorção e a área superficial, podemos observar um incremento do valor de Q_{ads} de 21 para 326 mg/g, com o aumento da área de superfície específica de 382 para 1148 m²/g. A mesma tendência é observada para as amostras C EMB33 e S EMB62. A forma das isotérmicas experimentais de S EMB62 e C EMB33, mostra que o patamar ainda não foi atingido, então podemos esperar que para essas amostras uma maior capacidade de adsorção possa ser alcançada. Outro aspecto particular das isotérmicas S EMB62 e C EMB33 é a curvatura para C_{eq} inferior a 7,5 mgL⁻¹. As amostras M EMB63 e C EMB33 têm área de superfície aparente semelhante, ABET, mas diferente largura de poro, respectivamente 0,87 e 2,91 nm, indicando que um pequeno tamanho de poro, dentro de certos limites, pode promover uma adsorção mais rápida na gama de concentração. Isto está de acordo com a literatura, o maior valor de ABET e o volume superior de poros explicam a maior quantidade adsorvida de Diuron pela S EMB62 [21, 89, 168, 173].

As amostras das séries de carvões de madeiras de Njiliti, Nuati, Tchitiotioli, Hama e Candeia, são de natureza básica, com valores de p_{cz} no intervalo entre 8,58 e 11.90. As amostras M TCHIT55 e M HAMA57 apresentam o maior valor de p_{cz} , respectivamente. As amostras testadas em fase líquida mostram que a capacidade máxima de adsorção para Diuron varia com as diferentes amostras sendo M EMB63 com 325 mg/g e M NUAT59 com capacidade máxima de adsorção de 275 mg/g.

Além disso, a natureza química básica das amostras contribui também para um processo de adsorção favorável de Diuron. A capacidade de adsorção aumenta com o valor de p_{cz} , por exemplo, para as amostras M EMB42, C EMB33 e S EMB62 o valor p_{cz} é 8,33, 9,13 e 10,40 e a capacidade de adsorção 177 a 275 mg/g,

respectivamente. Muito provavelmente ambos os aspectos, porosidade e natureza química, contribuem para o mecanismo de adsorção, mas favorável.

As amostras produzidas com percursores de Embondeiro com exceção da amostra S EMB C e C EMB C, apresentam uma natureza básica com pcz na faixa de 8,07 a 10,40, a que pode ser explicada pelos elétrons π deslocalizados nos planos basais, atuando como base de Lewis, e da química de superfície. Essa combinação de características é essencial para explicar a interessante capacidade de adsorção para a remoção de Diuron do meio aquoso. A capacidade máxima de adsorção atingiu 225 mg/g para a amostra S EMB62.

A análise dos resultados obtidos para a série M EMB indica que as características estruturais, ou seja, a área superficial específica e o volume de poros, têm um papel importante no processo de adsorção dos compostos estudados fase, que é complementada pela natureza química das amostras, pois a natureza básica favorece a adsorção de Diuron. Este trabalho mostra a adequação do uso de resíduos de Madeira de Embondeiro na produção de CAs, o que pode ser considerado um novo caminho para a valorização destes resíduos, com boas potenciais propriedades para a adsorção de pesticida.

A exemplo do que acabamos de afirmar podemos observar um incremento da quantidade adsorvida do pesticida (Diuron) quando a área superficial e o volume poroso aumenta, o que é visto nas amostras com um GQ de 63% onde se alcançou uma quantidade adsorvida de ~ 300 mg/g por grama de adsorvente, para uma concentração de equilíbrio de ~ 10 mgL⁻¹. As amostras altamente activadas, em particular de madeira Embondeiro, mostram uma interessante capacidade de adsorver Diuron da fase aquosa e adsorventes activados apresentam uma capacidade de adsorção significativa de Diuron.

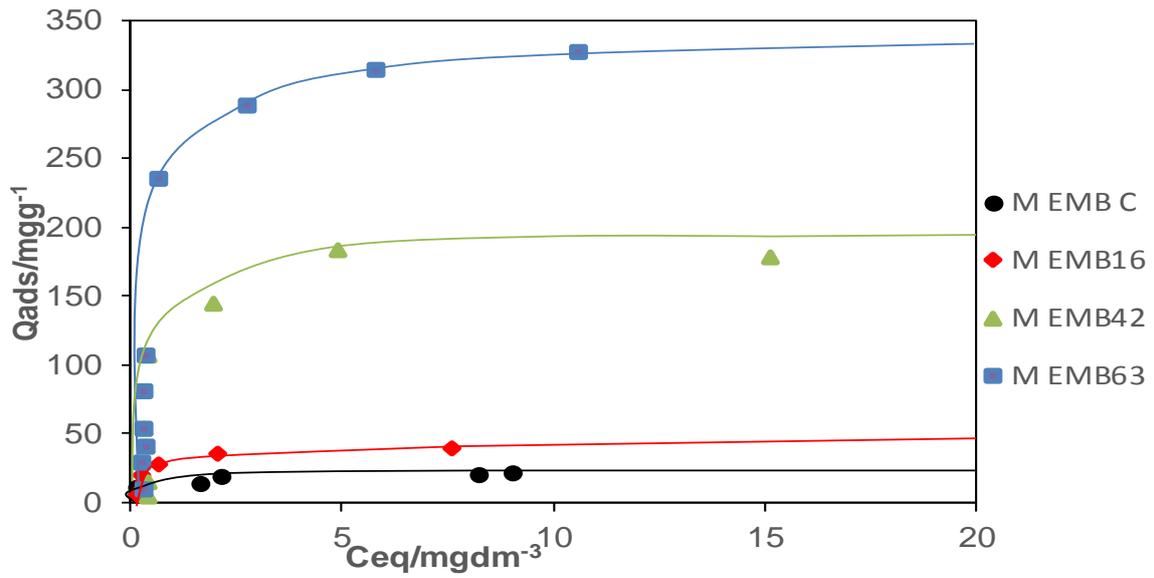


Figura 3.108: Isotérmicas de adsorção de Diuron para as amostras preparadas a partir de M EMB.

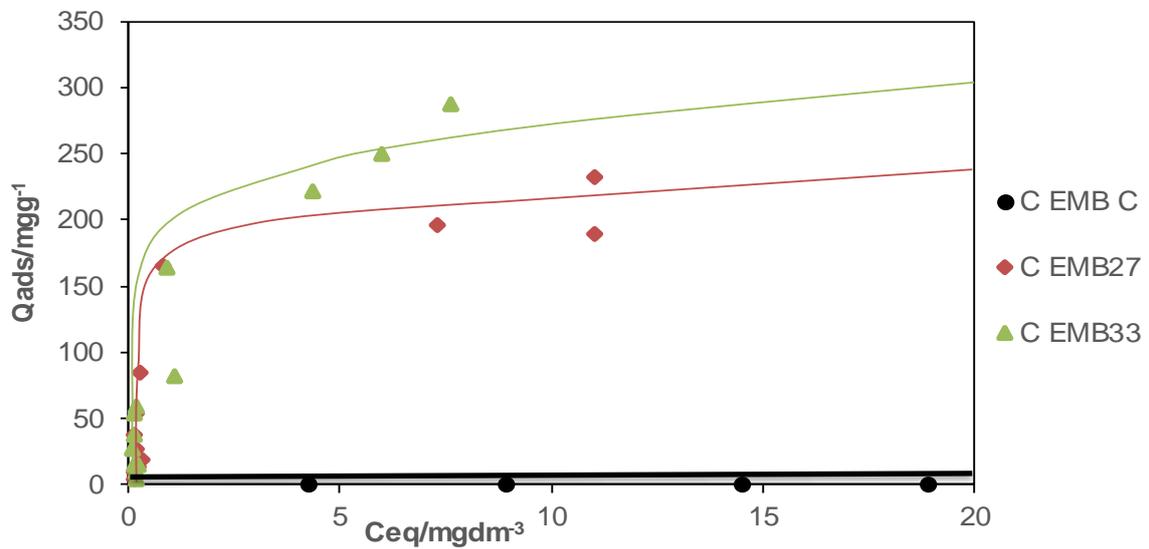


Figura 3.109: Isotérmicas de adsorção de Diuron para as amostras preparadas a partir de C EMB.

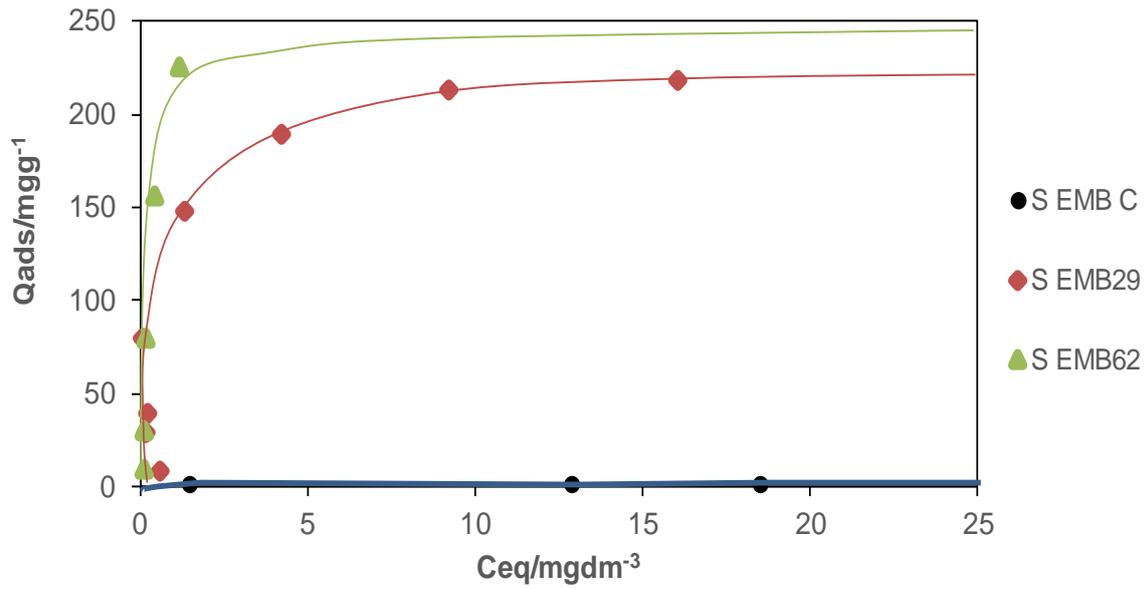


Figura 3.110: Isotérmicas de adsorção de Diuron para as amostras preparadas a partir de S EMB.

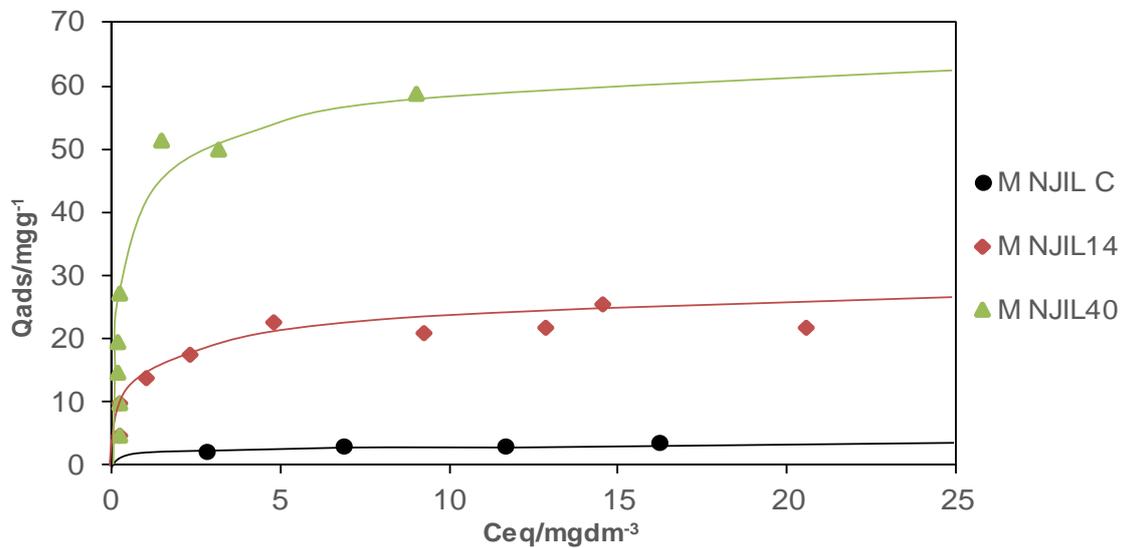


Figura 3.111: Isotérmicas de adsorção de Diuron para as amostras preparadas a partir de M NJIL.

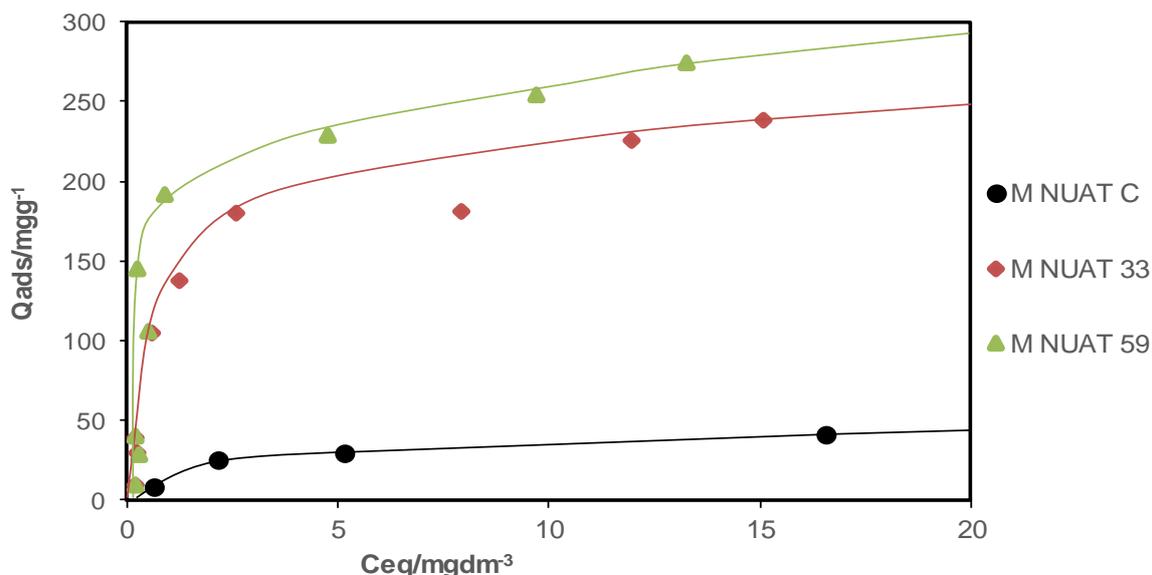


Figura 3.112: Isotérmicas de adsorção de Diuron para as amostras preparadas a partir de M NUAT.

Figura 3. 115. Análise dos resultados obtidos para a série M HAMA57, M CAND47, mostram uma capacidade máxima de adsorção de 210 mg/g por grama de adsorvente, para uma concentração de equilíbrio de $\sim 20 mgL^{-1}$. mostrando boa capacidade de adsorver Diuron na solução aquosa.

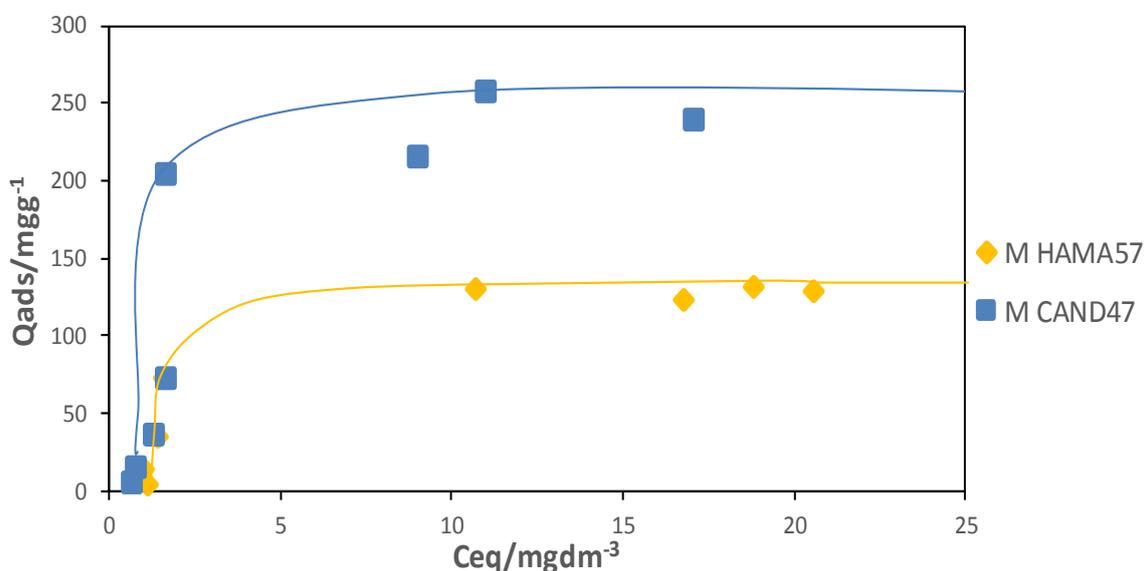


Figura 3.113: Isotérmicas de adsorção de Diuron para as amostras preparadas a partir de M HAMA, M CAND.

3.4.3. Adsorção de MCPA em carvões activados fisicamente.

Na fase inicial dos ensaios de adsorção de MCPA determinou-se a curva de calibração varrimento a uma determinação por UV-Vis a um comprimento de onda característico deste composto, 279 nm. A sua linearidade é respeitada até uma concentração de 500 ppm, figura 114.

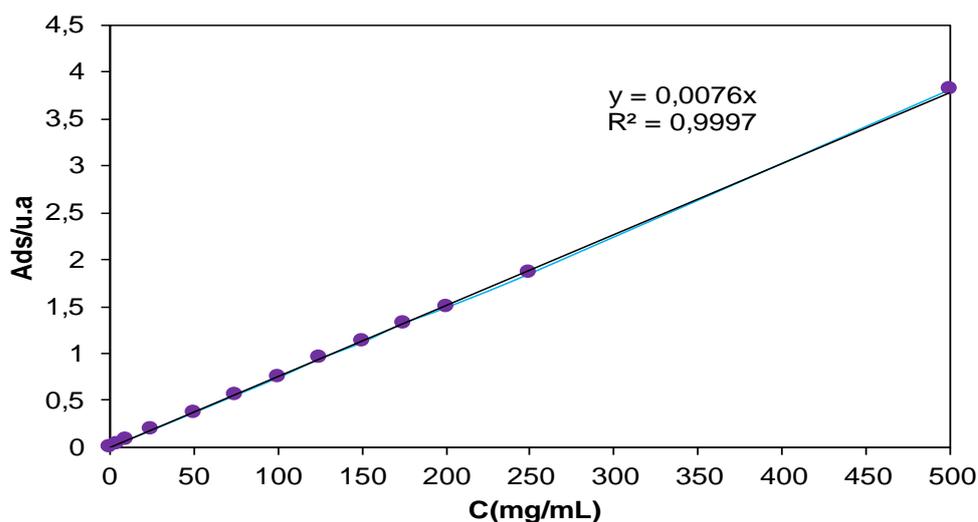


Figura 3.114: Curva de calibração da solução de MCPA a 279 nm.

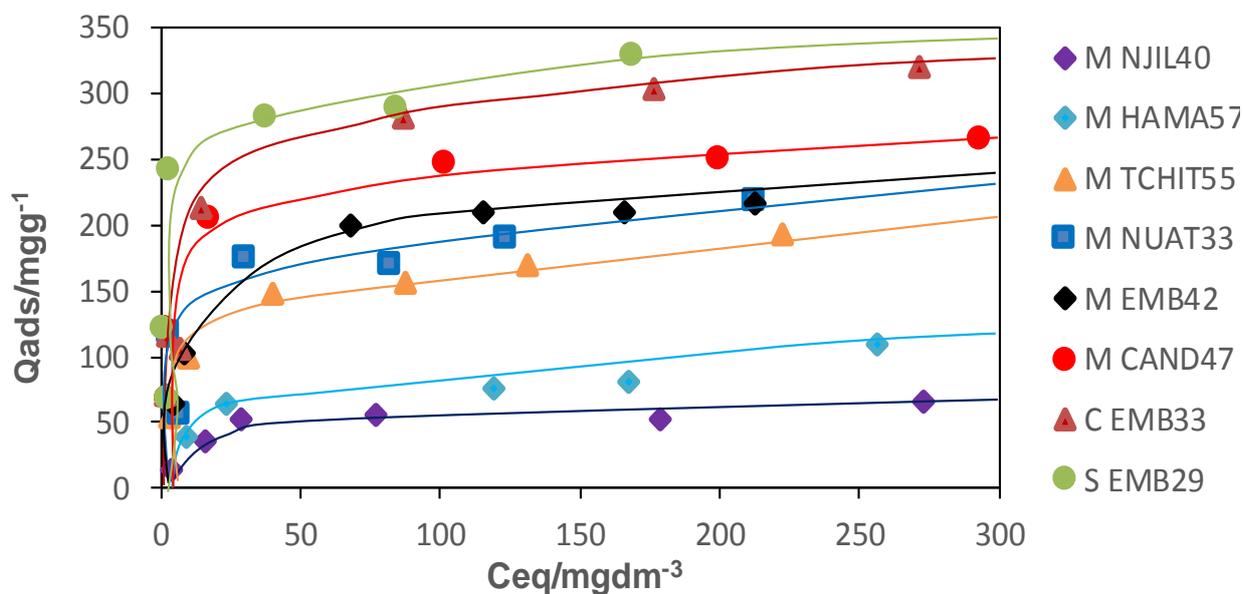


Figura 3.115: Isotérmicas de adsorção de MCPA para as amostras preparadas a partir de M EMB42, S EMB29, C EMB33, M NJIL40, M NUAT33, M TCHIT55, M HAMA57, M CAND47.

Para o estudo das isotérmicas de adsorção para o MCPA foi selecionado apenas um carvão activado para cada série de precursores estudados para testar a capacidade de adsorção destes materiais, apresentados na figura 3.115, onde se pode verificar que o CAs S EMB29 possui maior capacidade em remover o MCPA comparando com os outros. No extremo oposto os CAs M NJIL40 e M HAMA55 apresentam capacidade de remoção mais baixas. Como já referimos ao longo do trabalho, estes resultados devem-se as diferenças de volumes poroso, em particular o microporoso, uma vez que quanto maior é o volume microporoso maior é o poder de remoção dos pesticidas numa determinada solução aquosa.

As isotérmicas de equilíbrio apresentadas na figura 3.115 mostram que a capacidade máxima de adsorção varia com as diferentes amostras, variando de 45 a 325 mg/dm³, respectivamente para M NJIL40 e S EMB29.

Levando em consideração as características estruturais e o perfil das isotérmicas, em particular a capacidade máxima de adsorção, pode-se observar que a adsorção de MCPA é proporcional ao desenvolvimento poroso dos CAs. Valores mais altos de área de superfície aparente e volume de poros estão relacionados com valores mais altos para a capacidade máxima de adsorção. Vale a pena mencionar que a presença de pequenos microporos parece promover a adsorção de MCPA. Ao compararmos a capacidade máxima de adsorção das amostras de M TCHIT55 e M NUAT33, encontrou-se volume de microporo similar (V_0 , 0.30 e 0.31 cm³/g respectivamente), e uma redução da área de superfície externa (A_s , 47 a 22 m²/g), e desta feita foi verificado que a amostra M NUAT33 apresenta um maior poder de adsorção na ordem de (175 mg/g) do que a amostra M TCHIT55 (130 mg/g) de acordo a tabela 3.19.

Tendo em conta o pH da solução, a MCPA é predominantemente dissociada na forma ácida. No entanto, em nosso estudo, o incremento da basicidade da amostra não foi suficiente para contrabalançar a redução da área superficial aparente ou do volume de microporos, como por exemplo, para M TCHIT55 e M HAMA57.

A adsorção de MCPA alcançada foi bastante interessante com valores quase de 325 mg/dm³ de MCPA por grama de CA da amostra de S EMB29. A correlação desses valores com as características estruturais e químicas dos adsorventes permite inferir que a porosidade é o principal factor a influenciar a adsorção.

Todas as amostras são de natureza básica, com valores de pzc no intervalo entre 7.51 a 11.90 tabela 3.6. Das amostras analisadas os CAs S EMB29 e M HAMA57 apresentam o maior valor de pzc 10.40 e 11.90, respectivamente. Para as soluções MCPA, a capacidade máxima de adsorção é verificada em amostras de carvão activado da S EMB29.

Os estudos de adsorção de MCPA mostraram que os CAs testados mostram resultados interessantes para a remoção de pesticidas. Isto pode ser particularmente interessante e útil em países como Angola, onde os pesticidas foram vastamente e descuidadamente usados com a contaminação do solo e da água como consequência. As capacidades máximas de adsorção foram 325 mg/dm³ para MCPA, respectivamente.

Uma análise mais detalhada dos dados experimentais obtidos será discutida usando os modelos teóricos comuns, como Langmuir e Freundlich, que fornecem informações sobre a heterogeneidade do adsorvente, a força de adsorção e as interações adsorvente-adsorvente, entre outros.

3.4.4. Adsorção de Metomil em carvões activados fisicamente

Para o caso do metomil foi verificado um comprimento de onda característico de 233 nm. A curva de calibração está representada na figura 3.116 onde é possível observar que a linearidade vai aproximadamente até 33.5 ppm, em meio ácido.

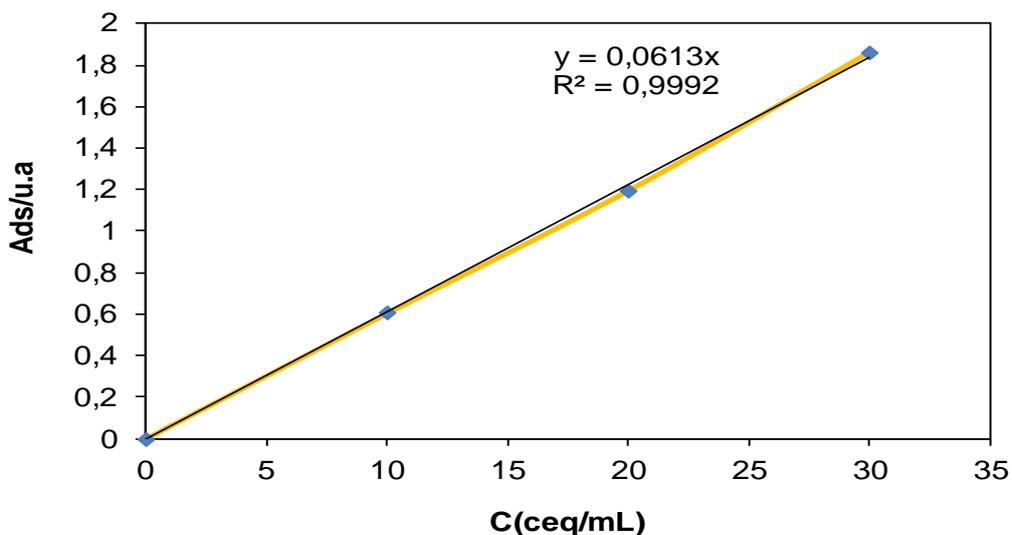


Figura 3.116: Curva de calibração da solução de Metomil

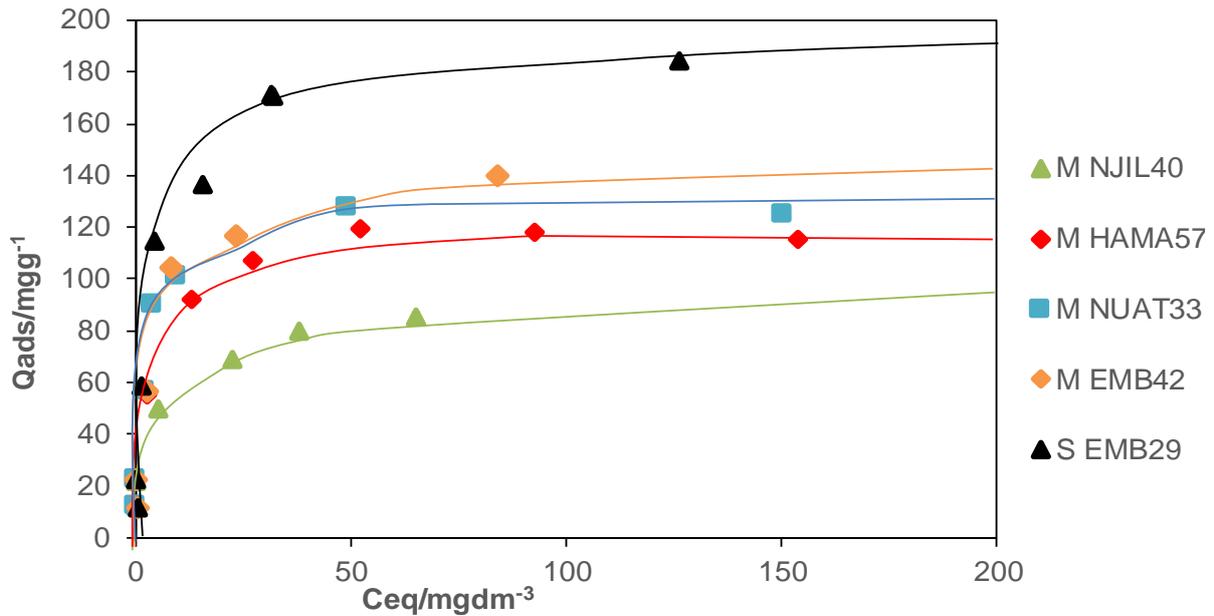


Figura 3.117: Isotérmicas de adsorção de Metomil para as amostras preparadas a partir de M EMB42, S EMB29, M NJIL40, M NUAT33, M HAMA57.

As isotérmicas de adsorção para o metomil que se obtiveram nos diferentes carvões por nós produzidos, são apresentados de forma nas figuras 3.117. É possível verificar variações na capacidade de adsorção dos nossos carvões em remover o pesticida metomil com os melhores resultados nos carvões S EMB29 e M EMB42. Do lado das quantidades adsorvidas menores surge o CA M NJIL40. Estes resultados corroboram com as diferenças existentes entre os volumes microporosos, visto que quando maior for o volume microporoso maior será quantidade de pesticida a ser adsorvido o que pode ser verificado nos ensaios realizados de acordo o gráfico genérico 3.117. das isotérmicas de adsorção dos CAs fisicamente com dióxido de carbono (CO₂).

Todas as amostras apresentaram quantidades adsorvidas de metomil em torno de 150 mg/g na concentração de equilíbrio de 1 mg/dm³. A quantidade máxima adsorvida 60 é ~170 mg/g [20, 164]. Em relação às soluções Metomill nas amostras analisadas, a capacidade máxima de adsorção 125 a 180 mg/g para S EMB29, e outros analisados.

A adsorção de Metomil atinge o valor máximo de cerca de 180 mg/g de CA. Este valor é alcançado numa amostra com uma estrutura porosa bem desenvolvida com valores de 1214 m²/g e 0.48 cm³/g S EMB29 e de natureza básica.

As características estruturais, nomeadamente A_s e V_0 desempenham um papel importante no processo de adsorção a partir da fase líquida, complementadas pela natureza química básica que favorece a adsorção de Metomil.

Os estudos de adsorção de Metomil, MCPA e Diuron mostraram que os CAs apresentam resultados interessantes para a remoção de pesticidas. As capacidades máximas de adsorção foram ~300 para Diuron ~ 325 para MCPA e ~180 mg/g para Metomil, respectivamente, o que pode ser particularmente interessante e útil em países como Angola, onde os pesticidas foram vastamente e descuidadamente usados com contaminação do solo e da água consequência. O interessante potencial dos resíduos de madeira das árvores Candeia, madeira Embondeiro semente de Embondeiro, casca de Embondeiro, madeira Njiliti e madeira Nuati, madeira Tchitiotioli, madeira Hama, madeira como precursores para a produção de CAs.

3.4.5. Adsorção de MCPA em carvões activados quimicamente.

Um dos objetivos deste trabalho, consistiu em preparar CAs de precursores lenhocelulosicos de Angola por activação química com H_3PO_4 e KOH e testar os mesmos na remoção de pesticidas representativos os resultados mostram que estes desperdícios apresentam um bom potencial para a produção de CAs por activação química.

O nosso estudo para este caso, centrou-se na análise dos CAs produzidos a partir da madeira de Embondeiro, madeira Nuati e das sementes do fruto do Embondeiro, sendo estes precursores os selecionados para a activação química, por apresentarem uma composição lenhocelulosica representativa.

A produção de CAs foi feita em forno tubular horizontal. Os precursores foram impregnados com H_3PO_4 e KOH e a activação realizada a $400^\circ C$ sob fluxo de nitrogênio por 1 horas à temperatura máxima após a activação, as amostras lavadas para remover o excesso de agente químico e outras substâncias residuais, como cinzas, e secas em estufa.

A adsorção de MCPA na fase líquida foi realizada a $25^\circ C$ sob um meio ácido, pH ~ 3. Após o tempo de contacto de 24 horas, as suspensões de CAs foram filtradas e a concentração de poluente residual determinada por espectrofotometria UV/Visível a 279 nm [15, 169].

As amostras de CA mostram área superficial aparente entre 1682 e 395 m²/g, volume de poros de 0,17 a 0,6 cm³/g e largura média dos poros em torno de 1,5 a 6.16 nm. A adsorção de MCPA tabela 3.20, poluentes perigosos e problemáticos, a partir de soluções aquosas, atingiu a capacidade máxima de adsorção de 600 mg/g e para os CAs quimicamente com H₃PO₄ em uma concentração de equilíbrio de 1 mg/dm⁻³, ver figura 3.118 e 3.119, [20, 164].

Dos resultados encontrados verificou-se, algumas diferenças que podem ser observadas entre os CAs produzidos, com H₃PO₄ sendo que os valores mais baixos são obtidos com os resíduos de madeira de Nuati quando a activação é feita com KOH e os maiores são observados aos activados com H₃PO₄, o que é visível com relação a área de superfície aparente, área externa e volume de poros para as amostras ativadas com estes agentes químicos figura 3.118 e 3.119.

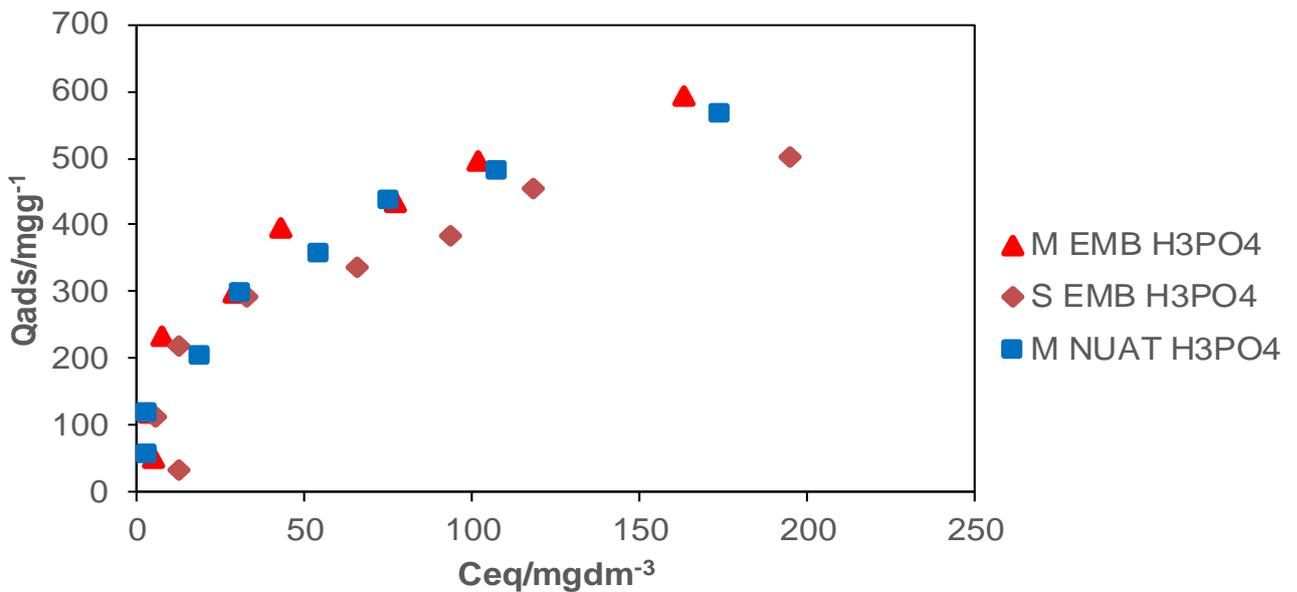


Figura 3.118: Isotérmicas de adsorção de MCPA para as amostras preparadas quimicamente com H₃PO₄.

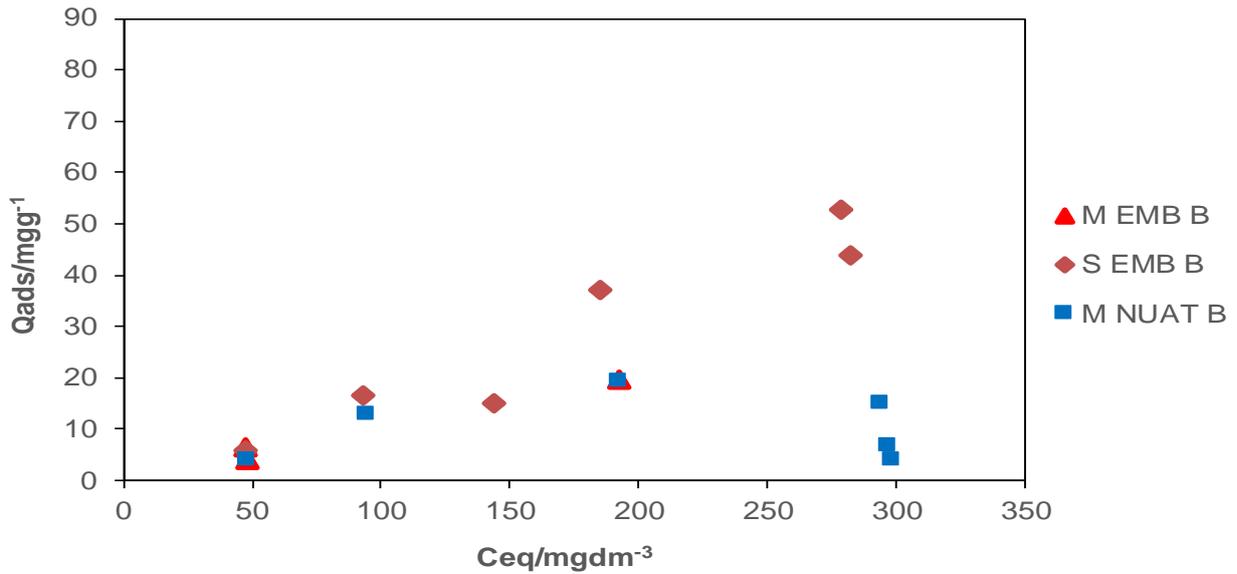


Figura 3.119: Isotérmicas de adsorção de MCPA para as amostras preparadas quimicamente com KOH.

3.4.6. Adsorção de Metomil em carvões activados quimicamente.

A preparação de CAs de precursores lenhocelulosicos de Angola por activação química com H_3PO_4 e KOH consistiu em testar os mesmos na remoção de pesticidas representativos os resultados encontrados mostram que estes desperdícios apresentam um bom potencial para a produção de CAs por activação química.

Para este caso concreto, centrou-se na análise dos CAs produzidos a partir da madeira de Embondeiro, madeira Nuati e das sementes do fruto do Embondeiro, sendo estes precursores os seleccionados para este teste por apresentarem uma composição lenhocelulosica representativa.

A produção de CAs foi feita em forno tubular horizontal. Os precursores foram impregnados com H_3PO_4 e KOH e a activação realizada a $400^\circ C$ sob fluxo de nitrogênio por 1 horas à temperatura máxima após a activação, as amostras lavadas para remover o excesso de agente químico e outras substâncias residuais, como cinzas, e secas em estufa.

Quando a adsorção de Metomil na fase líquida foi realizada a $25^\circ C$ sob um meio ácido, $pH \sim 3$. Após o tempo de contato de 24 horas, as suspensões de CAs foram filtradas e a concentração de poluente residual determinada por espectrofotometria UV/Visível a 233 nm [169].

As amostras de CA mostram área superficial aparente entre 1682 e 395 m²/g, volume de poros de 0,17 a 0,65 cm³/g e largura média dos poros em torno de 1.5 – 6.16 nm. A adsorção de MCPA tabela 3.20, poluentes perigosos e problemáticos, a partir de soluções aquosas, atingiu a capacidade máxima de adsorção de 110 mg/g H₃PO₄ e 60 mg/g KOH para os CAs quimicamente com H₃PO₄ em uma concentração de equilíbrio de 1 mg/dm⁻³ ver figura 3.122 a 3.123, [20, 164].

Dos resultados encontrados verificou-se, que não existe muitas diferenças que entre os CAs produzidos, com H₃PO₄ e KOH uma vez que o valor encontrado quase tem a mesma correlação o que não foi notório ao teste com MCPA figura 3.120 e 3.121.

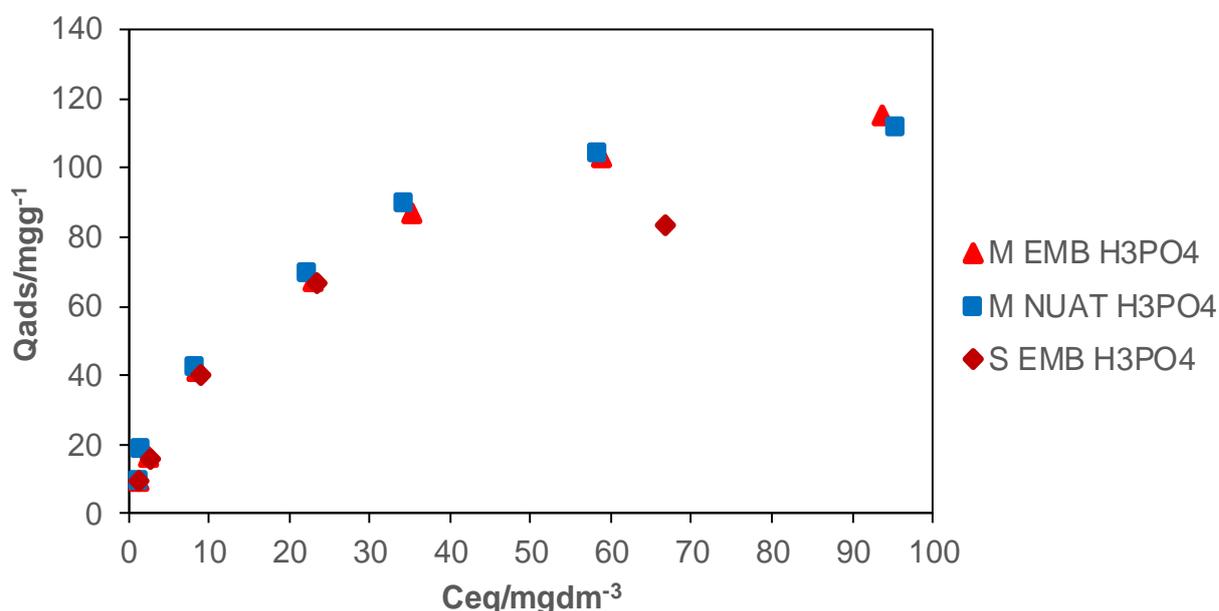


Figura 3.120: Isotérmicas de adsorção de Metomil para as amostras preparadas quimicamente com H₃PO₄.

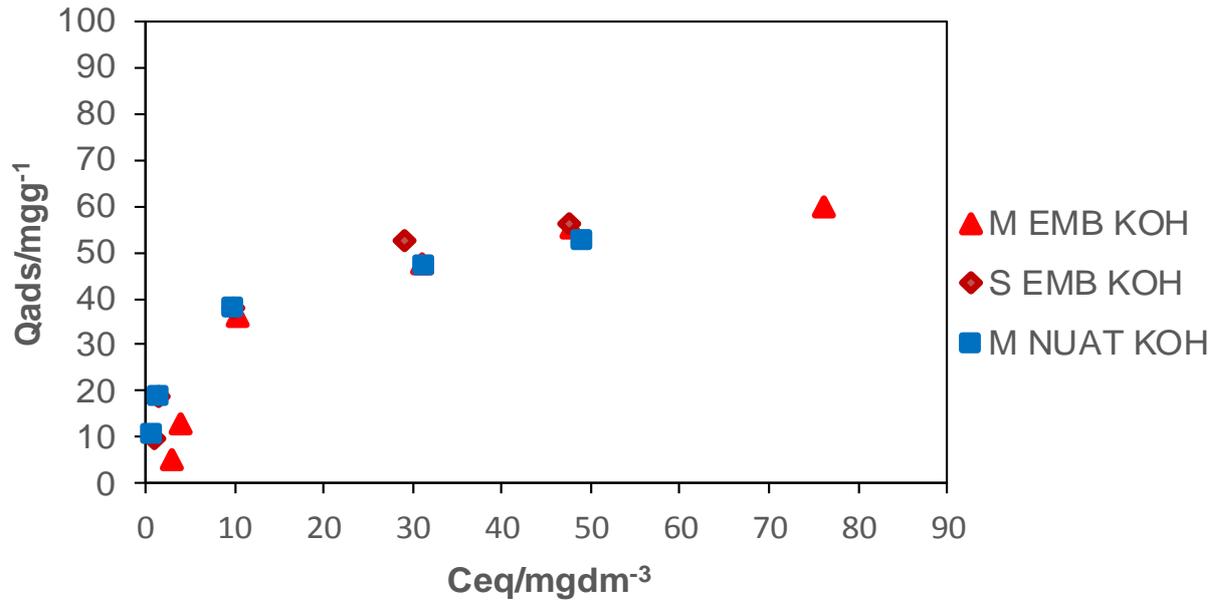


Figura 3.121: Isotérmicas de adsorção de Metomil para as amostras preparadas quimicamente com KOH.

Se tivermos de fazer uma analogia comparativa dos pesticidas estudados, vemos que MCPA é o pesticida mais removido pelo S EMB29 e C EMB33, sendo estes os carvões com maior capacidade de adsorção em comparação com Metomil e o mesmo acontece com os CAs quimicamente em que o MCPA volta a ser o pesticida mais adsorvido fazendo alusão as tabelas que retratam das equações de Langmuir e Freundlich.

Desta forma achamos estes carvões reunirem condições para serem aproveitados no tratamento de águas residuais e outras.

3.4.7. Análise das isotérmicas de adsorção em fase líquida utilizando os modelos de Langmuir e Freundlich.

Os ensaios de adsorção em fase líquida foram analisados recorrendo aos modelos de Lagmuir e de Frendlich, para pesticidas distintos.

Aplicação destas equações foi feita apenas em amostras selecionadas nomeadamente entre os CAs fisicamente. M EMB C, M EMB16, M EMB42, M EMB63; C EMB C, C EMB27, C EMB33; S EMB C, S EMB29, S EMB62, M NJIL C, M NJIL14, M NJIL40; M NUAT C, M NUAT4, M NUAT33, M NUAT37; M TCHIT55; M HAMA57; M CAND47. Em relação aos CAs quimicamente selecionamos as amostras

M EMB H_3PO_4 ; S EMB H_3PO_4 ; M NUAT H_3PO_4 . M EMB KOH; S EMB KOH; M NUAT KOH.

Os resultados obtidos são apresentados nas tabelas 3.29 - 3.36, para os CAs fisicamente. No caso dos CAs quimicamente surgem nas tabelas 3.37 - 3.40.

3.4.7.1. Aplicação das equações de Lagmuir e Frenlich as isotérmicas de fase líquida obtidas em carvões activados fisicamente

As isotérmicas registadas nos pontos anteriores mostram as diferentes isotérmicas de adsorção dos vários pesticidas obtidos nos carvões. Em consequência a aplicação das equações de Lagmuir e Freundlich refletem essas diferenças, é notório que as representações gráficas apresentam uma boa gama de linearidade mostrando a possibilidade de aplicação destas equações na interpretação das isotérmicas de adsorção para os vários sistemas adsorvato e adsorvente.

As representações gráficas destas equações são apresentadas no anexo 22 - 26, nomeadamente as referentes aos pesticidas Diuron; MCPA e Metomil. Nas tabelas seguintes surgem os valores obtidos para os parâmetros das equações de Langmuir e Freundlich.

Sendo que para equação de Langmuir os parâmetros de n_{mL} (monocamada de Langmuir) e K_L constante de Langmuir estimaram-se indispensáveis para descrever o comportamento de adsorção nos diferentes sistemas adsorvato-adsorvente. [10, 170].

Ao passo que para Freundlich encontramos seguintes parâmetros K_F e n_F , sendo que o primeiro parâmetro permite a avaliar a capacidade de adsorção do adsorvente, enquanto o segundo torna possível estimar a intensidade de adsorção. De referir que os valores elevados de n_F , indicam uma grande afinidade entre o adsorvato e o adsorvente, o que significa em dizer ou estimar o que sempre que $n_F > 1$ a adsorção é favorável e quando $n_F < 1$ a adsorção é desfavorável. Em geral, observa-se que os valores de K_F são semelhantes ou superiores aos valores de quantidade máxima adsorvida, retirados diretamente das isotérmicas experimentais pondo em evidência que a equação de Freundlich não deve ser a mais adequada, casos em que os pontos experimentais mostram que se alcançam um patamar na quantidade adsorvida.

Dos resultados obtidos verifica-se o aumento das capacidades de monocamadas quando se avança para as amostras com maior grau de queima, se tivermos de observar ou ter em conta os resultados encontrados K_{mL} , K_L , K_F , nF encontrados nas tabelas 3.29 – 3.40, vemos que os valores destes parâmetros são crescentes com os G.Q. dos mesmos, assim acontece com o volume poroso e área superficial, destes materiais ver tabela 3.19 e 3.20, o que chega a ser coerente com os resultados encontrados, se tivermos em atenção a adsorção de nitrogénio e pcz, tabela 3.6, de salientar que a área superficial específica e o volume de poros, têm um papel importante no processo de adsorção de líquidos, fase, que é complementada pela natureza química das amostras, pois a natureza básica favorece a adsorção dos pesticidas com exceção do S EMB C.

As amostras de CAs atingiram área superficial aparente e volume de poros de até 2298 m²/g e 0,99 cm³/g, respectivamente, e uma largura média de poros entre 0,65 a 3,52 nm. Todas as amostras, com exceção da amostra S EMB C, apresentam uma natureza básica. Lembrar que os CAs de M NJIL40, M HAMA57 e M TCHIT55 são adsorventes que apresentam menor poder ou capacidade de adsorção menos para todos os pesticidas, em comparação com os outros CAs de acordo os dados apontados nas tabelas acima mencionadas e em função das Isotérmicas apresentadas figuras 3.108–3.113; 3.115 – 3.121.

3.4.7.2. Adsorção de Diuron

Após a aplicação destes modelos foi possível verificar através da análise dos parâmetros de ambos os modelos de acordo as tabelas seguintes 3.29 - 3.34 que existe uma melhor aplicabilidade do modelo de Langmuir a este tipo de sistema pois foi possível obter uma gama de linearidade bastante razoável, e a capacidade da monocamada é muito semelhante à quantidade máxima adsorvida retirada diretamente da isotérmica, observando-se um melhor ajuste da forma da isotérmica ao modelo de Langmuir.

Observando valores de K_L confirma-se que a monocamada nestas amostras aumentam com o grau de queima. Os valores mais baixos são encontrados nas amostras carbonizadas e nas de menor grau de queima corroborando os parâmetros obtidos com os resultados das isotérmicas experimentais confirmando o potencial dos materiais para o efeito da remoção de Diuron em soluções aquosas, observando-se

um incremento dos valores de n_{mL} , em quase todos os casos, com o aumento do grau de queima o que de que os valores de n_{mL} sobem ligeiramente em quase todos os casos com o aumento do grau de queima o que de certa maneira é concordante com as outras técnicas aplicadas no mesmo processo.

Tabela 3.29: Parâmetros obtidos pela aplicação das equações de Langmuir e Freundlich às isotérmicas de adsorção de Diuron nas amostras M EMB.

| Amostra | Langmuir | | Freundlich | |
|---------|---|--|------------|-----|
| | $n_{mL} \times 10^4 / \text{mmol g}^{-1}$ | $K_L \times 10^{-3} / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$ | KF | nF |
| M EMB C | 0,10 | 187 | 0,22 | 3,5 |
| M EMB16 | 0,17 | 65 | 0,62 | 3,3 |
| M EMB42 | 0,79 | 405 | 1,88 | 3,7 |
| M EMB63 | 1,54 | 249 | 4,83 | 2,9 |

Tabela 3.30: Parâmetros obtidos pela aplicação das equações de Langmuir e Freundlich às isotérmicas de adsorção de Diuron nas amostras C EMB.

| Amostra | Langmuir | | Freundlich | |
|---------|---|--|------------|-----|
| | $n_{mL} \times 10^4 / \text{mmol g}^{-1}$ | $K_L \times 10^{-3} / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$ | KF | nF |
| C EMB C | 0,0 | 174 | 0,00 | 7,2 |
| C EMB27 | 1,01 | 339 | 3,31 | 2,5 |
| C EMB33 | 1,17 | 303 | 8,21 | 1,9 |

Tabela 3.31: Parâmetros obtidos pela aplicação das equações de Langmuir e Freundlich às isotérmicas de adsorção de Diuron nas amostras S EMB.

| Amostra | Langmuir | | Freundlich | |
|---------|---|--|------------|------|
| | $n_{mL} \times 10^4 / \text{mmol g}^{-1}$ | $K_L \times 10^{-3} / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$ | KF | nF |
| S EMB C | 0,0 | 64 | 0,00 | 11,2 |
| S EMB29 | 0,99 | 289 | 1,74 | 4,8 |
| S EMB62 | 1,21 | 549 | 3,08 | 3,7 |

Tabela 3.32: Parâmetros obtidos pela aplicação das equações de Langmuir e Freundlich às isotérmicas de adsorção de Diuron nas amostras M NJIL.

| Amostra | Langmuir | | Freundlich | |
|----------|---|--|------------|------|
| | $n_{mL} \times 10^4 / \text{mmol g}^{-1}$ | $K_L \times 10^{-3} / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$ | KF | nF |
| M NJIL C | 0,01 | 92 | 0,03 | 3,43 |
| M NJIL14 | 0,09 | 39 | 0,17 | 5,11 |
| M NJIL40 | 0,26 | 51 | 0,62 | 3,87 |

Tabela 3.33: Parâmetros obtidos pela aplicação das equações de Langmuir e Freundlich às isotérmicas de adsorção de Diuron nas amostras M NUAT.

| Amostra | Langmuir | | Freundlich | |
|----------|---|--|------------|------|
| | $n_{mL} \times 10^4 / \text{mmol g}^{-1}$ | $K_L \times 10^{-3} / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$ | KF | nF |
| MNUAT C | 0,20 | 89 | 0,71 | 2,14 |
| M NUAT33 | 1,02 | 270 | 10,73 | 1,77 |
| M NUAT59 | 1,27 | 202 | 4,69 | 2,32 |

Tabela 3.34: Parâmetros obtidos pela aplicação das equações de Langmuir e Freundlich às isotérmicas de adsorção de Diuron nas amostras M HAMA e M CAND.

| Amostra | Langmuir | | Freundlich | |
|----------|---|--|------------|------|
| | $n_{mL} \times 10^4 / \text{mmol g}^{-1}$ | $K_L \times 10^{-3} / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$ | KF | nF |
| M HAMA57 | 0,59 | 195 | 1,02 | 4,2 |
| M CAND47 | 1,14 | 42 | 2,99 | 2,34 |

3.7.1.2. Adsorção de MCPA

Na tabela 3.35 apresentam-se os resultados da aplicação das equações de Langmuir e Freundlich das amostras ativadas fisicamente na remoção do MCPA.

Na verdade, é notório o aumento das capacidades de monocamadas, isto é, com o aumento do grau de queima das nossas amostras aumenta o número de monocamadas, tendo em conta os volumes porosos e as áreas superficial aparente das amostras em questão na adsorção de MCPA em solução aquosa destacando valores n_{mL} e K_F que por sua vez vão de encontro a satisfação das isotérmicas de adsorção em fase líquida do pesticida MCPA, observados na figura 3.115, corroboram com os resultados que nos são fornecidos pelos da tabela 3.35, em função do ponto de p_{cz} (tabela 3.6) e dos G.Q. de cada amostras analisada e do seu potencial em remover os pesticidas em função da sua porosidade e do volume poroso, logo o aumento e diminuição que vemos na tabela em questão em que tanto a constante de Langmuir e Freundlich a acompanhado de uma tendência adsortiva.

Olhando para as tabelas correspondentes podemos aferir que K_L que foi determinado com a ordenada na origem e a n_{mL} ainda que a ordenada é a razão entre C_{eq} / n_{ads} , se traduzirá num erro associado a K_L bastante elevado.

Em suma a forma das isotérmicas, comparativamente com as correspondentes as isotérmicas de MCPA, apresentam uma capacidade de adsorção mais baixas nas amostras de M NJIL40 e a mais alta nas S EMB29 e aos outros desta série apresentam valores intermédios como era de se esperar.

Tabela 3.35: Parâmetros obtidos pela aplicação das equações de Langmuir e Freundlich às isotérmicas de adsorção de MCPA.

| Amostra | Langmuir | | Freundlich | |
|-----------|--|---|------------|-------|
| | $n_{mL} \times 10^4$ / mmol g^{-1} | $K_L \times 10^{-3}$ / $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$ | KF | nF |
| M EMB42 | 1,16 | 31 | 1,10 | 3,13 |
| C EMB33 | 1,52 | 50 | 1,55 | 7,00 |
| S EMB29 | 1,47 | 22 | 1,85 | 2,63 |
| M NJIL40 | 0,30 | 68 | 0,29 | 149 |
| M NUAT33 | 1,11 | 17 | 1,100 | 2,40 |
| M TCHIT55 | 0,94 | 55 | 0,92 | 6,67 |
| M HAMA57 | 0,78 | 6,2 | 0,61 | 2,82 |
| M CAND47 | 1,31 | 42 | 1,27 | 11,41 |

3.7.1.3. Adsorção de Metomil

Na tabela 3.36 estão representadas os parâmetros obtidos por aplicação das equações de Langmuir e Freundlich, sendo possível confirmar a tendência da capacidade adsorptiva, dos precursores encontrados na tabela referida anteriormente sendo de diferentes amostras e na figura 3.117.

Analises feitas no decorrer deste trabalho e para este caso foi notório verificar a variação dos parâmetros n_{mL} e K_L , de considerar que o grau de queima, área superficial externa, volume poroso pcz , influenciaram bastante na variação destes parâmetros, visto que as amostras selecionadas para os ensaios de Metomil, apresentam áreas superficiais no intervalo de 1214 a 603 m^2/g , e Volume de poros no intervalo de 0.51 a 0.26 cm^3/g e com microporos no intervalo de 0.23 a 0.48 cm^3/g . Os materiais produzidos são de carácter básico. Todos estes factores contribuíram gradualmente na variação dos parâmetros ora apontados para a remoção do Metomil e estes relevam para a adsorção do metomil, figura 3.119, tabela 3.6 e tabela 3.36. Sendo que foi encontrado no conjunto de amostras analisadas para testar o Metomil, (n_{mL}), o menor valor no M NJIL40, $n_{mL}=0.54$ e o mais alto no M EMB42, $n_{mL}=0.91$, com

relação ao poder crescente da área externa e do volume de poros caminha com às isotérmicas apresentadas no gráfico da figura 3.117. Quando menor forem as condições apresentadas menor é o poder de adsorção do pesticida, de acordo a ordem apresentada M NJIL40 < M HAMA57 < M NUAT33 < M EMB42 < S EMB29 de acordo o uso das equações de Langmuir e Freundlich.

Tabela 3.36: Parâmetros obtidos pela aplicação das equações de Langmuir e Freundlich às isotérmicas de adsorção de Metomil.

| Amostra | Langmuir | | Freundlich | |
|----------|--|---|------------|-----|
| | $n_{mL} \times 10^4$ / mmol g^{-1} | $K_L \times 10^{-3}$ / $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$ | KF | nF |
| M EMB42 | 0,91 | 29 | 1,60 | 2,1 |
| S EMB29 | 0,98 | 289 | 2,81 | 2,8 |
| M NJIL40 | 0,54 | 42 | 0,84 | 2,7 |
| M NUAT33 | 0,77 | 124 | 0,88 | 5,3 |
| M HAMA57 | 0,73 | 59 | 1,22 | 7,4 |

3.4.7.2. Aplicação das equações de Langmuir e Freundlich às isotérmicas de fase líquida obtidas em carvões activados quimicamente.

3.7.2.1. Adsorção de MCPA

Na tabela 3.37 encontram-se os resultados da aplicação das equações de Langmuir e Freundlich às isotérmicas de adsorção em solução aquosa de MCPA, de amostras ativadas quimicamente. É notório os valores de n_{mL} menores quando comparados com as preparadas por activação física. É ainda de salientar que os resultados destes parâmetros mostram valores mais elevados de n_{mL} para as amostras com maior volume poroso que são as ativadas com H_3PO_4 e o que de certa forma corrobora com o que foi visto na amostra activada fisicamente ao passo que nas amostras ativadas quimicamente com KOH, regista-se n_{mL} menor e uma menor capacidade de adsorção deste pesticida também menor. Para as amostras ativadas com KOH, presume-se ter havido um ataque químico ao precursor que terá sido intenso demais,

não permitindo uma porosidade significativa no final do processo. Sendo que os valores encontrados pelo uso das equações de Langmuir e Freundlich, n_{mL} é maior nas amostras activadas com H_3PO_4 , comparando com os activados com KOH, por outra às amostras activadas com H_3PO_4 apresentam área superficial aparente de $1682 \text{ m}^2/\text{g}$ e volume de $0,653 \text{ cm}^3/\text{g}$, ao passo que para as amostras ativadas com KOH apresentam área superficial aparente de $915 \text{ m}^2/\text{g}$ e o volume de $0.322 \text{ m}^2/\text{g}$ respetivamente em função dos activantes, tabela 3.20. estes factores podem ter influenciados bastante na variação dos valores de n_{mL} e mostram poder de capacidade de adsorção experimentais para casos das concentrações C_{eq} iguais a 1 mmol dm^{-3} , e as variações KF são próximas em vários casos, com n_{mL} , para os resultados obtidos com as equações de Langmuir e Freundlich. Outros factores que devem estar na base destas variações n_{mL} e KF para às amostras activadas com H_3PO_4 respetivamente em função dos activantes químico, e sem descartar a possibilidade de o rendimento e pcz, influenciar aos resultados em favorecer os altos valores de n_{mL} para os activados quimicamente com H_3PO_4 que com KOH. Ver tabela 3.37; 3.38, figura 3.118 e 3. 119.

Tabela 3.37: Parámetros obtidos pela aplicação das equações de Langmuir e Freundlich às isotérmicas de adsorção de MCPA nas amostras activadas quimicamente (H_3PO_4).

| Amostra | Langmuir | | Freundlich | |
|------------------|--|---|------------|-----|
| | $n_{mL} \times 10^4$ / mmol g^{-1} | $K_L \times 10^{-3}$ / $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$ | KF | nF |
| M EMB H_3PO_4 | 2,76 | 11 | 2,82 | 3,4 |
| S EMB H_3PO_4 | 2,52 | 8,5 | 2,48 | 3,2 |
| M NUAT H_3PO_4 | 3,32 | 4,8 | 3,38 | 2,0 |

Tabela 3.38: Parâmetros obtidos pela aplicação das equações de Langmuir e Freundlich às isotérmicas de adsorção de MCPA nas amostras activadas quimicamente (KOH).

| Amostra | Langmuir | | Freundlich | |
|------------|--|---|------------|-----|
| | $n_{mL} \times 10^4$ / mmol g^{-1} | $K_L \times 10^{-3}$ / $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$ | KF | nF |
| M EMB KOH | 0,33 | 0,44 | 0,10 | 0,8 |
| S EMB KOH | 1,24 | 0,16 | 0,19 | 2,5 |
| M NUAT KOH | 0,08 | 7,72 | 33,86 | 3,4 |

3.7.2.2. Adsorção de Metomil

Para o Metomil os volumes obtidos por meio das equações de Langmuir e Freundlich são apresentados nas tabelas 3.39 e 3.40, informações retiradas das figuras 3.120 e 3.121; podemos obter informações com os valores de n_{mL} , KF e nF, que são parâmetros ajustáveis cujos valores dependem muito das condições em que foram submetido os CAs quimicamente ora produzidos, isto é, em função dos activantes. Por outra a área de superfície aparente, volume de poros e outros são vistos na tabela 3.20, a exemplo do redatado na discussão do MCPA. Para os parâmetros calculados mostram boa concordância com resultados experimentais, ou seja, a quantidade máxima adsorvida e os diferentes parâmetros obtidos pela aplicação das equações de Langmuir e Freundlich. Em particular quando analisamos os valores de n_{mL} e KF, observamos valores de n_{mL} em geral inferiores aos de KF. Os valores de KF, que são estimados para $C_{eq}=1 \text{ mmol dm}^{-3}$, apresentam melhor concordância com as isotérmicas experimentais. Apartir destes dados podemos dizer que a equação de Freundlich permite uma melhor descrição dos dados experimentais do que o modelo de Langmuir o que nos parece concordante com as propriedades estruturais e química dos CAs, que são materiais muito heterogêneos.

Constatamos que nas amostras estudadas observa-se uma variação maior capacidade de adsorção nas amostras com H_3PO_4 que com que as activadas com KOH. A justificação deste ponto está na maior heterogeneidade da superfície induzida

pelo processo de activação com H_3PO_4 . Também pode ser visto na tabela 3,39 e 3.40, que os baixos valores de nF são consistentes com a maior curvatura das isotermicas, em particular com Metomil , o que revela ser mais uma indicação de uma distribuição mais heterogênea das energias de adsorção. Também realçamos a ordem sequencial da capacidade de adsorção para as amostras activadas com H_3PO_4 , a saber $S\ EMB\ H_3PO_4 < M\ NUAT\ H_3PO_4 < M\ EMB\ H_3PO_4$ e para as amostras activadas com KOH a saber $M\ NUAT\ KOH < S\ EMB\ KOH < M\ EMB\ KOH$. Percebemos que o poder de adsorção é maior para as amostras activadas com H_3PO_4 , logo a área de superfície aparente, volume de poros, pcz , rendimento, agente activante e outros factores estiveram na base destas modificações referidas ao longo do texto o que chega a ser concordante com os resultados encontrados nas análises feitas às amostras seleccionadas para além das tabelas e figuras indicadas para o efeito, ver tabela 3.6.

Tabela 3.39: Parâmetros obtidos pela aplicação das equações de Langmuir e Freundlich às isotérmicas de adsorção de Metomil nas amostras activadas quimicamente (H_3PO_4).

| Amostra | Langmuir | | Freundlich | |
|------------------|---|--|------------|-----|
| | $n_m L \times 10^4$ / $mmol\ g^{-1}$ | $K_L \times 10^{-3}$ / $dm^3\ mol^{-1}$ | KF | nF |
| M EMB H_3PO_4 | 0,85 | 8,35 | 1,17 | 1,6 |
| S EMB H_3PO_4 | 0,61 | 12,54 | 0,93 | 1,8 |
| M NUAT H_3PO_4 | 0,77 | 12748 | 1,00 | 2,2 |

Tabela 3.40: Parâmetros obtidos pela aplicação das equações de Langmuir e Freundlich às isotérmicas de adsorção de Metomil nas amostras activadas quimicamente (KOH).

| Amostra | Langmuir | | Freundlich | |
|------------|---|---|------------|-----|
| | $n_{mL} \times 10^4$ / mmolg ⁻¹ | $K_L \times 10^{-3}$ / dm ³ mol ⁻¹ | KF | nF |
| M EMB KOH | 0,40 | 18 | 2,25 | 4,0 |
| S EMB KOH | 0,39 | 26 | 2,30 | 2,8 |
| M NUAT KOH | 0,35 | 38 | 2,40 | 3,9 |



Conclusiones

4. CONCLUSÕES

O trabalho desenvolvido neste projeto de doutoramento permitiu estudar o uso de madeiras oriundas de Angola para a produção de CAs e posterior aplicação para a remoção de pesticidas e herbicidas em fase líquida. Foram estudados diversos precursores, designadamente madeira de Njiliti, Nuati, Tchitiotioli, Hama, Candeia e Embondeiro, semente do Embondeiro e casca do Embondeiro. No que diz respeito a densidade os precursores apresentam valores muito semelhantes situados entre 1.3609 g/cm^3 (M NJIL) e 1.5076 g/cm^3 (M EMB). O teor em lenhina varia entre 7.2 (%m/m) para M EMB e 24.6 (%m/m) para M NUAT. Em relação ao teor da celulose o precursor com uma composição mais elevada é M NUAT com 46.4(%m/m) sendo o precursor S EMB o que apresenta um valor menor 21.9 (%m/m). Os resultados mostram que os materiais testados são bons precursores para a produção de CAs com uma estrutura porosa muito bem desenvolvida com área superficial aparente e volume de poros de até $2298 \text{ m}^2/\text{g}$ e $0,99 \text{ cm}^3/\text{g}$ e $2239 \text{ m}^2/\text{g}$ e $0.863 \text{ cm}^3/\text{g}$ respetivamente, e uma largura média de poros entre 0.65 a 3,52 nm. As amostras activadas quimicamente mostram uma área superficial aparente entre 323 e 1682 m^2/g , volume de poros de 0.17 a 0.65 cm^3/g e largura média dos poros em torno de 1.5 a 6.16 nm.

Os CAs produzidos por activação com dióxido de carbono são de natureza básica, com valores de pzc entre 6.68 e 11.90. As amostras M NJIL40 e M HAMA57 apresentam o maior valor de pzc, 10.40 e 11.90, respectivamente. Por outro lado, os carvões produzidos por activação química são de natureza ácida com pcz entre 2.2 e 4.7.

Foi possível identificar por FTIR bandas características dos seguintes grupos funcionais: álcool, alceno e alceno, amida, estrutura aromática típica dos CAs ligações (C = O), nomeadamente quinonas e lactonas. A existência de várias bandas nesta região sugere a presença de diferentes grupos e estruturas contendo ligações C-O, tais como pironas. Nas amostras activadas quimicamente com H_3PO_4 e KOH, para além dos grupos funcionais já encontrados nos CAs produzidos com CO_2 , surgem novos grupos funcionais e novas bandas de absorção relativas à formação de ácido carboxílico, não estando visíveis as bandas relativas ao grupo pirona.

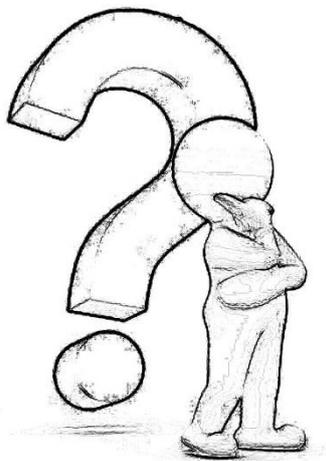
Quanto a difração de raios X mostra as duas bandas largas típicas da estrutura turboestrática dos materiais de carbono, em torno de 2θ , 24° e 43° , respectivamente. Nas amostras de madeira de Embondeiro, Casca de Embondeiro e Semente de Embondeiro, é digno de nota mencionar a ausência de outros picos usualmente atribuídos à presença de óxidos inorgânicos, muito comuns em adsorventes de carbono resultantes de resíduos de biomassa. Provavelmente esta ausência é o resultado da pré-lavagem ácida dos precursores com H_2SO_4 que lixiviou as impurezas inorgânicas. Todas as amostras produzidas a partir de Embondeiro têm valor comparável para o espaçamento interplanar (d_{002}) entre 0.395 e 0.375 nm para C EMB71 e C EMB73, respectivamente, e para a altura das microcristalites (L_c) entre 1.04 e 0.84 nm para C EMB63 e C EMB82, respectivamente. No que diz respeito à largura das microcristalites (L_a) com uma variação entre 4.22 e 2.92 nm para C EMB33 e M EMB35, respectivamente.

Nas amostras obtidas a partir de M NJIL, M TCHIT, M NUAT, M HAMA e M CAND foram encontrado valores para o espaçamento interplanar entre 0.405 M TCHIT C e 0.360 nm M HAMA75, respectivamente, e para a altura das microcristalites valores entre 1.69 M TCHITC e 0.94 nm M CAND6, a largura das microcristalites (L_a) M NJIL66 2.64 nm e M TCHITC 9.50 respectivamente.

Amostras selecionadas foram testadas para a adsorção de alguns pesticidas problemáticos, designadamente MCPA, Diuron e metomil a partir de soluções aquosas. A capacidade de adsorção máxima foi de 325, 300 e 180 mg/g para MCPA e Metomil, na amostra S EMB29, e para o Diuron na amostra M EMB63, respectivamente. A análise dos resultados obtidos para a série de Madeira de Embondeiro, indica que as características estruturais, ou seja, a área superficial específica e o volume de poros, têm um papel importante no processo de adsorção, que é complementada pela natureza química das amostras, pois a natureza básica favorece a adsorção dos pesticidas testados. Além disso, a natureza química básica das amostras contribui também para um processo de adsorção favorável de Diuron, a capacidade de adsorção aumenta com o valor de pzc. Muito provavelmente ambos os aspectos, porosidade e natureza química, contribuem para o mecanismo de adsorção. De referir que para a aplicação das equações de Langmuir e Freundlich, os valores elevados de nF , indicam uma grande afinidade entre o adsorvato e o adsorvente, o que significa em dizer ou estimar o que sempre que $nF > 1$ a adsorção

é favorável e quando $nF < 1$ a adsorção é desfavorável. Em geral, observa-se que os valores de KF são semelhantes ou superiores aos valores de quantidade máxima adsorvida, retirados diretamente das isotérmicas experimentais pondo em evidência que a equação de Freundlich não deve ser a mais adequada, casos em que os pontos experimentais mostram que se alcançam um patamar na quantidade adsorvida.

Como conclusão geral deste trabalho podemos referir a sua potencial importância para o aproveitamento de resíduos agrícolas da província de Benguela com a criação de produtos de valor acrescentado, os CAs. Os precursores testados mostram ser bons materiais para a produção de CAs por activação de com CO_2 , KOH e H_3PO_4 em particular para remover das soluções aquosas poluente relevantes para Angola designadamente pesticidas e herbicidas.



Sugestões de Trabalho Futuro

5. SUGESTÕES DE TRABALHO FUTURO

No segmento do trabalho realizado será interessante testar a produção de carvões em condições de instalação piloto e também a sua utilização em estudos de adsorção em coluna.

Será também interessante testar a adsorção de outros poluentes com importância para a região de Benguela tal como metais pesados, como por exemplo chumbo, cádmio, mercúrio, níquel, berílio, fertilizantes nomeadamente fosfatos, nitratos, sulfatos e amónia.

Bibliografia

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] P. A. M. Mourão, P. J. M. Carrott and M. M. L. Ribeiro Carrott, "Application of different equations to adsorption isotherms of phenolic compounds on activated carbons prepared from cork", *Carbon* I, 44, p 2422-2429., 2006
- [2] J. H. Mater, "Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions", A review, Ayhan Demirbas, *Journal of Hazardous Materials* ,167, p 1- 9, 2009.
- [3] E. F. Tchikuala, "Caracterização físico – Química e avaliação de impactes antrópicos na água do rio Catumbela, Benguela, Angola". Unpublished MSc Thesis, Universidade de Coimbra p 1 – 42, 2010.
- [4] E. B. C. Chivinda, "Preparação de carvões mesoporos e sua aplicação no tratamento de água". Tese de Mestrado em química, Universidade Nova de Lisboa, p 1 - 62, 2012.
- [5] B. S. Girgis e A.-N. A. El-Hendawy, "Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid" *Microporous and Mesoporous Material* ,52, p 105 – 117, 2002.
- [6] J. M. V. Nabais, C. E. Laginhas, M. M. L. Ribeiro Carrott, P. J. M. Carrott, J. E. Crespo Amorós and A. V. Nadal Gisbert. "Surface and porous characterisation of activated carbons made from a novel biomass precursor, the esparto grass", *A Journal applied surfaces interfaces*, 265, p. 919 - 924, 2013.
- [7] J. M. V. Nabais, C. E. Laginhas, P. J. M. Carrott e M. M. L. Ribeiro Carrott, "Production of activated carbons from almond Shell", *Journal Fuel Processing Technology*, 92, p 234 - 240, 2011.
- [8] J. M. V. Nabais, C. E. Laginhas, P. J. M. Carrott and M. M. L. Ribeiro Carrott, " Thermal conversion of a novel biomass agricultural residue (vine shoots) into activated carbon using activation with CO₂", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 87, p 8 - 13, 2010.
- [9] J. M. V. Nabais, "Preparação e Modificação de Fibras de Carbono Activadas a partir de Fibras Têxteis Acrílicas "Tese de Doutoramento em química, Universidade de Évora, p 1 - 297, 2002.

- [10] A. I. V. Falção, “Influência da química superficial dos carvões activados na adsorção de compostos orgânicos na fase líquida”.Tese de Mestrado de química, Universidade de Évora. P 1 - 91, 2012.
- [11] H.E. Blayden, H.L. Riley and A. Taylor. Studies in graphite formation. An X. Ray study of the carbonization of) cellulose, bituminous coal, p 67-75 1939
- [12] S. Ergun, "in Chemistry and Physics of Carbon" (P.L. Walker Jr. ed.), Marcel Dekker, New York, 3 p 381 - 389. 1968.
- [13] E. A. Kmetko, “Infrared Absorption and Intrinsic Semiconductivity of Condensed Aromatic Systems”, Phys.Rev, 82, p 456 – 457, 1951.
- [14] M. A. Méndez, “Estudo da dinâmica de adsorção/dessorção de gás natural em carvão activado em tanques de armazenamento. Tese de Doutoramento em química, Universidade Estadual de CAMPINAS.Faculdade de Engenharia química., p 1 - 106, 2014.
- [15] J. A. F. Gomes , "Valorização de aglomerados de madeira pela produção e aplicação de carvões activados" Tese de Mestrado em Química, Universidade de Évora, p 1 – 120, 2017.
- [16] D. W. VanKrevelen and J. Schuyer, "Cool Science- Aspects of Coal Constitution", Elsevier, Amsterdam, 38 p 1 - 352, 1957.
- [17] H. L. Riley, “Applied Polymer Science” Q. Rev. Chem. Soc 84, p 1949 - 1955, 2002.
- [18] “www.sciencedirect.com; science”; article. Pii; Journal of Power Sources 204, p 230 - 235, 2012.
- [19] R. E. Franklin, “The structure of graphitic carbons”. Acta Crystallogr,4 p. 253 – 261, 1951.
- [20] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F.R.-Reinoso, J. roquerol, F. Roquerol e K. S. S W, “Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution” (IUPAC Technical Report). Pure Appl.Chem.87, p 1051–1069, 2015-2016.
- [21] H. Marsh e . F. R. -Reinoso, H. Marsh, F. Rodriguez-Reinoso, “Activated Carbon”, Elsevier Science & Technology Books 3, p 1- 554, 2006.

- [22] V. A. .. P. Luz, “Produção de carvões activados a partir de resíduos da indústria do café. Tese de Mestrado em química. Universidade de Évora,” p 1- 165, 2005.
- [23] E. M. R. Gonçalves, “Estudo de adsorção de compostos fenólicos num carvão activado comercial. Relatório de Licenciatura em química. Universidade de Évora,” p 1 - 91, 2003.
- [24] H. Marsh, E. A. Heintz and F. R. Reinoso, “Introduction to Carbon Technologies”, Universidade de Alicante 8, p 425 - 459, 1997.
- [25] C. I. L. Daniel, “Remoção do fenol em soluções aquosa por adsorção em carvão activado”. Tese de Mestrado em química, Universidade Nova de Lisboa, p 1 - 157, 2009.
- [26] M. F. Proença, “Preparação de carvões activados a partir de biomassa e de matrizes zeolíticas”. Tese de Mestrado em engenharia Química e Bioquímica .Universidade Nova de Lisboa, p 1 - 83, 2011.
- [27] J. F. Bayrne e H. Marsh, “Introductory Overview, in Porosity in Carbons; Characterization and applications”: Ed. Patrick JW. Arnold, London, 4 p 1-48, 1995.
- [28] J. H. Shinn, "From coal to single-stage and two-stage products: a reactive model of coal structure." Fuel , 1 p 1187 – 1196, 1984.
- [29] L. G. Christner e P. L. Walker, "Molecular Sieve Character of Carbons Derived from Cellulosic Precursors", Carbon 31, p 1149 - 1158, 1993.
- [30] P. J. M. Carrot e J.J. Freeman, “Evolution of Micropore Structure of activated Charcoal Cloth”, Carbon 29, p 499 - 506, 1991.
- [31] J. W. Patrick, "Porosity in Carbon: Characterization and Applications", Edward Arnold, London 1 p 1 – 331, 1995.
- [32] F. Roquerol e J. R. K. S. W. Sing, “adsorption by Powders & Porous Solids”, Academic Press, London 2., p 1 - 646, 1999.
- [33] F. R. Reinoso, Da sebenta do curso “Science and technology of activated carbons”, Universidade de Alicante, Carbon, 32 p 1 - 1407, 1994.
- [34] C. Leon y, A. Leon and L. R. Redovic, “Interfacial chemistry and electrochemistry of carbon surfaces in Chemistry and physics of carbon”. New York, 24, p 213 – 310, 1994.

- [35] E. Fuente, J. A. Menéndez, D. Diez, D. Suárez and M. A. Montes- Morán, “Infrared spectroscopy of carbon materials: a quantum chemical study of model compounds”. *J. Phys.Chem*,107, p 6350 - 6359, 2003.
- [36] M. A. Fraga, E. Jordão, M. J. Mendes, M. A. Freitas, J. L. Faria e J. L. Figueiredo, “Properties of carbon-supported platinum catalysts: role of carbon surface sites”, *J. Catal*, 209, p 355 - 364, 2002.
- [37] M. Molina-Sabio, F. Rodriguez- Reinoso, F. Caturla e M. J. Sellés, “Porosity in granular carbons activated With phosphoric acid”, *Carbon*,33, p.1105 - 1113, 1995.
- [38] F. Rodriguez -Reinoso and M. Molina-Sabino, “Textural and chemical charaterization of microporous carbons”. *Adv Coll Interf*,” 271 p 76 - 77, 1998.
- [39] R. C. Bansal, J. B. Donnet and F. Stoeckli, “Active Carbon”, New York, 11, p 1 - 482, 1988.
- [40] L. M . S. Marques, "Aerogeis de carbono com área superficial muito elevada e funcionalidade superficial aminica para a captura de dióxido de carbono" Tese de Doutoramento em Química, Universidade de Évora, p. 134 -141, 2015.
- [41] M. Molina -Sabio and F. Rodríguez -Reinoso, “Role of chemical activation in the development of carbon porosity. *Colloid Surfaces*” A Physichem Eng Aspects, 241, p 15 - 25, 2004.
- [42] L. S. Almeida , “Síntese e caracterização do ácido 12-Tungstofosfórico H₃PW₁₂O₄₀.nH₂O,Suportado em carbono activado”. Tese de Mestrado em química. Universidade de Brasília, p 1 - 81, 2012.
- [43] F. Rodriguez - Reinoso, A. C. Pastor, H. Marsh and M. A. Martinez, “Preparation of activated carbon cloths from viscous rayon – part III. physical activation processes”, *Carbon* 8, p 379 - 395, 2000.
- [44] F. Caturla, M. M. Sabio e F. F. Reinoso, “Preparation of activated carbon by chemical activation with ZnCl₂”, *Carbon* 29, p 999 - 1007,1991.
- [45] K.Gergova, A. Galuushkp e N. Petrov, “Investigation of the porous structure of activated carbon preared by pyrolysis of agricultural by-products in a stream of water vapor “ *Carbon* 30, p 721 - 727, 1993.

- [46] R. P. M. Lima, "Produção e Caracterização de Carvões Activados a partir do Sobreiro e Cortiça". Projeto de Licenciatura em Energia e Ambiente. Universidade de Évora -Portugal, p 1- 93, 1998
- [47] P. A. M. Mourão, "Desenvolvimento de Carvões Activados a partir de Cortiça" Tese de Doutoramento em Química. Universidade de Évora, p 3-273, 2005.
- [48] B. H. River, C. B. Vick, R. H. Gillespie e A. R. Higa, "Treatise on adhesion and adhesives" New Science York: 7, p 459 – 469, 1991.
- [49] M. Jagtoyen e F. Derbyshire, "Activated carbons from yellow poplar and white oak by H₃PO₄ activation" Carbon, 36, p 1085-1097, 1998.
- [50] P. A. Thrower, "Chemistry and Physics of Carbon" New York, 47, p 379-380, 1989.
- [51] L. M. Gil, "A Química da Cortiça: ponto da situação ", química, 50, p 20 -24, 1993.
- [52] P. L. Walker, J. M. Shelef and R. A. Anderson, "in chemistry and physics of carbon", (P.L. Walker, Jr., ed), Marcel Dekker, New York, 4, p 1 - 287. 1968. J. M. V. Nabais, P. Nunes, P. J. M. Carrot, M. M. L. Ribeiro Carrott, A. M. Garcia e M. A. Díaz-Die, "Production of activated carbos from coffe endocarp by CO₂ and steam activation", Fuel Processing Tecnology,89 p. 262 - 268, 2008.
- [53] J. M. V. Nabais, P. J. M. Carrot, M. M. L. Ribeiro Carrott, V. Luz e A. L. Ortiz, "Influence of preparation conditions in the textural and chemical properties of activated carbons from a novel biomass precursor: The coffe endocarp", Bioresource Technology, 99, p 7224 - 7231, 2008.
- [54] J. M. V. Nabais, P. J. M. Carrot, M. M. L. Ribeiro Carrott, V. Luz e A. L. Ortiz, "Influence of preparation conditions in the textural and chemical properties of activated carbons from a novel biomass precursor: The coffe endocarp", Bioresource Technology, 99, p 7224 - 7231, 2008.
- [55] W. D. Johnson, Abstraction of gold and silver from their solution,New York 2, p 284, 1991.
- [56] . G. J. McDougall e R. D. HANCOCKJ, "Activated carbons and Gold-a literature survey. Miner". Sci. Eng 12, p 85 - 89, 1980.

- [57] N. Cheremisinoff e Ellerbusch, (eds). "Carbon adsorption handbook. Ann Arbor," Science Publishers Inc., p 1 – 53, 1978.
- [58] "Composite Panel Association (CPA), <http://www.pbmdf.com/>".
- [59] E. G. Casmir, O. Ocholi and A. E. Waikhide Pete, Turoti Muiyiwa and E. Akporhonor Emmanuel "New raw material for activated carbon.I. Methylene blue adsorption on activated carbon prepared from Khaya Senegalensis fruits" Elsevier Science a Journal 36, p 107 - 114, 2009.
- [60] M. I. Yusufu, C. C. Ariahu and B. D. Igbabul, "Production and Characterization of activated Carbon from Selected local raw materials" Elsevier Science a Journal. 6, p 123 - 131, 2012.
- [61] M. C. Menkiti, P. Madus, E. O. D. Onukwuli, M. C. Aneke, V. I. Ugonabo e N. U. Menkiti, "Adsorptive Treatment of brewery waste water using activated Carbon prepared from Afzelia Africana wood Sawdust" 3, p 231-255, 2015.
- [62] M. Gueye, Y. Richardson, F. T. Kafack eand J. Blin, "High efficiency activated Carbons from African biomass residues for the removal of Chromium(VI) from wastewater" Journal of Environmental Chemical Engineering,2, p. 273 - 281, 2014.
- [63] O. Omri, A. Wali e M. B. Arabia, "Adsorption of bentozon on activated Carbon prepared from hawsomia Inerms wood: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic studies" Journal of Chemistry, 6 p 1 - 12, 2015.
- [64] T. D. Burchell, "Carbon materials for advanced technologies, Pergamon", Elsevier Science, Oxiford ,17, p 1- 535, 1999.
- [65] P. Girods; A. Dufour; V. Fierro; Y. Rogaume; C. Rogaume; A. Zoulalian; A. Celzard "Activated carbon from wood particleboard wastes: Characterization and phenol adsorption capacities" Journal of Hazardous materials,166, p 491 – 501, 2009.
- [66] K. Vanreppelen, T. Kuppens, T. Thewys and R. Carleer, "Activated carbon from co-pyrolysis of particle board and melamine (urea) formaldehyde resin: A techno-economic evaluation". Chemical Engineering Journal 72, , p 835 - 846, 2011.

- [67] X. J. Xiao, M. -Y. Zhang, . Y. Wu, J. Zhang, and J. Um, "Nitrogen-enriched waste medium density fiberboard-based activated carbons as materials for supercapacitors", *Industrial Crops and Products*, 43, p 617– 622, 2013.
- [68] LURGI Aktivkohle GmbH – Catálogos No- 1597e/12.94/10, 1994.
- [69] S. J. Gregg e K. W. Sing , “Adsorption, Surface Area and Porosity” .2nd Edition, Academic Press,New York, p 303 – 371, 1982.
- [70] C. P. P. Cansado, “Caracterização Estrutural de Materiais de Carbono com Recursos a Vários Adsorptivos” Tese de Doutoramento em Química, Universidade de Évora, p 1 – 271, 2003.
- [71] P.L. Walker, Jr., F. Rusinko, and L. G. Austin, “Gás reactions of carbon” *Adv. Catal*, 11, p.133 – 221, 1959.
- [72] S. B. Haynes, “A turnover model for carbon reactivity I. Development”, *Combust. Flame*, 126, p 1421 - 1432, 2001.
- [73] Z. Zhu, G. Q. Lu, (Max), J. Firnnerty e R. T. Yang, “Electronic structure methods applied to gas – carbon reactions” , *Carbon*, 41, p 1- 635, 2003.
- [74] A. Ahmadpour e . D. D. Do, "The Preparation of Activated carbons from coal by Chemical and physical Activation “, *Carbon*, 34, p 471- 479, 1996.
- [75] J. Hayashi, . K. Kazehayaan and A. . P. Watkinson, “Preparing an activated carbon from lignin by chemical activation with K_2CO_3 “ *Euro carbon* 18, p 1 - 585, 2000.
- [76] J. C. Gonzalez, M. T. Gonzalez, M. Molina-sabio and . F. Rodriguez-Reinoso, "Porosity of activated carbons prepared from different lignocellulose materials", *Carbon* 30, p 1111 - 1118, 1992.
- [77] . R. C. Bansal, J. B. Donnet and F. Stoeckli, "Active Carbon, Marcel Dekker" Inc. New York,11, p 1 - 482, 1998.
- [78] M. Molina – Sabio, F. Rodriguez-Reinoso, F. Caturla and M. J. Sellés, “Porosity in Granular Carbons with Phosphoric Acid “ *Carbon*, 33, p 1105 - 1113, 1995.
- [79] G. Amarasekera, M. J. Scarlet and . D. E. Mainwaring, “Development of microporosity in carbons derived from alkali digested coal, *Carbon*, 36, p. 1071-1078, 1989.

- [80] H. Benaddi, T. J. BBandosz, J. Jagiello, J. A. Schwa, J. N. Rouzaud, D. Legras e F. Béguin,, "Surface functionality and porosity of activated carbons obtained from chemical activation of wood", *Carbon*, 38, p 669 - 674, 2000.
- [81] B. K. Pradhan e N. K. Sandle, "Effect of different oxidizing agent treatments on the surface properties of activated carbons, *Carbon*", 37, p 1323 - 1332, 1999.
- [82] R. H. Barker e J. E. Hendrix , R.H. Barker, J.E. Hendrix "Cotton and other cellulose polymers". In: *Flame Retardancy of Polymeric Materials* Eds.H. Kuryla, A.J. Papa, Marcel Dekker Inc, New York,5, p 35 – 65, 1972.
- [83] R. R. Hinderschinn and G. Witschard, Eds. H. Kuryla, A.J. Papa "Intumescence and char. In: *Flame Retardancy of Polymeric Materials*,". Marcel Dekker Inc, New York , p 1 – 34, 1979.
- [84] R. M. Rowell, "In: *Wood and Cellulosic Chemistry*" Eds.Hon DNS, Shirashi N. Marcel Dekker Inc, New York 15, p 703 - 756, 1991.
- [85] R. Delobel, M. Le Bras e N. Ouassou , "Fire retardance of polypropylene by diammonium pyrophosphate pentaerythriol: spectroscopic characterization of protective coatings". *Polym Degrad Stabil*, 30, p 41 – 51, 1990.
- [86] S. Bourbrigit, M. Le Bras, R. Deobel , P. Breant e J. M. Tremillon, "Carbonization mechanisms resulting from intumescence". Part II. Association with an ethylene 33, p 283 - 294, 1995.
- [87] F. Salvador and C. Z. Jiménez, "Anew method for regenerating activated carbon by thermal desorption with liquid water under subcritical conditions", *Carbon* 34, p 511 - 516, 1996.
- [88] . W. Minghong, B. Borong, Z. Ruimin, Z. Jinliang and H. Longxin, "The regeneration of polluted activated carbon by radiation techniques, *Radiat".Phys.Chem* 53, p 431- 435, 1998.
- [89] A. A. Jesus, "Produção de carvões ativadas apartir de desperdícios de café para remoção de poluentes" Tese de Mestrado em Química, Universidade de Évora , 2014.
- [90] "<http://www.ebah.com.br/contentent/ABAAABboYAC/difração-raio-x>".
- [91] "<http://repositorio.ufrn.br:8080/jspui/bitstream/1/6933/1/>"AdrianaPBSDISSER T.pdfaccessado a 20/21/2013.

- [92] J. L. Figueiredo e F. R. Ribeiro, "Catálise Heterogénea" Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian 2ª ed revista actualizada, Lisboa, 2 p 1 – 39; 2007.
- [93] P.L. Oliveira, "Nomenclatura magnética TiO₂;:CoFe₂O₄, Aplicada com fotocatalisador na de graduação do diuron padrão por fotocatalise".Tese de Mestrado em química.Universidade de CAMPINA Grande -Brasil, p 20 - 105, 2017.
- [94] G. M. Jenkins e . K. Kawamura, "Polymeric carbon fibre, glass and char,!" Cambridge University Press, Cambridge,36, p 172 - 178. 1976.
- [95] K. Kumar, R. K. Saxena, R. Kothari, D. K. Suri, N. K. Kaushik e J. N. Borha, "Correlation between adsorption and X-raydiffraction studies on viscose rayon based activated carbon cloth", Carbon,36, p1842-1844, 1998.
- [96] H. P. Klug and L. E. Alexander, "X-ray diffraction procedures: for polycrystalline and amorphous materials", John Wiley & Sons Inc., Now York, 2ª ed., p 4822 – 4833, 1974.
- [97] R. L. Snyder, J. Fiala e H. J. Bunge, "Defect and microstructure analysis by diffraction" University, Oxford, Press 84 p 4822 – 4833, 1999.
- [98] A. Oya, S. Yoshiada, . J. A.-Monge and A. L. -Solano, "Preparation and properties of na antibacterial activated carbon fiber containing mesopores", Carbon, 34, p 1 - 54, 1996.
- [99] Á. G. Soares, "Adsorção de gases em carvão activado de celulibnina. Tese de Doutoramento em Física, Universidade Estadual de Campinas Instituto de Física " Gleb Wataghin," p 1 - 135, 2011
- [100] J. M. Haynes, . N. Pemicone, J. D. F. Ramsay,, K. S. W. Sing e K. K. Unger, "International Union of Pure and Applied Chemistry, Recommendations for the characterization of porous solids", Pure and Applied Chemistry 66, p 1739 - 1758, 1994.
- [101] F. R. Reinoso, . J. L. González and C. Berenguer, "Activated Carbons from Almond Shells -II", Carbon, 22, p 13-18 , 1984.
- [102] A. Marcilla -Gomis, . A. N. Garcia-Cortes e J. M. Martí, "A new approach to quantify the microporosity of activated carbons by analysing the N₂/77 and CO₂/273K adsorption data by the simplex flexible method", Carbon, 34, p 1531 - 1538, 1996.

- [103] S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming and E. Teller, "On a theory of the van der Waals adsorption of gases", *J. Am. Chem. Soc.* 62, p 1723 – 1732, 1940.
- [104] K. S. Sing, D. H. Everett, R. A. Haul, R. A. Pieritti, J. Rouquerol e T. Siemienewska, "Reporting physisorption data for gas solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity" *Pure Appl. Chem.*, 57, p 603 – 619, 1985.
- [105] F. Rouquerol, J. Rouquerol and K. S. W. Sing, "Adsorption by powders and porous solids, Principles, methodology and applications", Academic Press, London U.K, 1, p 439 - 467, 1999.
- [106] Â. P. Machado, "Desenvolvimento de membranas catalíticas poliméricas bifuncionais: aplicações à síntese da Cânfora". Tese de Doutoramento em Engenharia Química e Bioquímica. Universidade Nova de Lisboa, p 1 - 141, 2013.
- [107] M. M. L. Ribeiro Carrott, "Physisorption of gases by solids: fundamentals, theories and methods for the textural characterization of catalysts, in catalysis from Theory to Application", Eds. J.L. Figueiredo, M.M. Pereira e J.Faria., Imprensa da Universidade de Coimbra, p 83 – 105, 2008.
- [108] M. M. Dubinin e H. F. Stoeckli, "Homogenous micropore structures in carbonaceous adsorbents, *J. Colloid Interface Sci.*, 75, p 34 - 42, 1980.
- [109] J. H. Lippens e J. Boer, "Studies on pore systems in catalysts. V. The t. method catal 4, p 319 – 323, 1965.
- [110] J. Rouquerol, D. Avnir, C.W. Fairbridge, D.H. Everet, J.H. Haynes, N. Pernicone, J.D.F. Ramsay, K.S.W. Sing, and K.K. Unger "International Union of Pure and Applied Chemistry "Recommendation for the characterization of porous solids", *Pure & Applied Chemistry*, 66, p 1739-1758, 1994.
- [111] H. F. Stoeckli, J. P. Hourit, A. Perret e U. Huber, "The adsorption of simple gas by strongly activated carbons in relation to heterogeneity. An extension of Dubinin theory for micropore filling. *Characterisation of Porous Solids*". The society of chemical industry of Great Britain 9 p 31 – 39, 1979.
- [112] S. Bruner, P. H. Emmett and E. Teller, "Adsorption of gases in multimolecular layers", *J. Am. Chem. Soc.*, 60, p 1361 – 1403, 1918.

- [113] T. Suzuki, R. Kobori and K. Kaneko, "Grand canonical Monte Carlo Simulation– assisted pore-whit determination of CMS by use of ambient temperature N₂ adsorption", *Carbon*, 38, p 623 - 641, 2000.
- [114] J. Alcañiz - Monge, D. Cazorla - Amorós and A. Linare, "High pressure CO₂ adsorption on activated carbons from fibers", *Prep.Pap.Am.Chem.Soc., Div.Fuel Chem*, 41, p 331 - 333, 1996.
- [115] J. B. Parra, J. B. Sousa, J. J. Pis, J. A. Pajares and R. C. Bansal, "Effect of gasification on the porous characteristics of activated carbons from a semiantheracite", *Carbon*, 33, p 801 - 807, 1995.
- [116] A. Marcilla -Gomis, A. N. Garcia-Cortés e J. M. Martinez, "A new approach to quantify the microporosity of activated carbons by analyzing the N₂/77K and CO₂/273 K adsorption data by the simplex flexible method ", *Carbon*, p 1531-1538, 1996.
- [117] www.Norit.com; www.chemvironcarbon.com;
www.calgoncarbon.com; www.Kxindustries.com; www.hbcarbon.com;
www.acf.efbigchina.com p.17.
- [118] M. Jagtoyen and F. Derbyshie, "Some considerations of the Origins of Porosity in Carbons from Chemically Activated Wood", *Carbon*, 31, p 1185-1192 , 1996.
- [119] J. M. Nabais, "Espectroscopia de infravermelho estudo de carvões activados", monografia apresentada no âmbito das PACC, Universidade de Évora, Portugal, p136 – 151, 1996.
- [120] E. F. Tchikuala, P. M. Mourão e J. V. Nabais, "Remoção de metomil por adsorção em carvões activados de madeira de embondeiro de origem angolana. Lvro de Resumo de Jornadas científicas de Departamento de química da Universidade de Évora; ISBN: 978 - 989 -8550 -56 - 91 -66.," pp. 1 - 66, 2018.
- [121] M. F. Perreira, S. F. Soares, J. J. M. Órfão e J. L. Figueiredo, "Adsorption of dyes on activated carbons: influence of surface chemical groups," *Carbon* 41, p 811 – 821, 2003.
- [122] C. O. Ania, . J. B. Parra e J. . J. Pis, "Effect of texture and surface chemistry on adsorptive capacities of activated carbons for phenolic compounds removal", *Fuel Process.Technol* , 77, p 337, 2002

- [123] G. Belfort, "Adsorption on carbon: theoretical considerations, *Environ. Sci. Technol.*, 14, p 9110 – 914, 1980.
- [124] C. Fonseca Dias, "Estudo de adsorção de CO₂ gasoso em Biocarvão (Biochar)". Tese de Mestrado em química, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, p 2 -137, 2014.
- [125] R. J. Martin, "Activated carbon product selection for water and wastewater treatment", *Ind. Eng., Chem. Prod. Res. Dev.*, 19, p 435 - 441, 1980.
- [126] P. J. Carrott, M. M. L. Ribeiro Carrott, I. P. P. Cansado e J. M. V. Nabais , "Reference data for the adsorption of Benzene on carbon materials", *Carbon*, 38 p 465 – 474, 1999.
- [127] H. Y. Keun , C. Woon, K. Hoe, P. Jeongwen , C. Jinwoo, J. Tae-Young e P. Pyung-Kyu, "Application of Langmuir and Freundlich isotherms to predict adsorbate removal efficiency or required amount of adsorbent", *Journal of industrial and engineering Chemistry*, 28, p 241 - 246, 2015.
- [128] T. Ru-Ling e W. Feng-Chin, "Analyzing concurrent multi-stage adsorption process of activated carbon with a favorable parameter of Langmuir equation", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 40 p 197 – 204, 2008.
- [129] B. Subramanyam and A. Das, Linearized and non-linearized isotherm models comparative study on adsorption of aqueous phenol solution in soil , *Int .J. Environ. Sci. Tech.*, 4 ed., 6, p 633 - 640. 2009.
- [130] C. E. Sousa Rousa, "Estudo da aplicação de diversos modelos e metodologias na análise de adsorção em fase líquida" . Tese de Mestrado em química, Universidade de Évora," p 1 - 66, 2013.
- [131] A. S. Dinis, "Características mesológicas de Angola", 2ª edição, IPAD, ISBN 972 8975-02-3, Lisboa, 2ª ed. p 311 - 347, 2006.
- [132] C. F. Galvão and Z. Silva , Notícia explicativa da carta geológica de Angola. Na escala 1/1000000. Série geológica e minas de Angola, p 39, 1972.
- [133] Localização geográfica de Benguela na República de Angola (adaptado do Escolar Editora-Angola: Atlas de Angola, 2013.

- [134] “Atualização do perfil ambiental de Angola.Framework Contract Europeaid/119860/C/SV/MULTI- Lot No 6: Environment.Specific Contract No 116363,” p 95.
- [135] “Comissariado Provincial de Benguela .Esquema para o desenvolvimento Sócio - economico da provincia de Benguela. I-caracteristica do meio ambiental natural, geografica e de paisagem Tecnoexportstory ,Bulgaria,,” p 23, 1990.
- [136] J. S. Noh e J. A. Schwarz, “Estimation of the point of Zero Charge of Simple Oxides” , Journal of Colloid and interface Science, 130, p 157 – 164,1989.
- [137] A. E. G. Candeias , J. V. Nabais , J. G. Teixeira, M. Ribeiro Carrott e M. P. J. Carrott “Determinação do ponto carga zero de carvões” Livro de Resumo do 1º Encontro de Química - Física daSPQ, Lisboa, p.109, 1993.
- [138] A. Dominguez, J. A. Menéndez, Y. Fernández, J. J. Pis , J. M. V. Nabais, P. J. M. Carrott e M. M. L. R. Carrott, “Conventional and microwave induced pyrolysis of coffee hulls for the production of a hydrogen rich fuel gas”, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 42, p 128 – 135, 2007.
- [139] “<http://www.agroleico.pt>”.
- [140] P. E. Fanning e M. A. Vannice, “A DRIFTS,Study of the formation of surface groups on carbon by oxidation”. Carbon,31, p 721 - 730, 1993.
- [141] E. E. Tchikuala, . P. A. M. Mourão and J. M. V. Nabais, “activated carbons from angolan woods wastes for the adsorption of MCPA pesticide”, p 311 - 316, 2017.
- [142] E. F. Tchikuala, P. A. Mourão and . J. M. V. Nabais, “Valorisation of natural fibres from african Baobab Wastes by the production of activated carbons for adsorption of diuron”.Journal .www.sciencedirect.com), ICNFProcedia Engineering Braga Portugal 200, p, 339 - 407, 2017
- [143] N. David and S. Hon, "Chemical modification of lignocellulosic materials" Clemson University, South Carolina, p 101 – 107, 1996
- [144] . M. V. Nabais, P. Nunes, P. J. M. Carrott, M. M. L. Ribeiro Carrott, A. M. Garcia and M. A. Diaz-Diez, “Production of activativated carbon from coffe endocarp by CO₂ and steam activation” Fuel Processing Technology, 89 ,p 262 – 268, 2008.

- [145] . M. M. Sabio, F. Reinoso, F. Caturla e J. Sallés, "Development of porosity in combined phosphoric acid-carbon-dioxide activation", *Carbon*, 34, p 457-462, 1996.
- [146] V. Gomez-Serrano, C. Valenzuela- Calahoro e J. Pastor-Villegas,"Characterisation of rockrose wood char and activated carbon" *Biomass and Bioenergy*,4, p 355 - 364, 1993.
- [147] L. T. Beato, "Preparação de catalizadores oxidos metálicos de Sb-V-O. Estudo cinetico da desidrogenação oxidativa do propano. Tese de Mestrado em química e Bioquímica. Universidade Nova de Lisboa.," p 1 - 72, 2013.
- [148] E. Fuente, J. Menéndez, M. Diez e M. Monte Morán, "Infrared Spectroscopy of carbon materials: A Quantum Chemical Study of model compounds". Universidade de Ovideo (Spain) *J.Phy.Chem.*107, p 6350 - 6359, 2003.
- [149] V. Gemez-Serrano, J. Pastor-Villegas, C. J. Duran-Valle e C. Valenzuela-Calahorro, "Heat Treatment of rockrose char in air, effect on surface Chemistry and porous texture", *Carbon* 34, p 533 - 538, 1996.
- [150] D. Savova, E. Apak, E. Ekinici, F. Yardim, N. Petrov, T. Budlnova, M. Razvigorova e V. Menkova, "Biomass,conversion to carbonadsorbents and gas" *Biomass and Bioenergy* 21, p 133 - 142, 2001.
- [151] M. Valente Nabais , J. A. Gomes , Suhas , P. J. M. Carrott, C. Laginhas e S. Roman, "Phenol removal anto novel activated carbons made from lignocellulosic precursors: influence of surface properties", *Journal of Hazardous Materials*,167, p 904 - 910, 2009.
- [152] J. Ibarra, E. Muñoz and R. Moliner, "FTIR Study of the evolutions of Coal structure during the coalification process" *Organic Geochemistry* 24, p 725 - 735, 1996.
- [153] M. G. Lussier, J. C. Shull and D. J. Miller, "Activated carbon from cherry Storres" *Carbon*, 32 p 1493 - 1498., 1994.
- [154] M. Valix, W. H. Cheung and G. Mckay, "Preparation of activated carbon using low temperature carbonization and physical activation of high asch raw bagasse for acid dye adsorption" *Chemospher*,56, p 493 - 501, 2004.
- [155] P. M. Carrott, K. A. Roberts and K. W. Sing, "Standard nitrogen adsorption data for nonporous",*Carbon* 25, p 769 - 770, 1987.

- [156] P. M. Carrott, R. A. Roberts and K. S. W. Sing, "Adsorptions of nitrogen by porous and nonoporous carbons" *Carbon* 25, p 59 - 68, 1987.
- [157] H. F. Stoeckli, P. Rebstein and O. Ballerin, "On the assessment of microporosity in active carbons, a comparison of theoretical and experimental data". *Carbon* 28 , p 907 - 909, 1990
- [158] A. Neimark, Y. Lin, P. I. Ravikovitch e M. Thommes, "Quenched solid density functional theory and pore size analysis of micro-mesoporous carbons. *Carbon* 47," pp. 1617-28, 2009.
- [159] P. J. M. Carrott , F. L. Conceição e M. M. L. R. Carrott, "Use of n-nonane pre-adsorption for the determination of micropore volume of activated carbon aerogels . *Carbon*," pp. 45: 1310-3., 2007.
- [160] P. J. M. Carrott e M. M. L. e Ribeiro Carrott, "Evaluation of the Stoeckli method for the estimation of micropore size distributions of activated charcoal cloths, *Carbon*," vol. 37, p. 647, 1999.
- [161] I. Martin- Gullon,, J. P. Marco-Lozar, D. Cazorla-Amorós e A. e Linares-Solano, "Analysis of the microporosity shrinkage upon thermal post-treatment of H₃PO₄ activated carbon", *Carbon* 42, p 1339 - 1343, 2004.
- [162] A. A. Lizzio e M. Rostam-Abadi, "Production of carbon molecular sieves from linois coal" *Fuel process, Technol*, 34, p 97 - 122, 1993
- [163] A. Ahmodpour and D. D. Do, "The preparation of activation of activated carbon from macadamia nustshell by chemical activation", *Carbon*, 35, p 1723 - 1732, 1997.
- [164] C. Toles , S. Rimmer and J. C. Hower, "Production of activated carbons from a Washiongton lignite unsing phosphoric acid activation", *Carbon*,34, p 1419 - 1426, 1996.
- [165] F. J. Moldonado-Hódar, C. Moreno-Castilha, J. Revera-Utrilla, Y. Hanzawa e Y. Yamada, "Catalytic Graphitization of Carbon Aerogels by Transition Metal", *Langmuir* 16, p 4367 - 4373, 2000.
- [166] N. S. Murthy, S. O. Dantas, Z. Igbal and R. H. Baughman, "X-ray diffraction evidence for the formtion of a discotic phase during graphitization " *Carbon*, 39, p 809 - 813, 2001.

- [167] A. K. Kercher and D. C. Nagle, "Microstructural evolution during charcoal carbonization by X-ray diffraction analysis", *Carbon*, 41, p.15 - 27, 2003.
- [168] C. R. Belo, I. P. P. Cansado and P. A. M. Mourão, "Synthetic polymers blend used in the production of high activated carbon for pesticides removals from liquid phase". *Environmental Technology*, 38, p 285 - 296, 2016.
- [169] E. L. K. Mui, O. K, C. K. D and G. McKay, "Production of active carbon from wastes tyres-a review", *Carbon*, 42, p 2789 - 2805, 2004.
- [170] F. G. S. Mariline, "Remoção de compostos farmacêuticos de água residuais por carvões activados", *Tese de Mestrado FCUL*, p 21 - 29. 2013
- [171] P. J. M. Carrott, M. M. L. Ribeiro Carrott and R. A. Roberts, "Physical adsorptions o fadsorption of gases by microporous Carbons", *Colloids. Surf*, 58, p 385 - 400, 1991.
- [172] K. Gervova, N. Petrov and S. Eser, "Adsorption properties and microstructure of activated carbon produced from agricultural by products-steam pyrolysis", *Carbon*, 32, p 693 - 702, 1994.
- [173] J. A. F. L. Gomes, B. A. Azaruja and P. A. M. Mourão, "From MDF and PB wastes to adsorbents for the removal of pollutants". *Applied Surface Science*, 380, p 119 - 126, 2016.



Publicações

7. PUBLICAÇÕES

Publicações em Revistas de Internacionais

Artigos

E.F. Tchikuala, P.A.M. Mourão, J.M.V. Nabais. Activated carbons from Angolan wood wastes for the adsorption of MCPA pesticide. *Wastes – Solutions, Treatments and Opportunities II* (Vilarinho, Castro & Lopes, Edts). CRC Press (ISBN 978-1-138-19669-8) London (2017) 311-316.

E.F. Tchikuala, P.A.M. Mourão, J.M.V. Nabais. Removal of phenol by adsorption on activated carbon from aqueous solution. 4th Edition of the international Conference *Wastes. Solutions, treatments and Opportunities* (2017) 191-193.

Emílio Tchikuala, Paulo Mourão, João Nabais. Valorisation of natural fibres from African baobab wates by the production of activated carbons for adsorption of Diuron. *Procedia Engineering* 200 (2017) 399–407.

Volodymyr V. Tkach, Nataliia M. Storoshchuk, Sílvio C. De Oliveira, Olga V. Luganska, Hélder Briosae Gala, Emílio Figueira Tchikuala, Karina V. Palamarek, Tetyana S. Nezveshchuk-Kohut, Petro I. Yagodynets

The Theoretical Evaluation Of The Poly(3,4-Dimethylpyrrole) Cathodic Electrodeposition, Assisted By Manganate-Ions, Intercalated Into A Conducting Polymer Tkach & al./ *Appl. J. Envir. Eng. Sci.* 4 N°3(2018) 328-336

Volodymyr V. Tkach, Nataliia M. Storoshchuk, Lyudmyla V. Romaniv, Sílvio C. De Oliveira, Olga V. Luganska, Hélder Briosae Gala, Emílio Figueira Tchikuala, Petro I. Yagodynets. The theoretical evaluation of the poly(3,4-dimetylpyrrole) cathodic electrodeposition assisted by manganate ions. *Vietnam Journal of Chemistry* 56(4) (2018) 440-444.

Comunicações em congressos

E.F. Tchikuala, P.A.M. Mourão, J.M.V. Nabais. Diuron, methomyl and MCPA adsorption by activated carbons from Angolan lignocellulosic precursor. Book of abstracts Carbon 2018. Madrid (2018) 2 páginas. Comunicação em poster.

E.F. Tchikuala, P.A.M. Mourão, J.M.V. Nabais. Removal of methomyl by adsorption on activated carbon from aqueous solution. Book of Abstracts of the 6PHYChem (6th Portuguese Young Chemists Meeting). Setúbal (2018) 82. Comunicação em poster.

E.F. Tchikuala.; P.A.M.Mourão; J.M.V.Nabais; Jornadas de Departamento de Química 2018, que decorreram na Universidade de Évora no dia 10 de abril de 2018. Comunicação: “Remoção de metomil por adsorção em carvões activados de madeiras de embondeiro de origem angolana” pg 18; (ISBN: 978 – 989 – 8550 – 56 – 9) (comunicação oral)

E.F. Tchikuala, P.A.M. Mourão, J.M.V. Nabais. Desperdícios das Njiliti e Embondeiro na obtenção de carvões activados. Livro de Resumos do I Congresso Luso-Extremadurense de Ciências e Tecnologia (ISBN: 978-989-8550-45-3) Évora (2017) 162-163. Comunicação em Poster.

Emílio Tchikuala, Paulo Mourão, João Nabais. Valorization of natural fibres from African Baobab wastes by the production of activated carbons for adsorption of Diuron. Book of Abstracts of 3rd International Conference on Natural Fibers – Advanced Materials for a Greener World ICNF2017. Braga (2017) 1-2. Comunicação oral.

E.F. Tchikuala, P.A.M. Mourão , J.M.V. Nabais. Removal of phenol by adsorption on activated carbon from aqueous solution. Book of Proceedings of the 4th International Conference Wastes 2017 (ISSN 2183-0568). Porto (2017) 191-193. Comunicação em poster e oral.

E.F. Tchikuala, P.A.M. Mourão , J.M.V. Nabais. Activated Carbons from Angolan woods wastes for the adsorption of MCPA pesticide. Book of Proceedings of the 4th International Conference Wastes 2017 (ISSN 2183-0568). Porto (2017). Comunicação oral.

E.F. Tchikuala, P.A.M. Mourão, J.M.V Nabais. Activated carbons from Angolan woods for the adsorption of MCPA and Diuron. Livro de Resumos da I Reunião do Grupo do Carbono (ISBN 978-989-8124-18-0). Porto (2017) 37. Comunicação em poster.(Porto)

E. Tchikuala, P. Mourão, J. Nabais. Adsorption of Diuron on activated carbons from wood precursors. Livro de Resumos do 5º Encontro Português de Jovens Químicos (PYCheM) e 1º Encontro Europeu de Jovens Químicos (EYCheM). Guimarães (2016) 256. Comunicação em poster.

E. Tchikuala, Paulo Mourão, J.M. Valente Nabais. Aplicação de carvões activados de precursors lenhocelulósicos de origem Angolana na remoção de Diuron. Livro de resumos da 40ª Reunião Ibérica de Adsorção (ISBN 978-989-8550-34-7). Universidade de Évora (2016) 129-130. Comunicação em poster

Emílio Figueira Tchikuala, Paulo Alexandre Mira Mourão, J.M. Valente Nabais. Removal of pollutants by activated carbons made from wood produced in Angola. Book of Abstracts XXIV Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Química. Universidade de Coimbra (2015) 98. Comunicação em poster.

E.F. Tchikuala, P.A.M. Mourão, J.M.V. Nabais, P.J.M Carrott, M.M.L. Ribeiro Carrott. Utilização de desperdícios de madeiras angolanas na produção de carvões activados. Livro de resumos da XXXIX Reunión Ibérica de Adsorción. Universidad de Granada, Baeza (Espanha) (2014) 179-180. Comunicação em poster.

E.F. Tchikuala, P.A.M. Mourão, J.M.V. Nabais. Desperdícios de madeiras angolanas como precursores na produção de carvões activados. Livro de Resumos do XX Encontro Luso-Galego de Química (ISBN 978-989-98541-7-8). Sociedade Portuguesa de Química, Universidade do Porto (2014) 231. Comunicação em poster.

Revista científica: Revista Angolana de Ciências, Lubango, Maio 2015/ Ano2/nº1, I Congresso de Geociências para Sociedade; com o tema: Caracterização física- química e avaliação de impactes antrópicos na água do rio Catumbela, Benguela- Angola. pag.121, 122 e 123. Comunicação em oral

I Congresso Internacional de Geociências na CPLP 240 Anos de Geociências na CPLP de 2012, na Universidade de Coimbra, que decorreu de 12 a 19 de Maio de 2012. Com a comunicação: “Água- sedimento no rio Catumbela na Comuna de Catumbela “(Angola),pg3129 (ISBN: 978 – 972 – 95640 – 8 – 6 / ISBN: 978 – 989 – 97823 – 0 - 3). Comunicação em Poster.

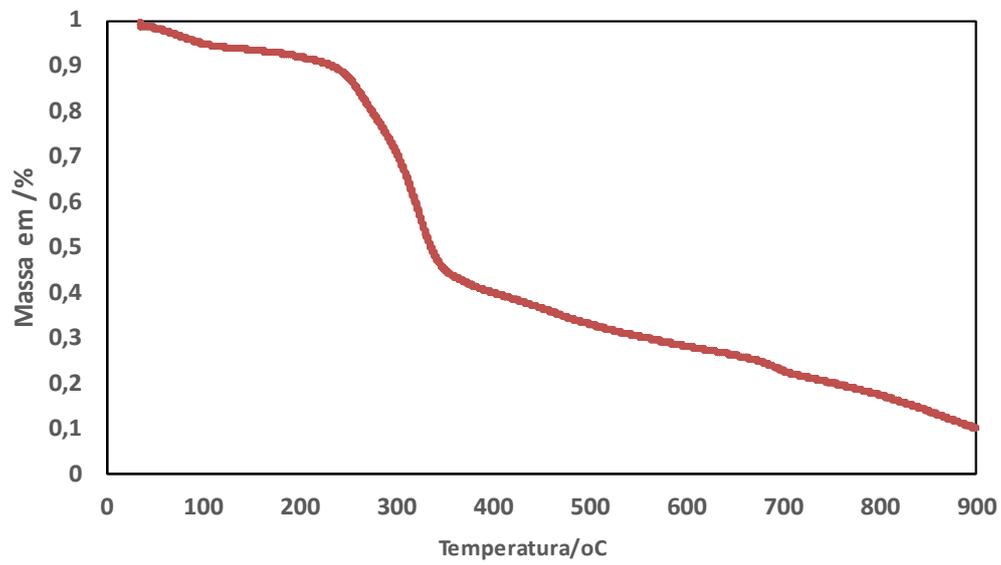
Volodymyr V.Tkach^{1, 2*}, Emílio Figueira Tchikuala³ , Roman R. Boychuk¹ , Oleksandr A. Brazhko⁴ , Petro I. Yagodynets¹ “1st International Symposium on Light Alloys and Composite Materials” 22-24 March 2018 in Karabuk/Turkey). “the Theoretical modelling for the use of poly (Acridine orange) COO(OH) - modified natural carbon materials as electrode modifiers for the electrochemical determination of entacapone”.



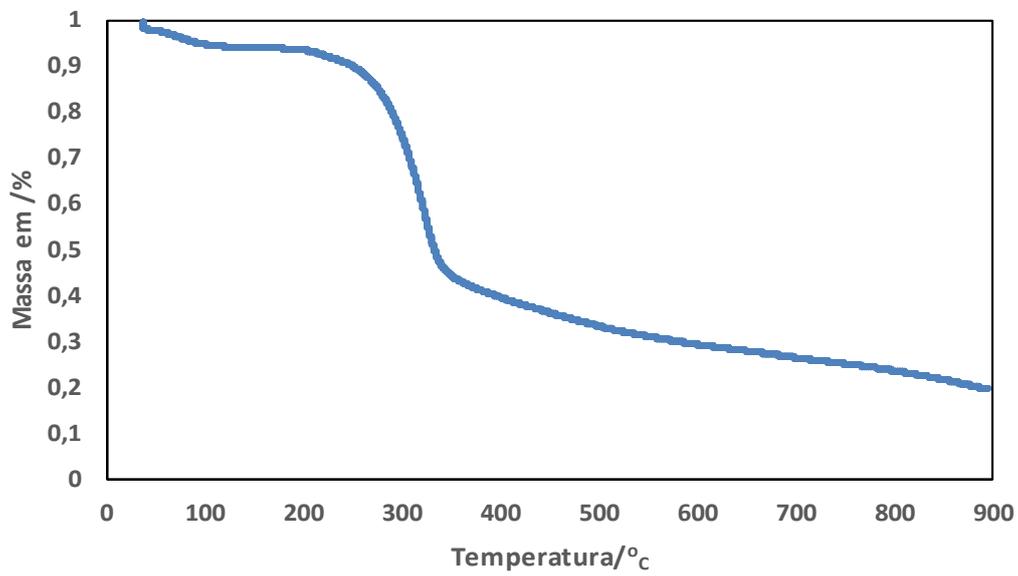
Anexos

8. ANEXOS

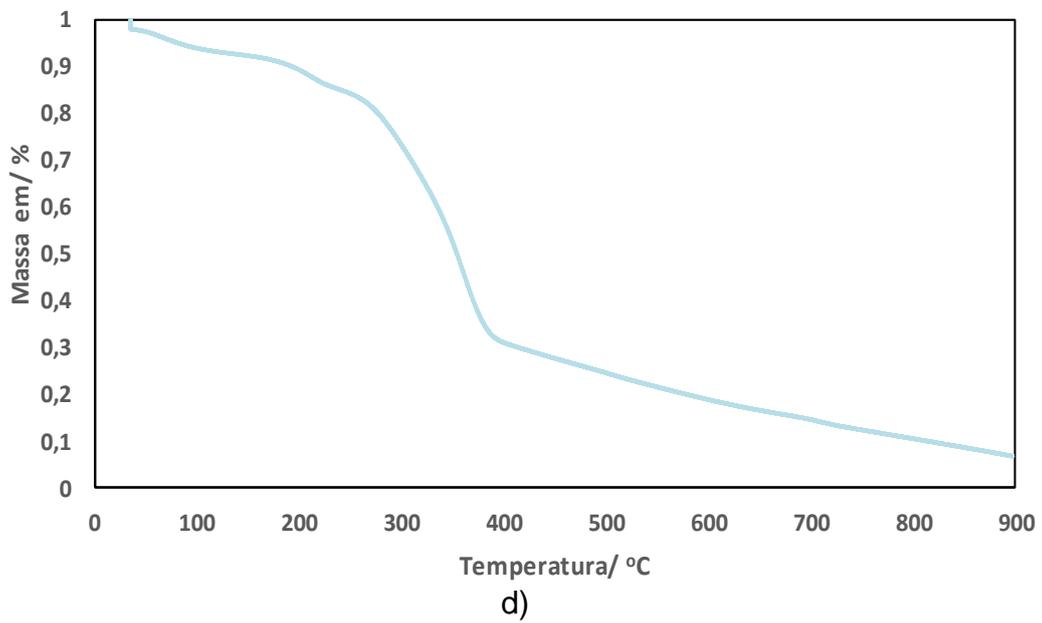
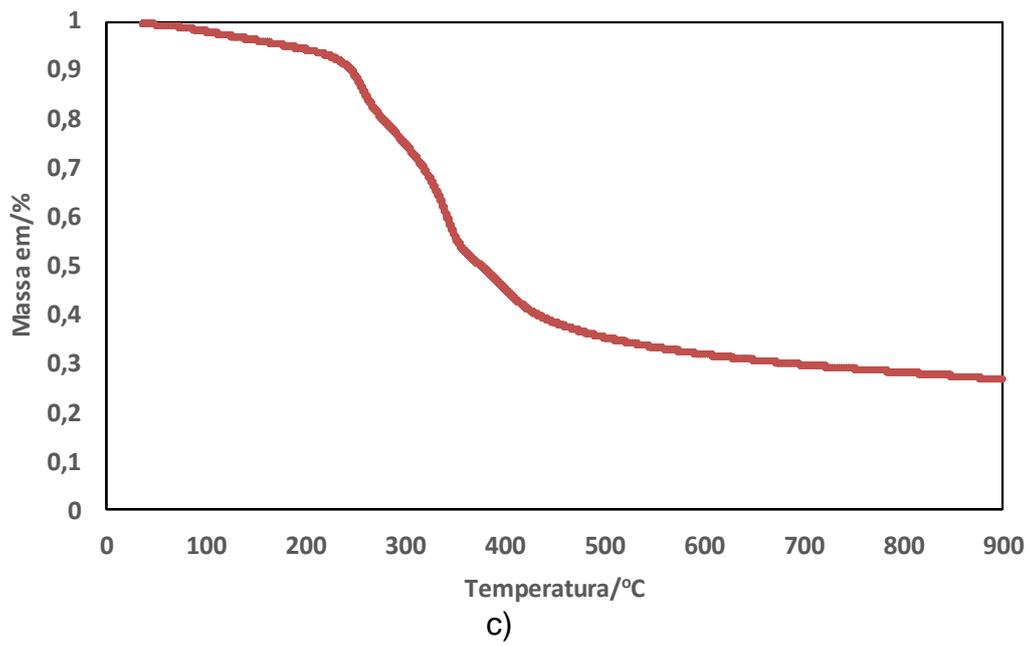
Anexo 1. Análise Termogravimétrica dos precursores estudados

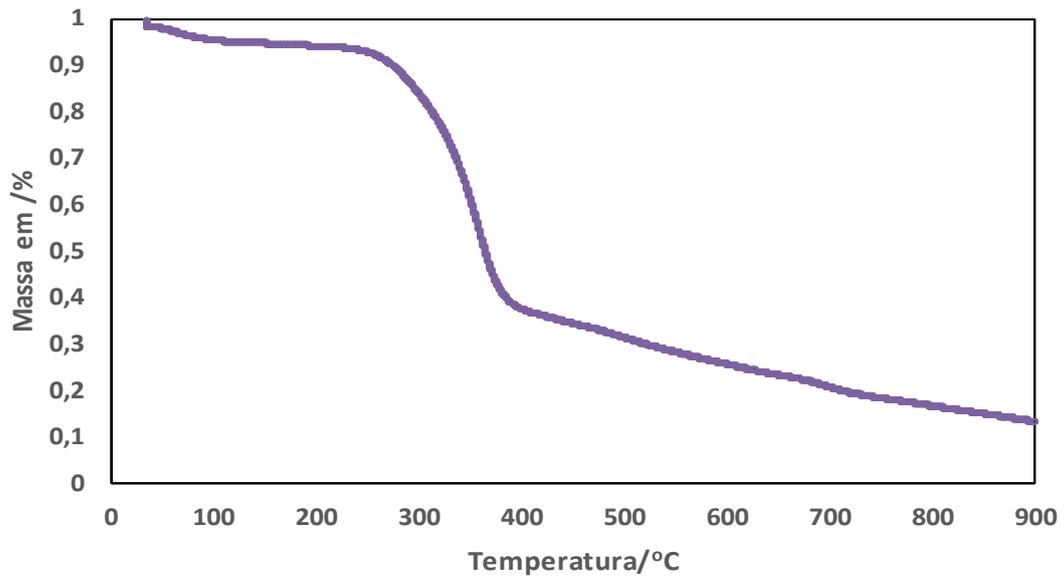


a)

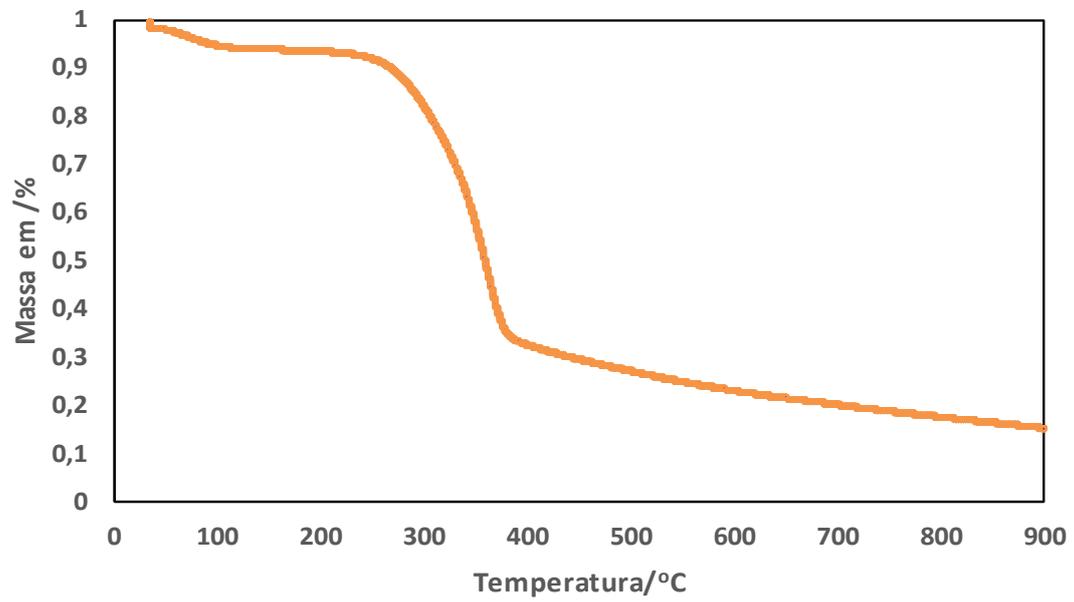


b)

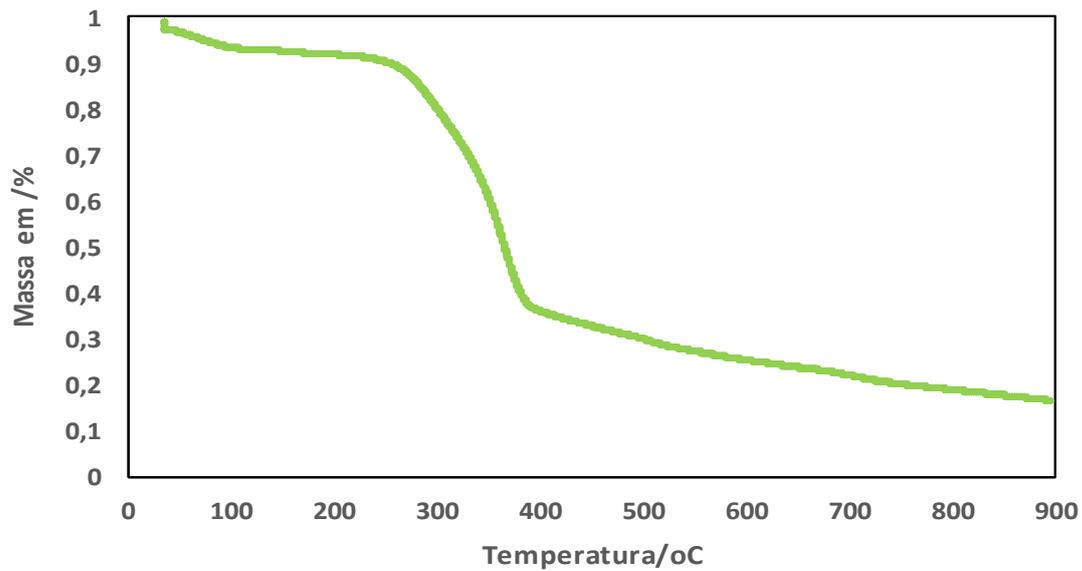




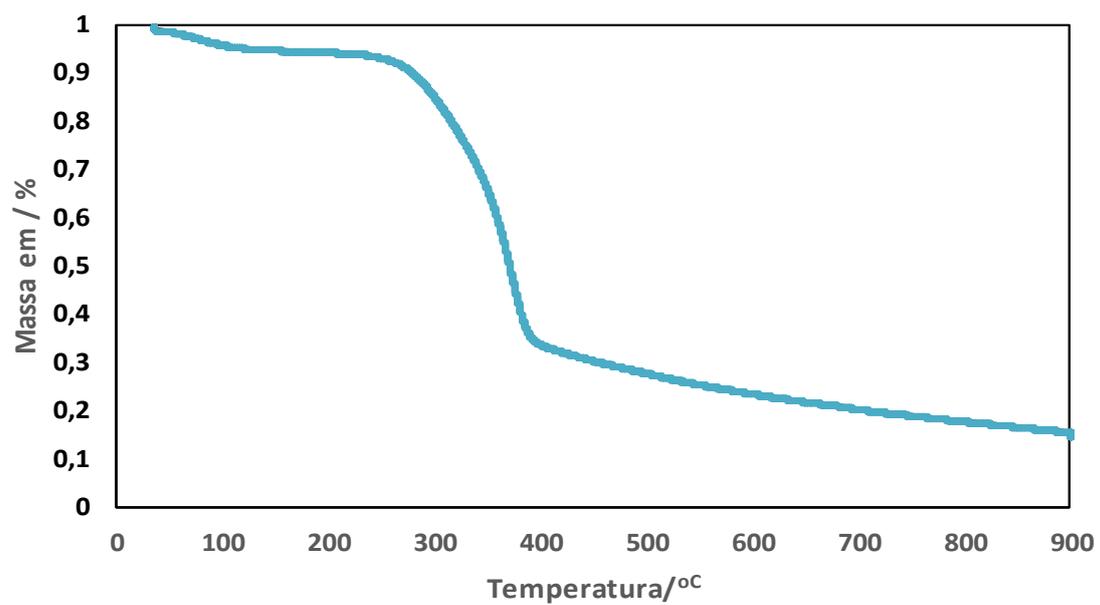
e)



f)



g)



h)

Figura A. 1. 1. Análise Termogravimétrica do precursor das madeiras de Embondeiro(a), Casca do Embondeiro(b), Semente do Embondeiro(c), Madeira Njiliti(d) Madeira Tchitiotioli(e), Madeira Nuati(f), Madeira Hama (g) e a Madeira Candeia(h).

Anexo 2. Espectros FTIR dos carvões activados M EMB.

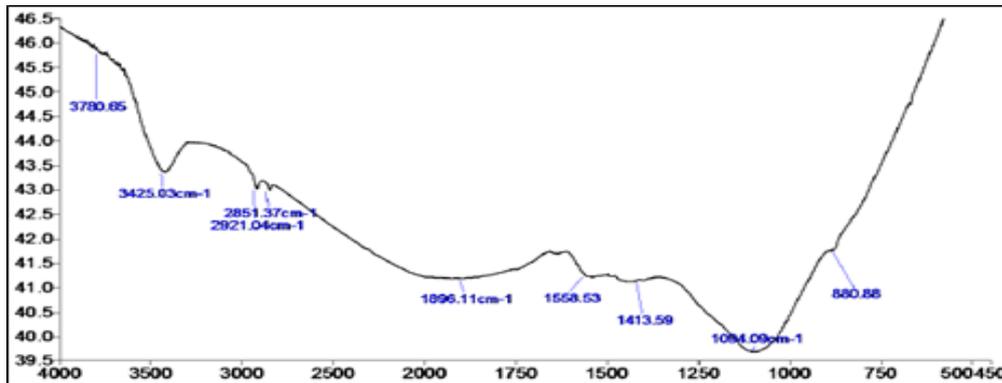


Figura A. 2. 1. Espectro FTIR da amostra M EMB C.

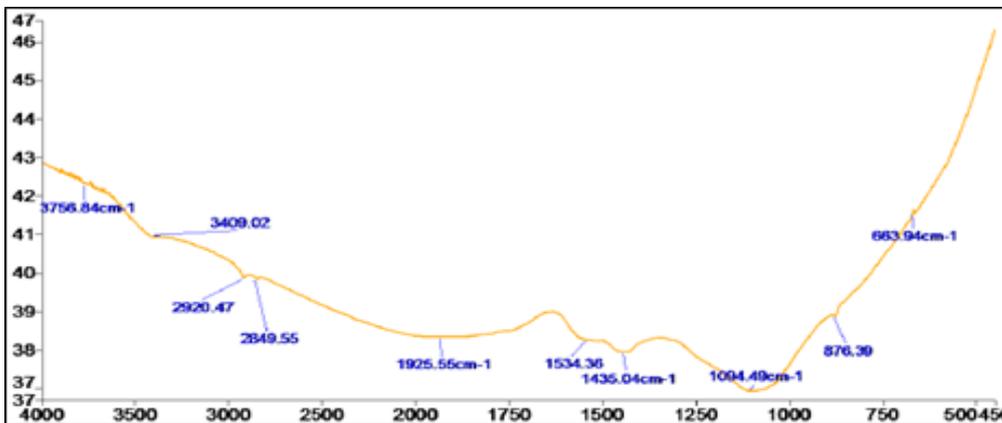


Figura A. 2. 2. Espectro FTIR da amostra M EMB16.

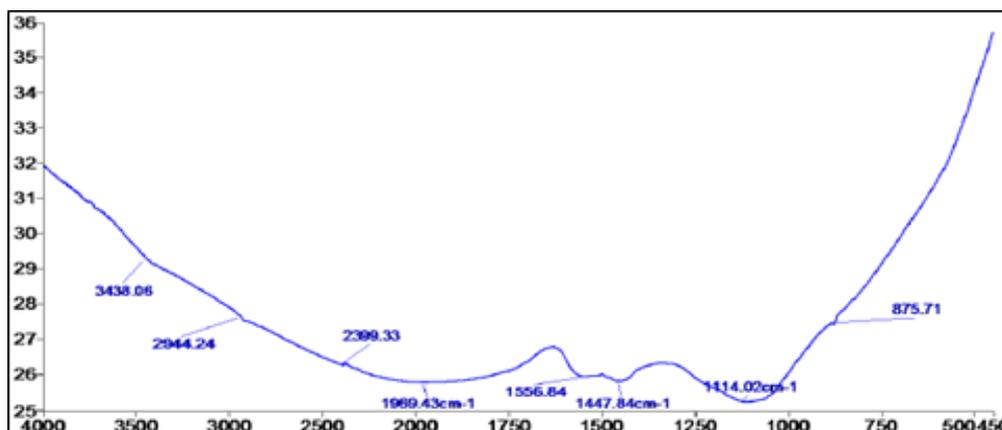


Figura A. 2. 3. Espectro FTIR da amostra M EMB35.

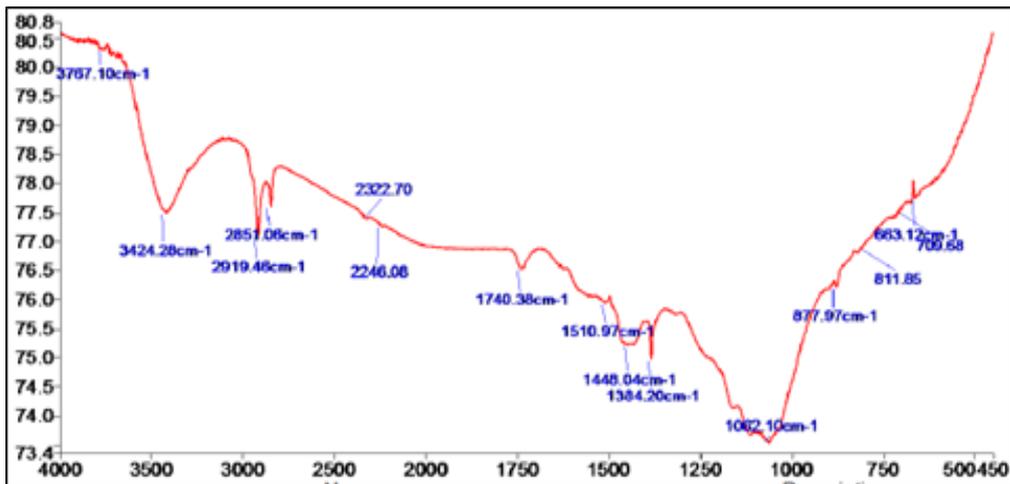


Figura A. 2. 4. Espectro FTIR da amostra M EMB42.

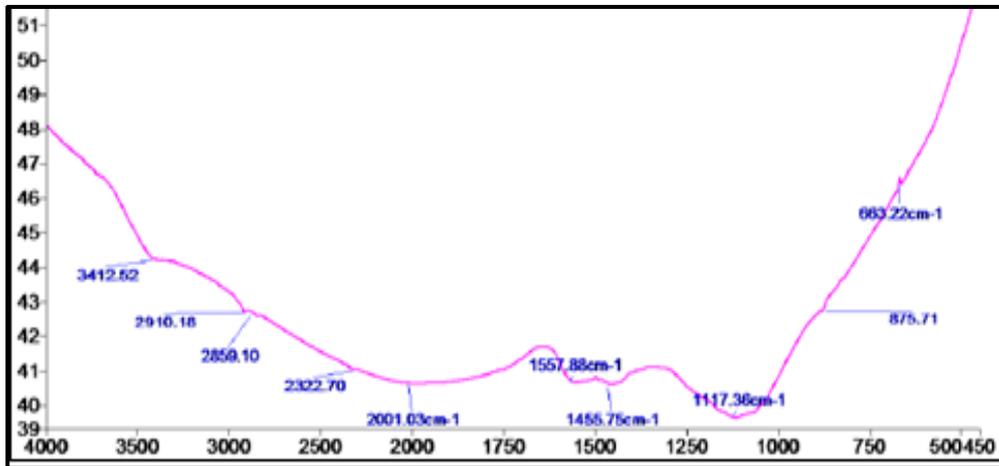


Figura A. 2. 5. Espectro FTIR da amostra M EMB51.

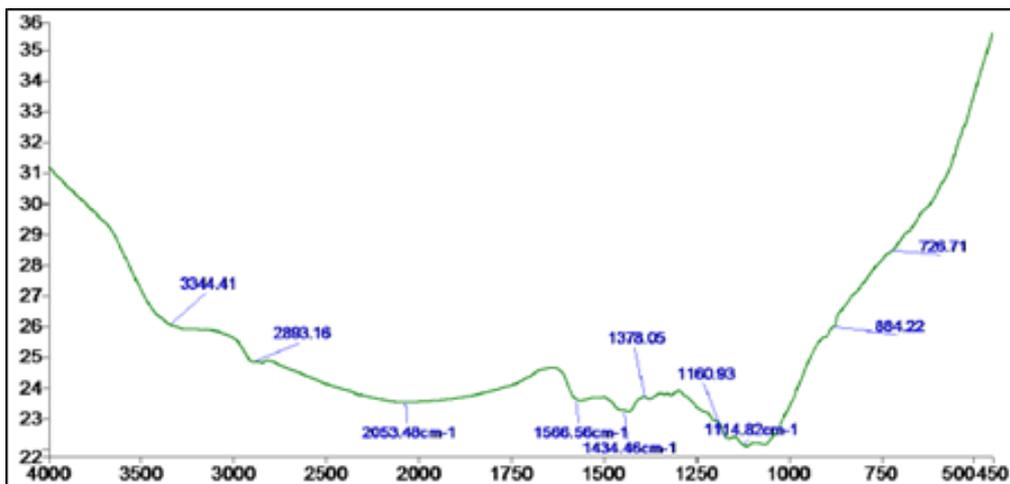


Figura A. 2. 6. Espectro FTIR da amostra M EMB63.

Anexo 3. Espectros FTIR de carvões activados C EMB.

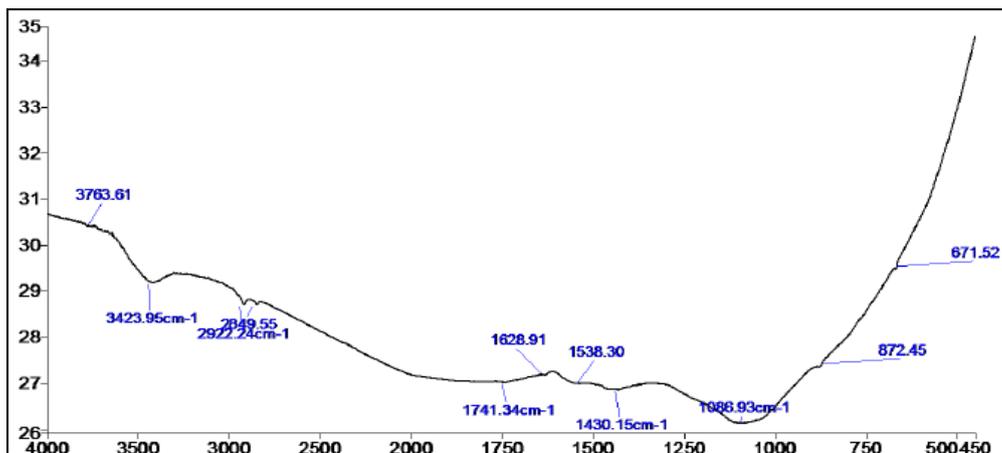


Figura A. 3. 1. Espectro FTIR da amostra C EMB C.

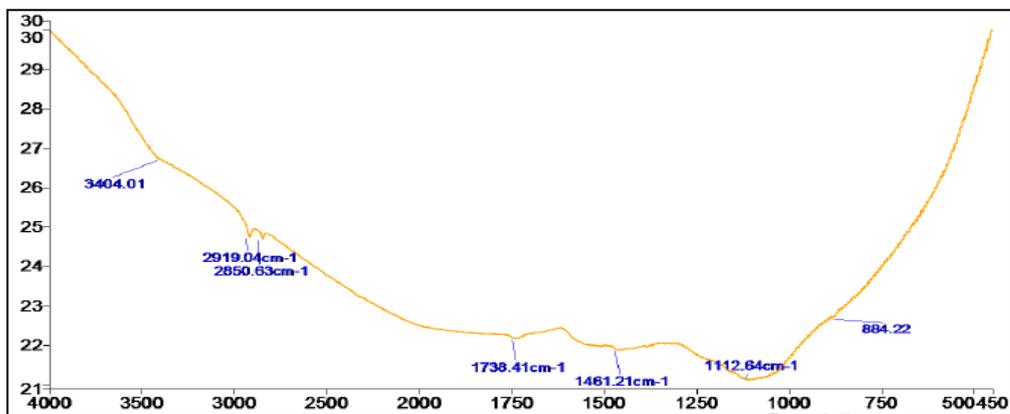


Figura A. 3. 2. Espectro FTIR da amostra C EMB16

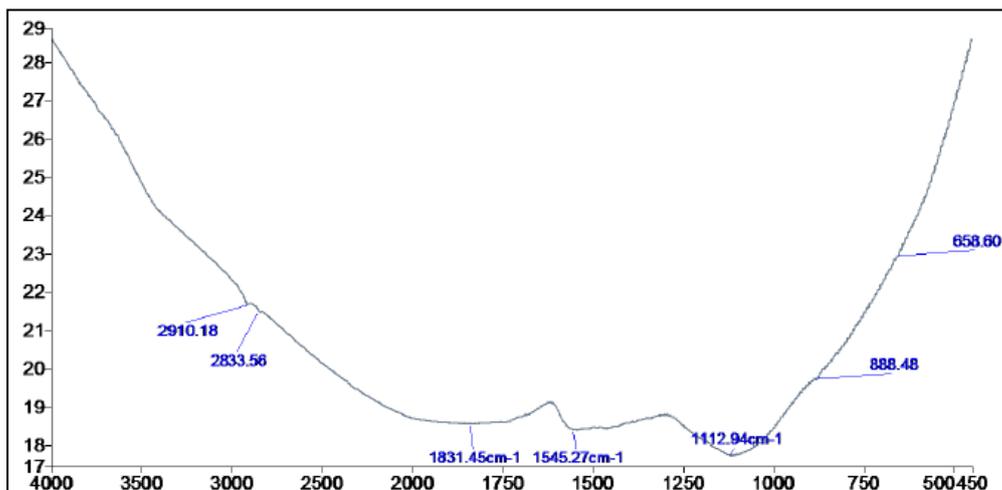


Figura A. 3. 3. Espectro FTIR da amostra C EMB27.

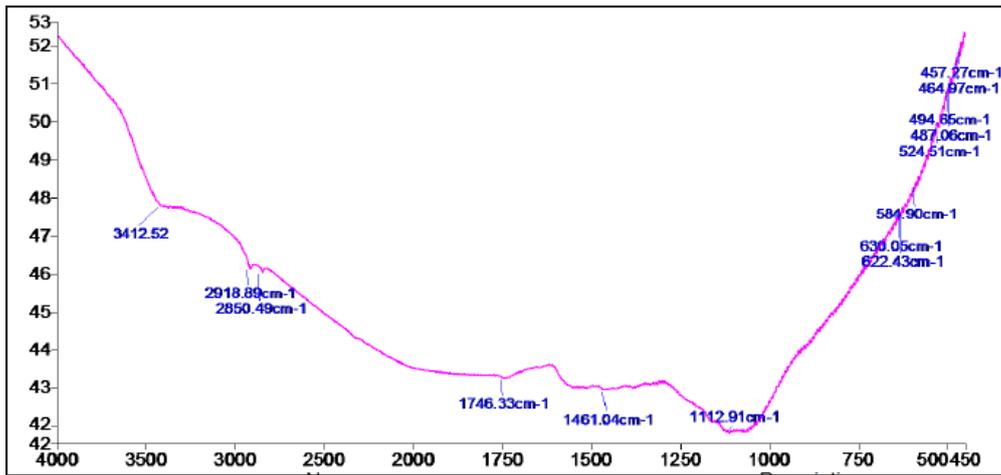


Figura A. 3. 4. Espectro FTIR da amostra C EMB49.

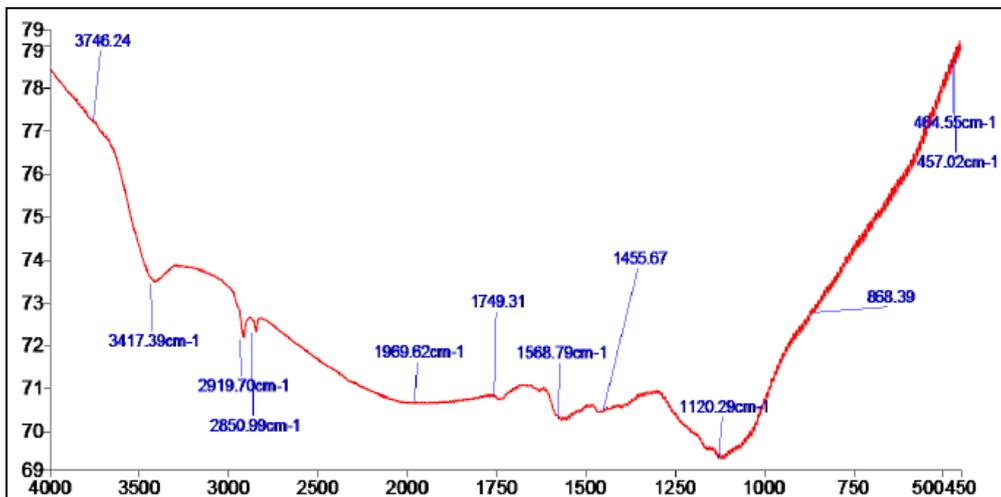


Figura A. 3. 5. Espectro FTIR da amostra C EMB63.

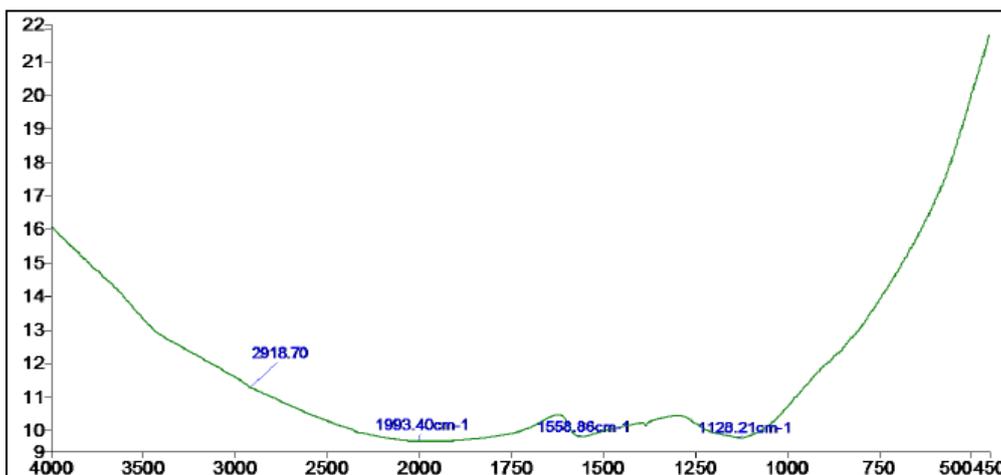


Figura A. 3. 6. Espectro FTIR da amostra C EMB71.

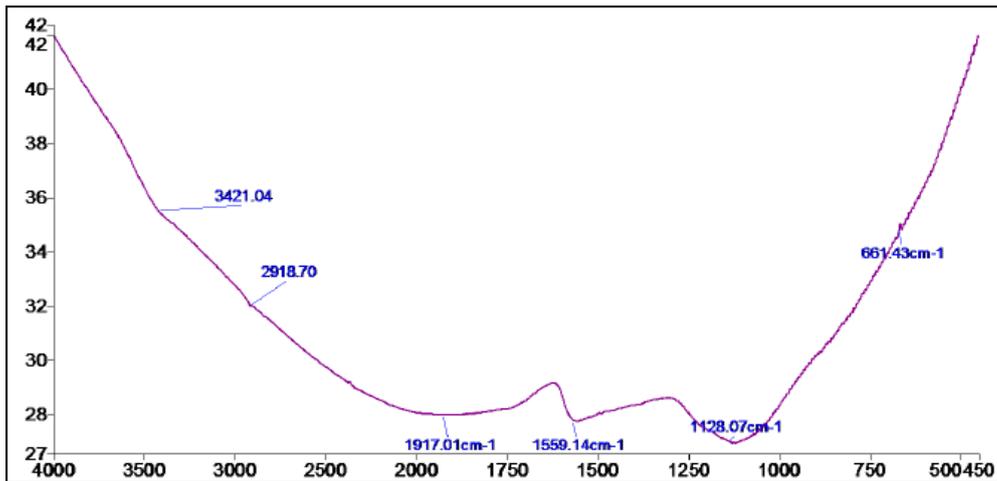


Figura A. 3. 7. Espectro FTIR da amostra C EMB73.

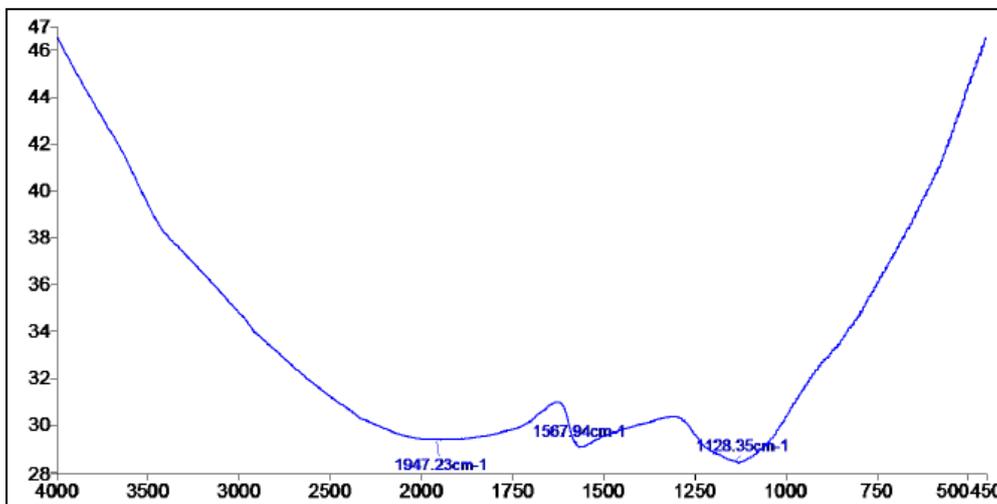


Figura A. 3. 8. Espectro FTIR da amostra C EMB82.

Anexo 4. Espectros FTIR de carvões activados S EMB.

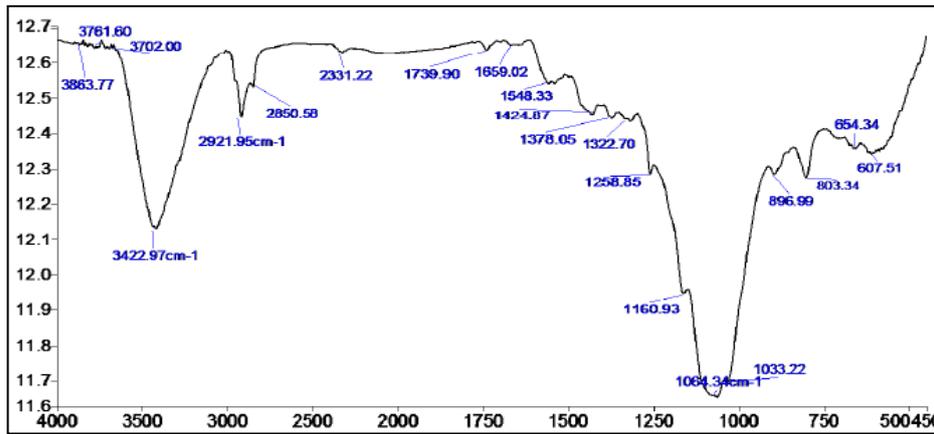


Figura A.4. 1. Espectro FTIR da amostra S EMB C.

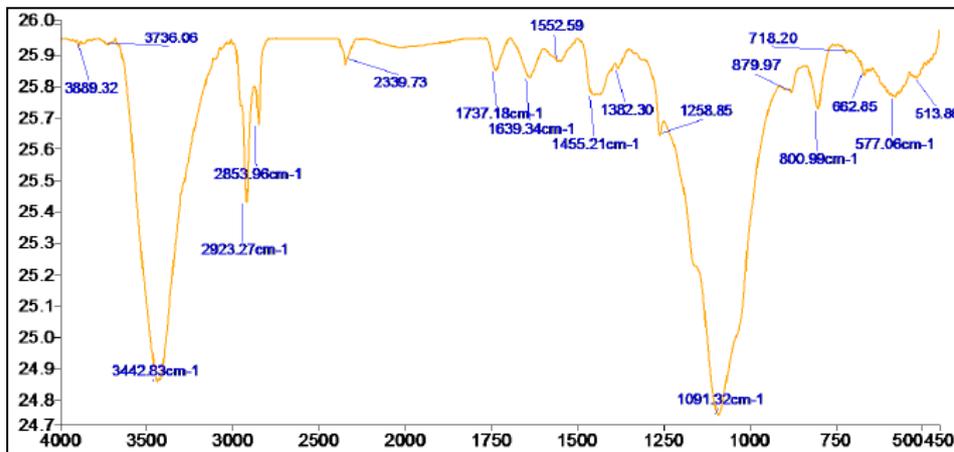


Figura A.4. 2. Espectro FTIR da amostra S EMB14.

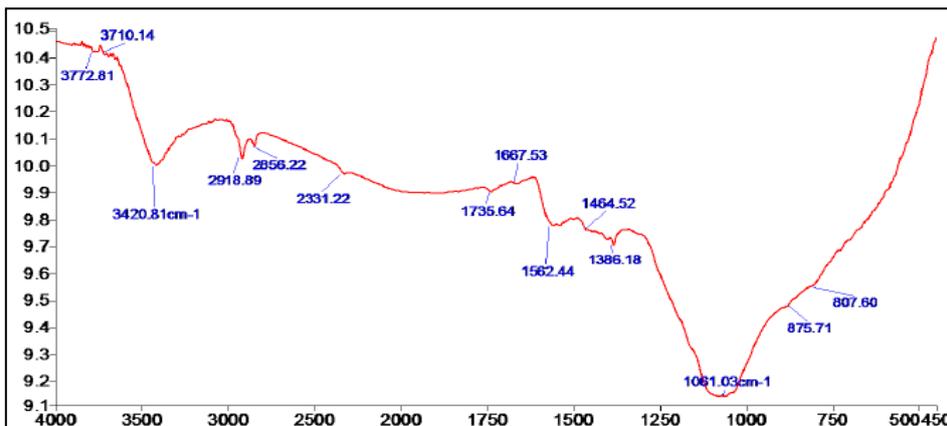


Figura A.4. 3. Espectro FTIR da amostra S EMB29.

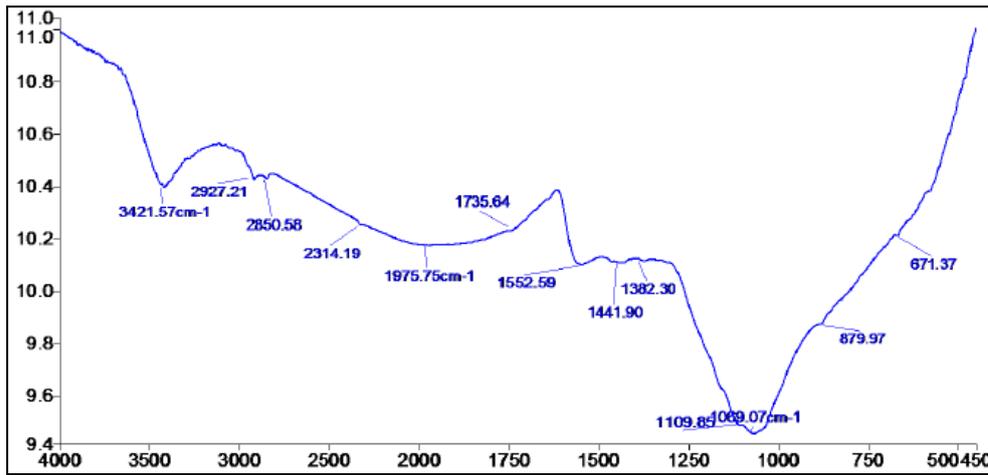


Figura A.4. 4. Espectro FTIR da amostra S EMB39.

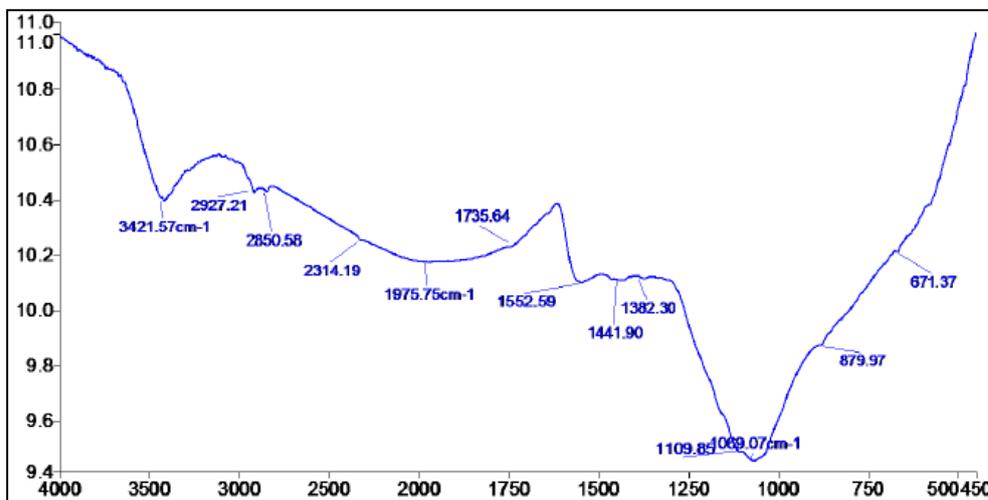


Figura A.4. 5. Espectro FTIR da amostra S EMB62.

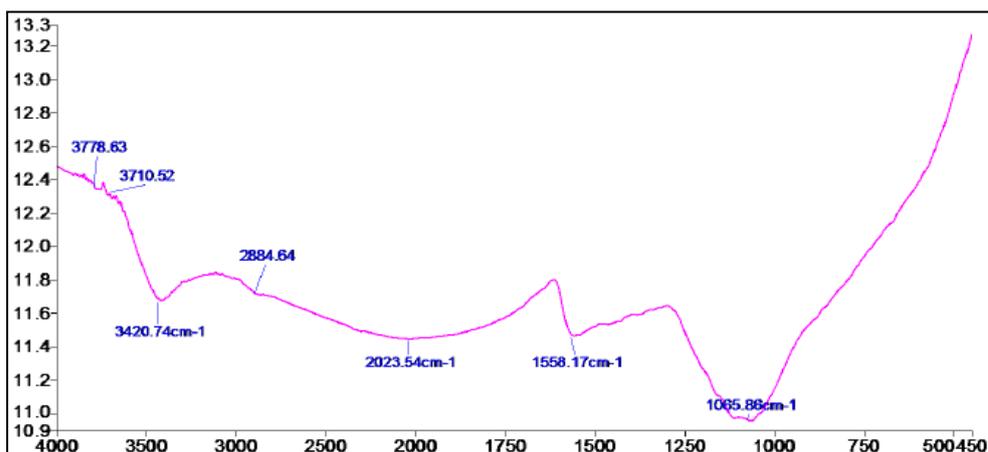


Figura A.4. 6. Espectro FTIR da amostra S EMB68.

Anexo 5. Espectros FTIR de carvões activados M NJIL.

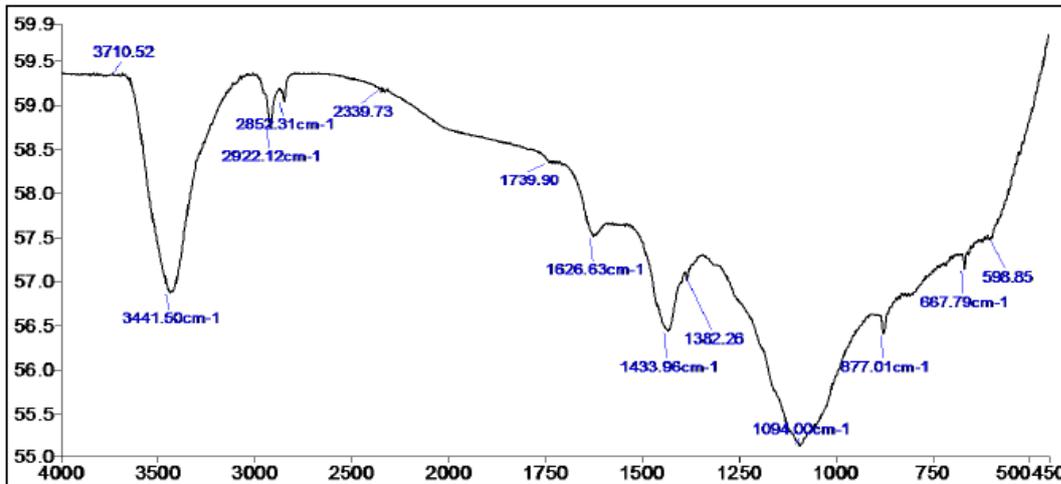


Figura A.5. 1. Espectro FTIR da amostra M NJIL C.

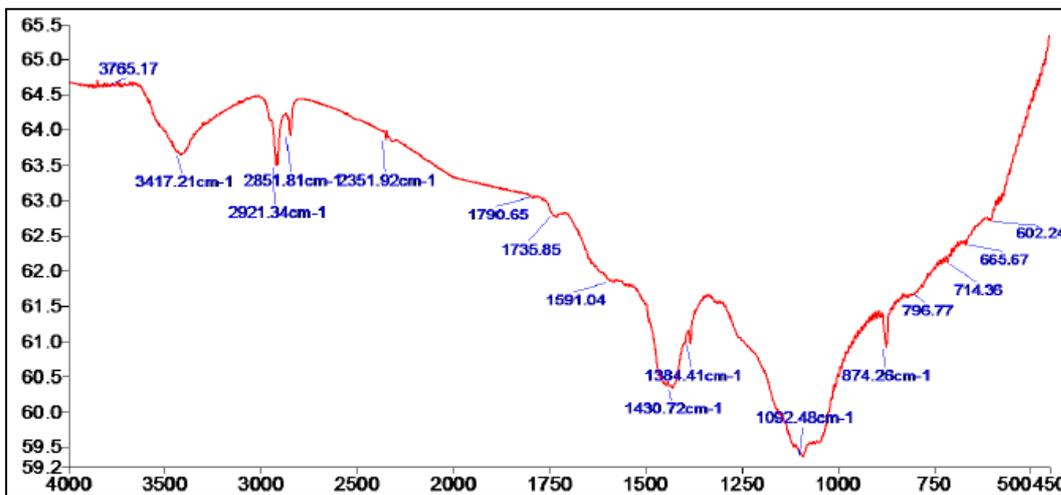


Figura A.5. 2. Espectro FTIR da amostra M NJIL14.

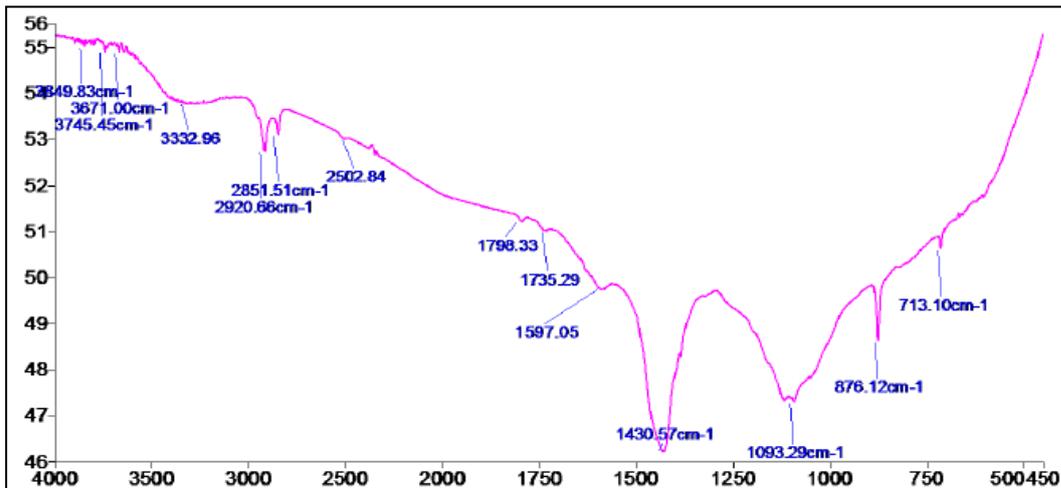


Figura A.5. 3. Espectro FTIR da amostra M NJIL40

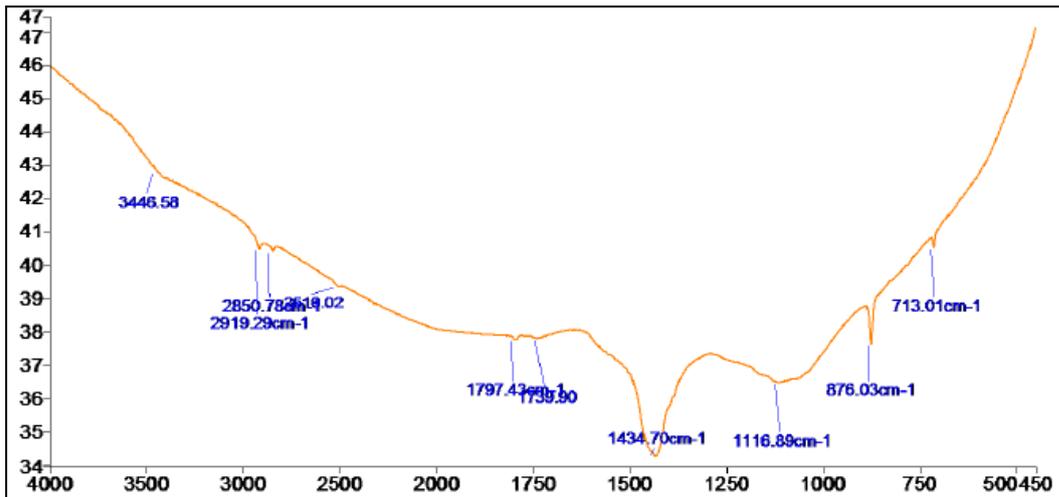


Figura A.5. 4. Espectro FTIR da amostra M NJIL59.

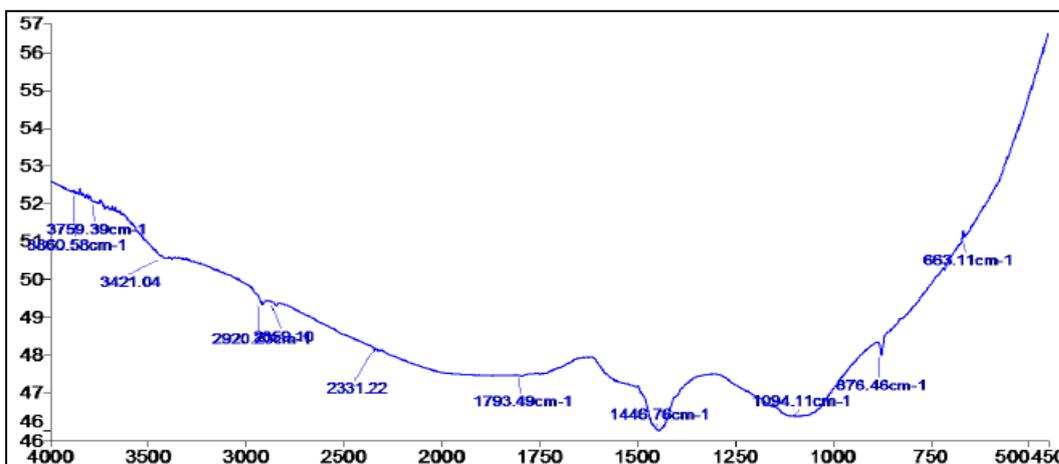


Figura A.5. 5. Espectro FTIR da amostra M NJIL66.

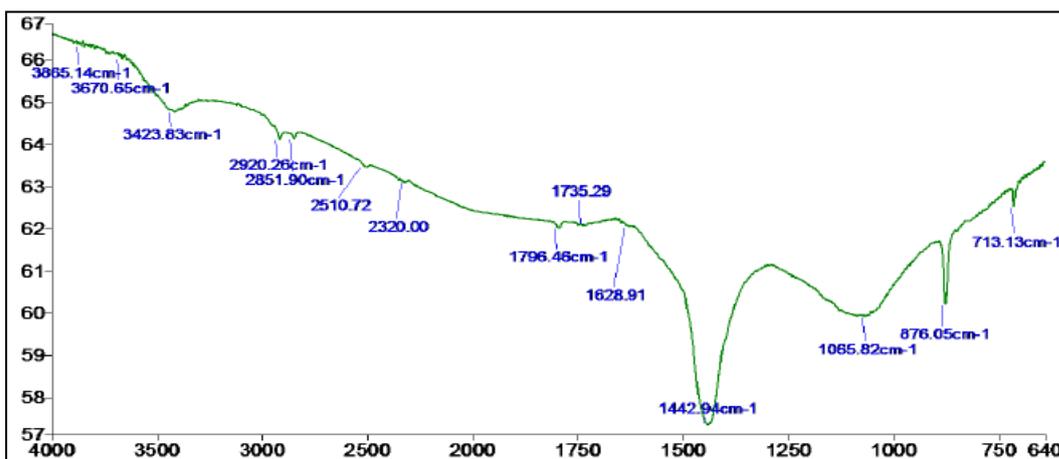


Figura A.5.6 Espectro FTIR da amostra M NJIL73.

Anexo 6. Espectro Geral de FTIR carvões activados M TCHIT.

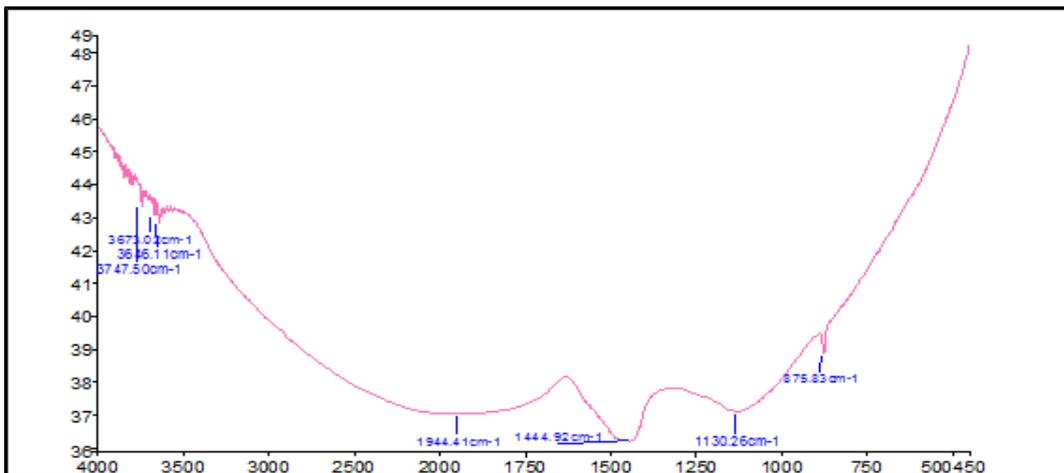


Figura A.6. 1. Espectro FTIR da amostra M TCHIT C.

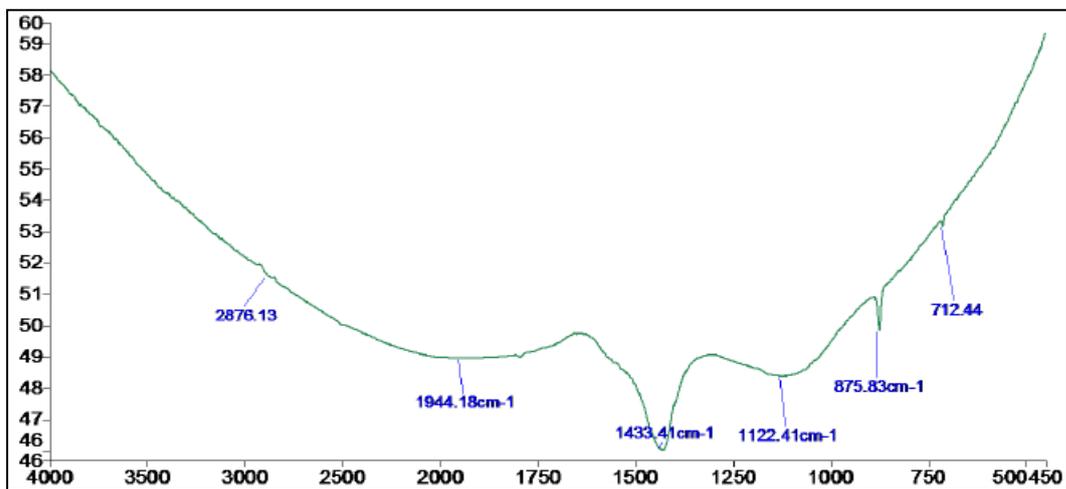


Figura A.6. 2. Espectro FTIR da amostra M TCHIT4.

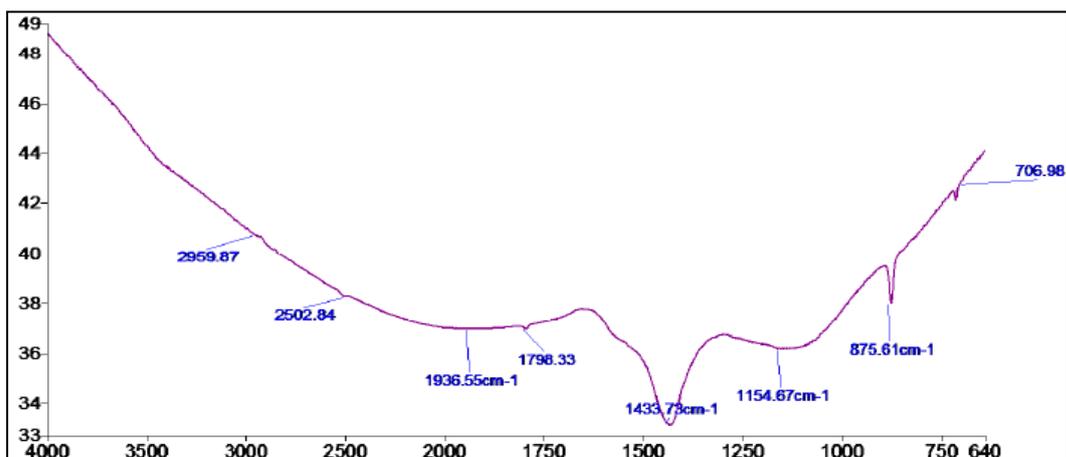


Figura A.6. 3. Espectro FTIR da amostra M TCHIT19.

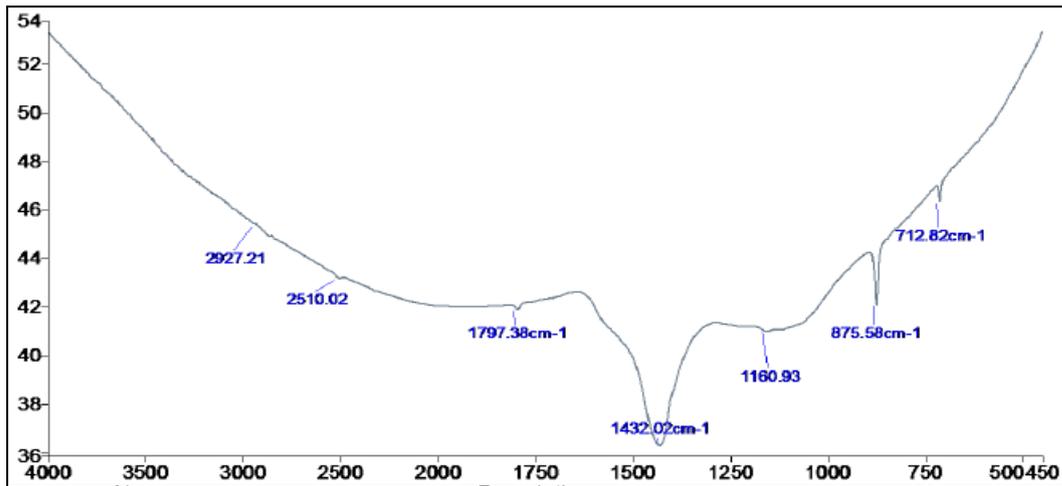


Figura A.6. 4. Espectro FTIR da amostra M TCHIT40.

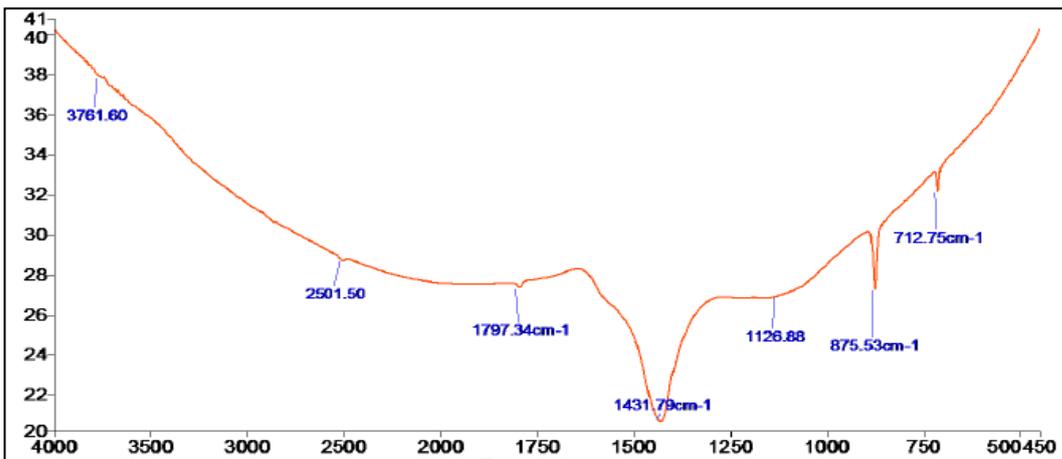


Figura A.6. 5. Espectro FTIR da amostra M TCHIT55.

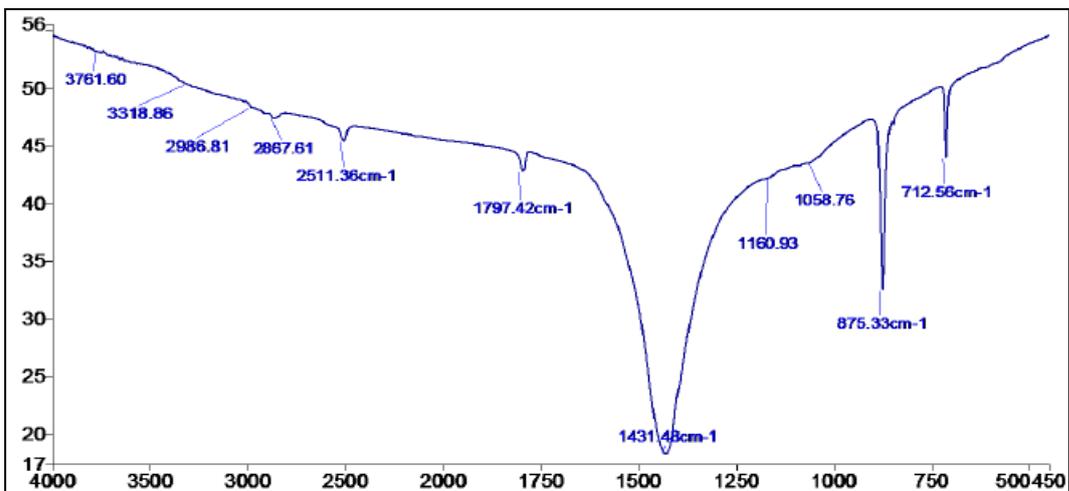


Figura A.6. 6. Espectro FTIR da amostra M TCHIT85.

Anexo 7. Espectros FTIR carvões ativados M NUAT.

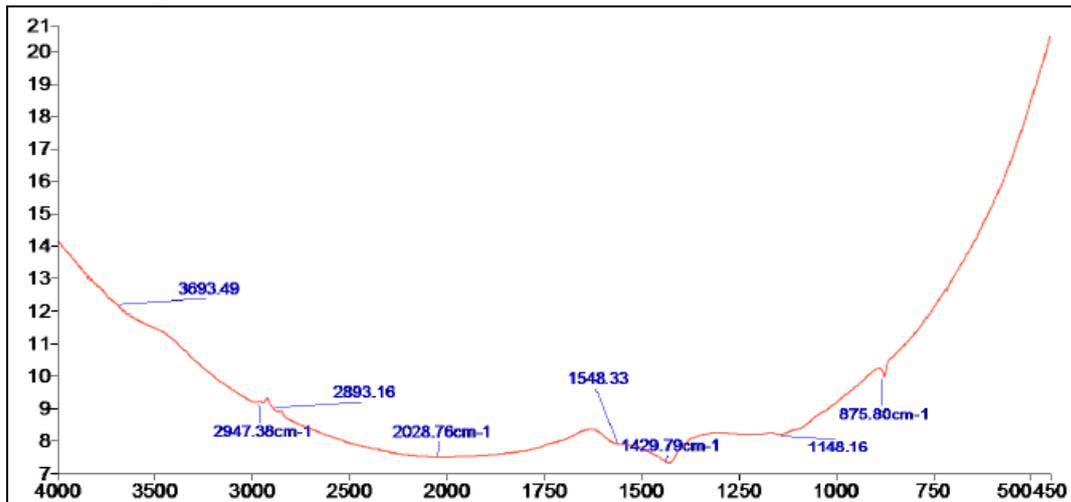


Figura A.7. 1. Espectro FTIR da amostra M NUAT C.

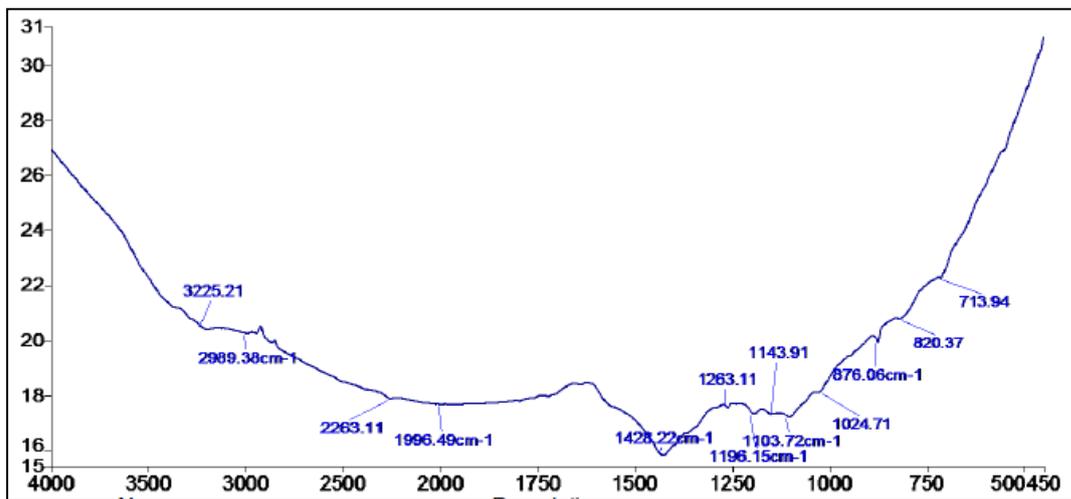


Figura A.7. 2. Espectro FTIR da amostra M NUAT4.

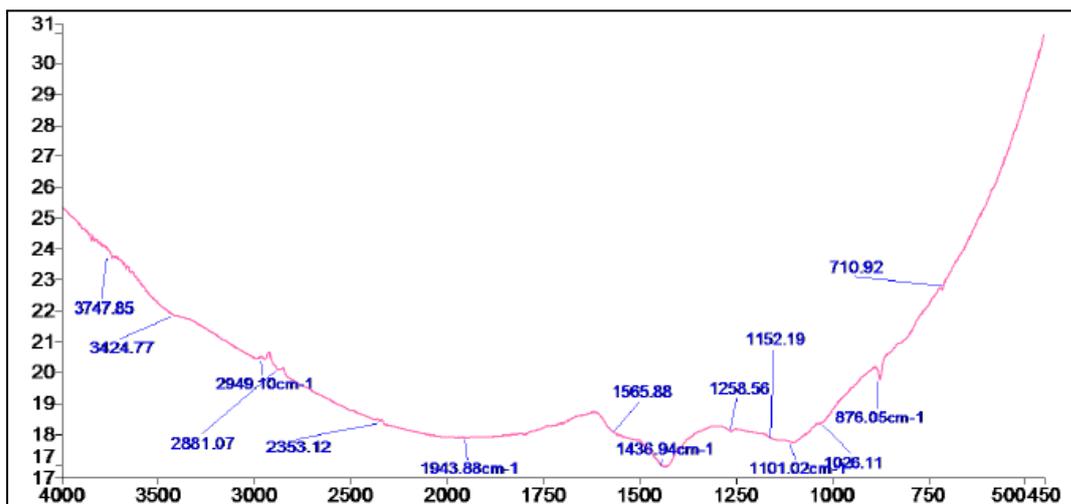


Figura A.7. 3. Espectro FTIR da amostra M NUAT24.

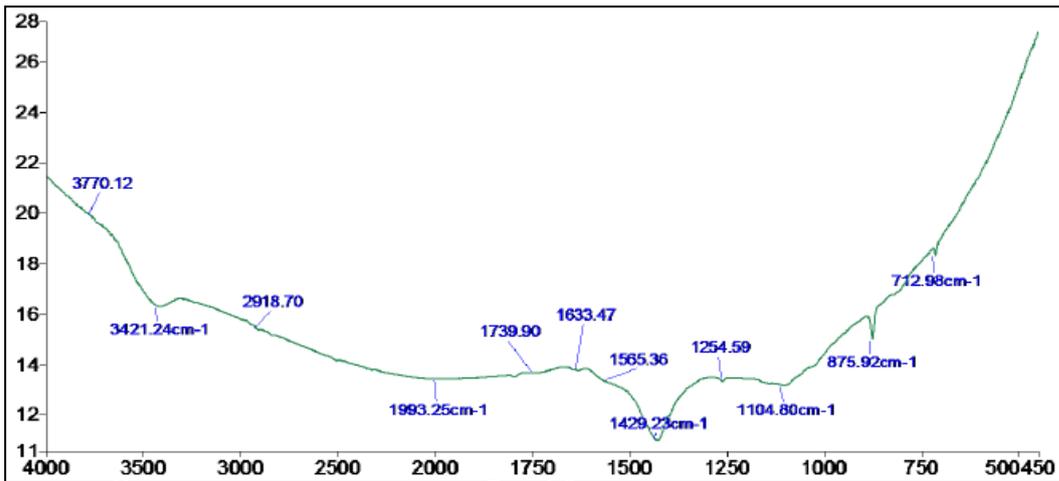


Figura A.7. 4. Espectro FTIR da amostra M NUAT33

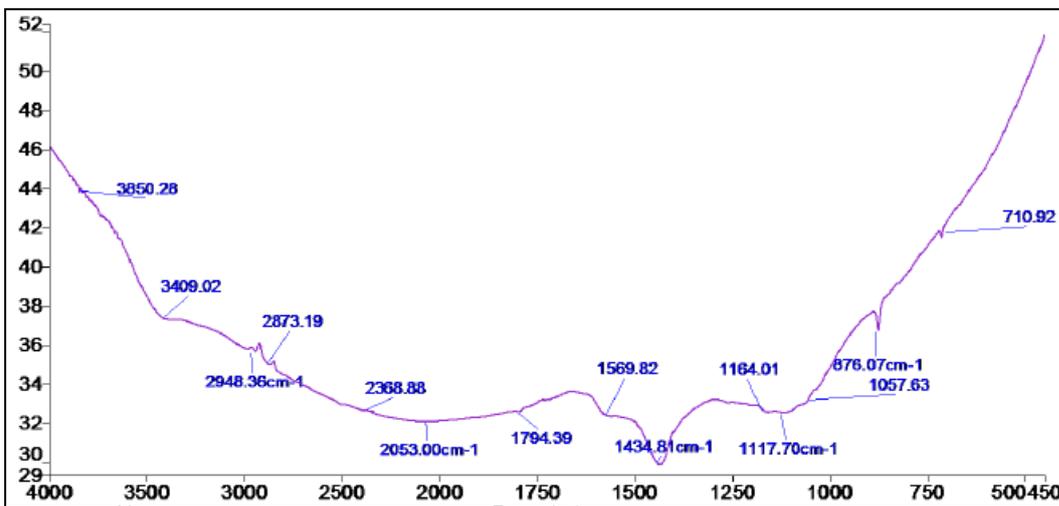


Figura A.7. 5. Espectro FTIR da amostra M NUAT37.

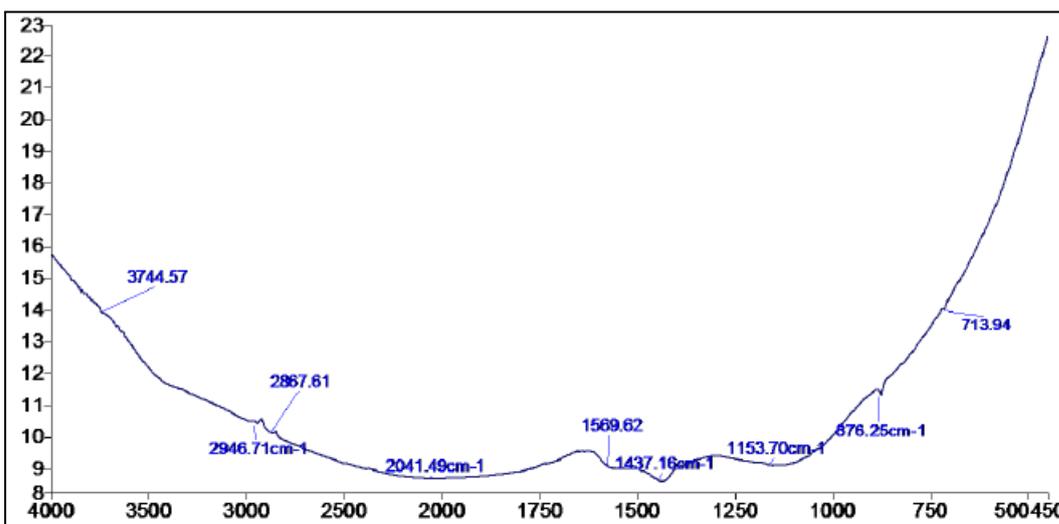


Figura A.7. 6. Espectro FTIR da amostra M NUAT59.

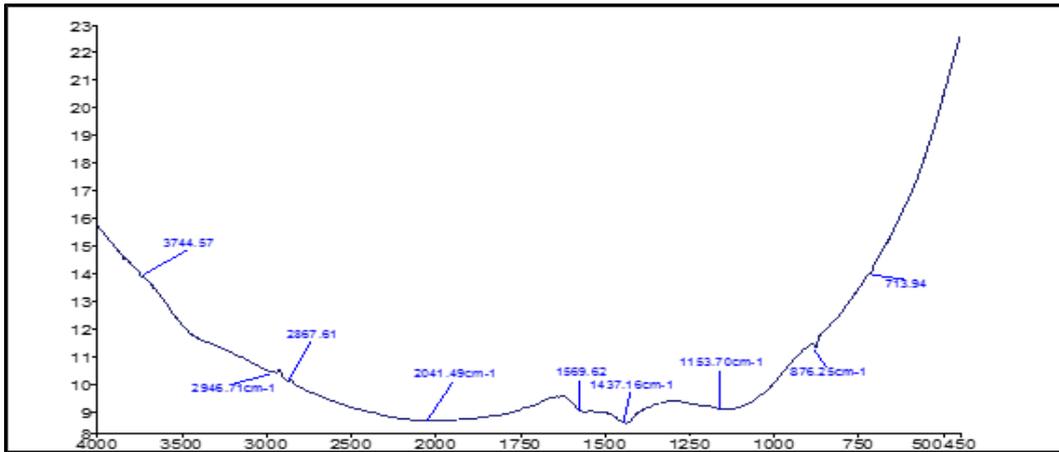


Figura A.7. 7. Espectro FTIR da amostra M NUAT85.

Anexo 8. Espectros FTIR de carvões activados M HAMA.

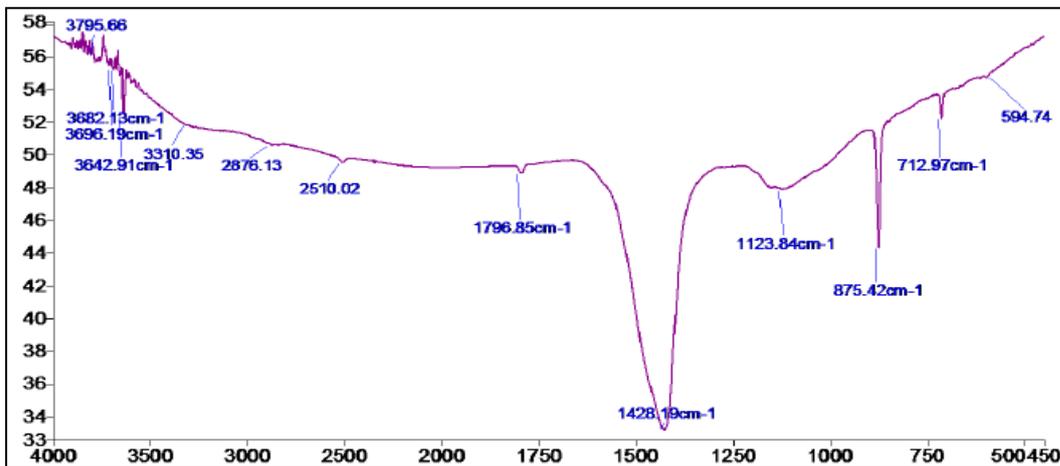


Figura A.8. 1. Espectro FTIR da amostra M HAMA C.

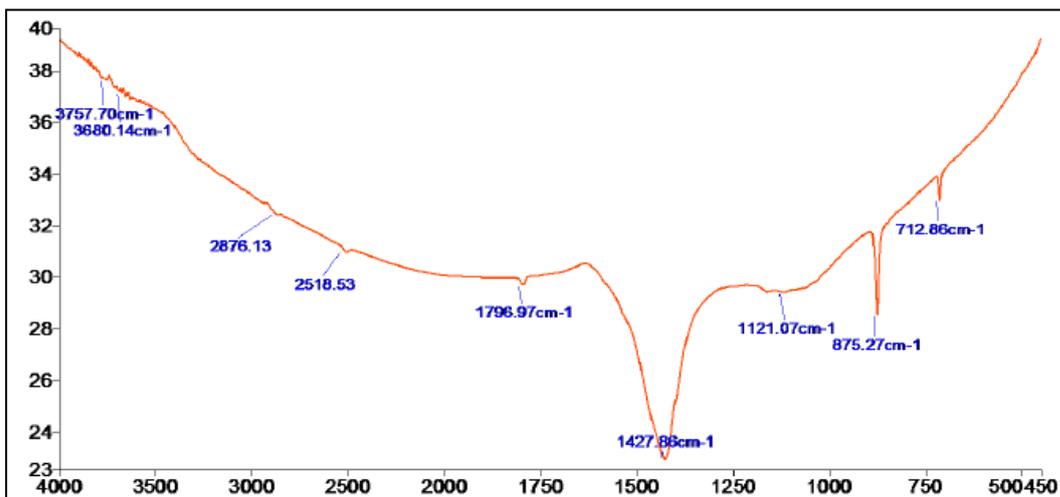


Figura A.8. 2. Espectro FTIR da amostra M HAMA12.

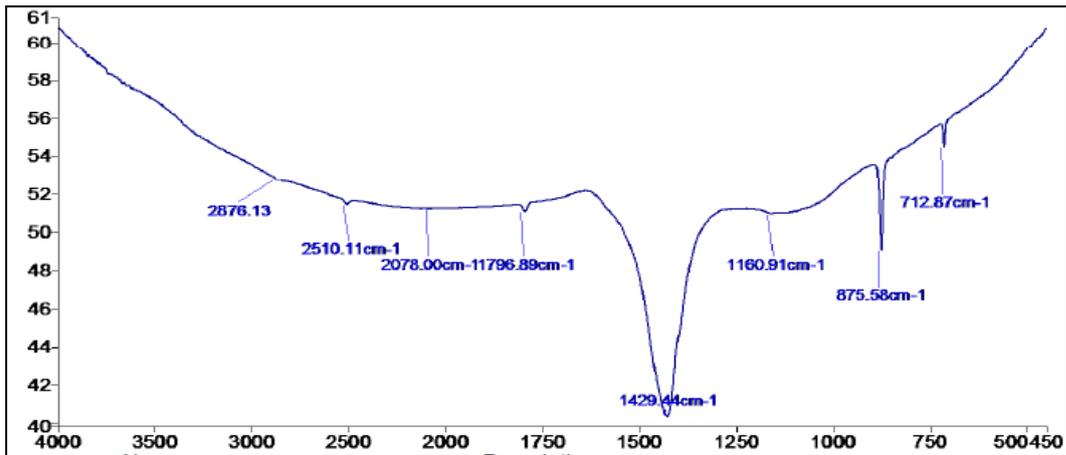


Figura A.8. 3. Espectro FTIR da amostra M HAMA26.

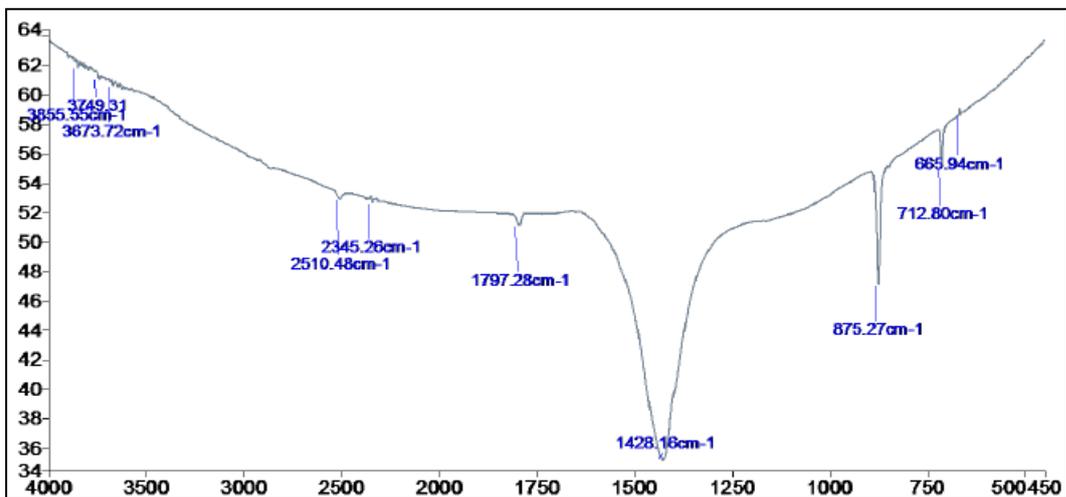


Figura A.8. 4. Espectro FTIR da amostra M HAMA55.

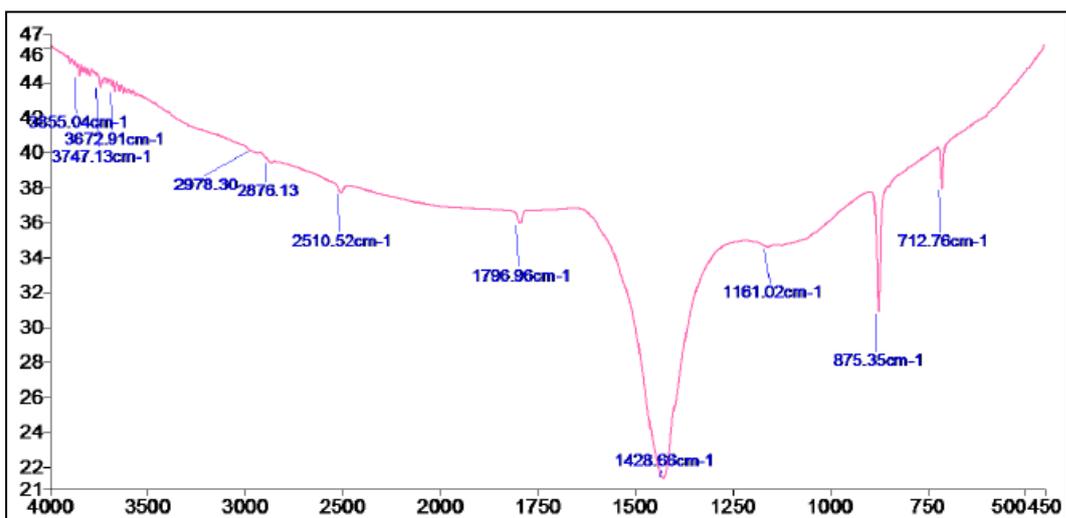


Figura A.8. 5. Espectro FTIR da amostra M HAMA57.

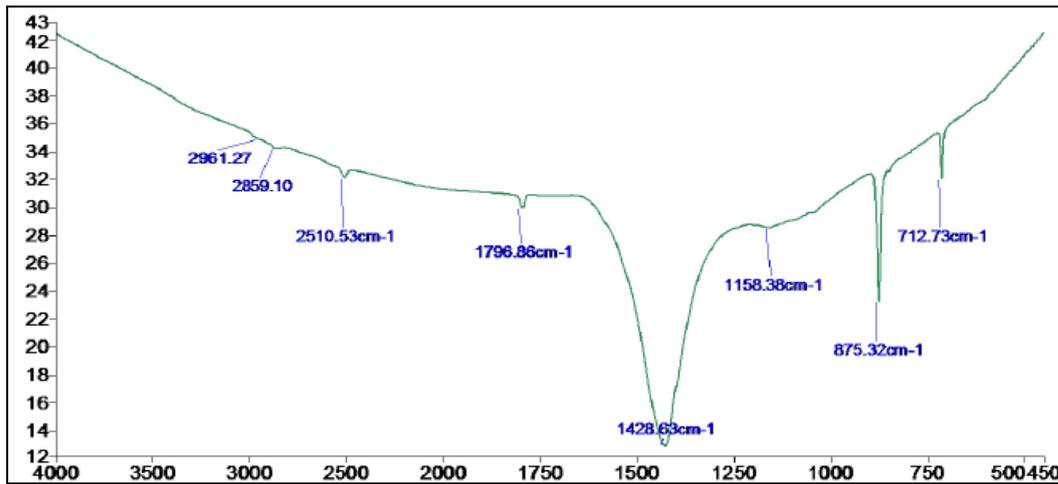


Figura A.8. 6. Espectro FTIR da amostra M HAMA75.

Anexo 9. Espectro Geral de FTIR carvões activados M CAND.

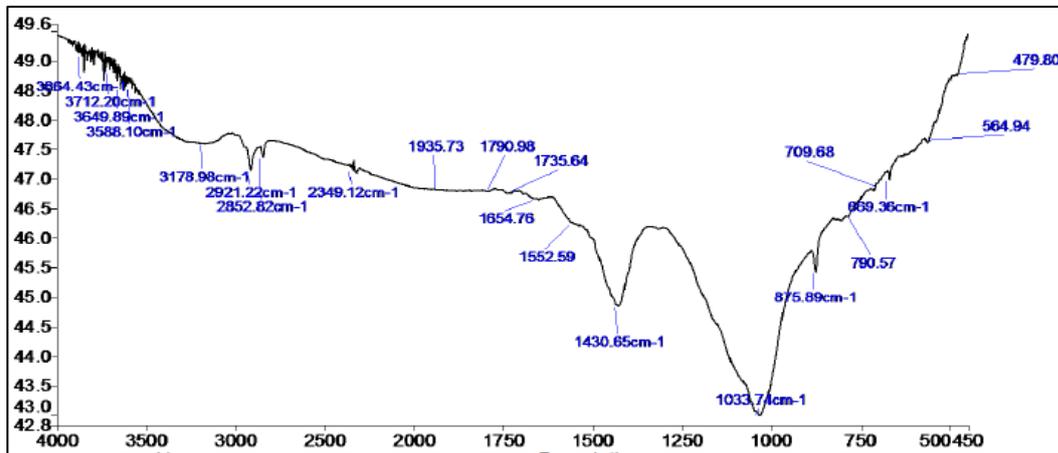


Figura A.9. 1. Espectro FTIR da amostra M CAND C.

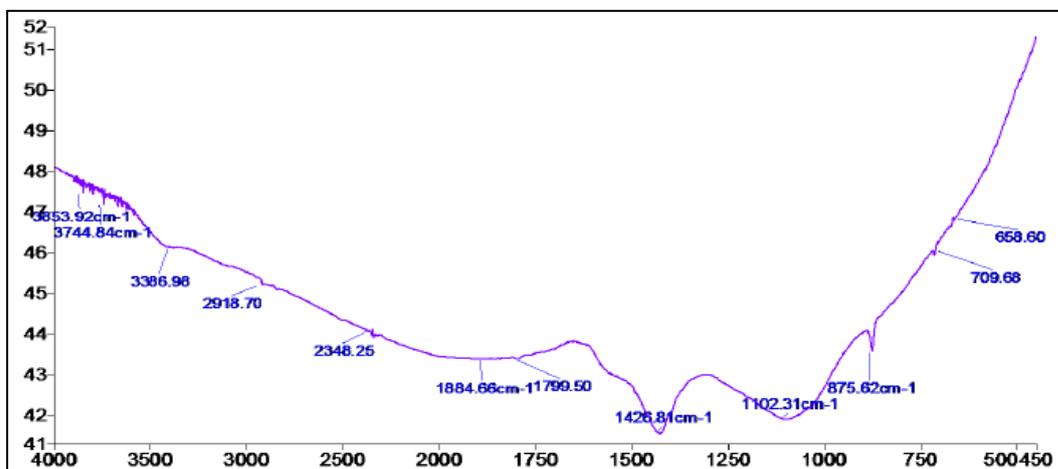


Figura A.9. 2. Espectro FTIR da amostra M CAND6.

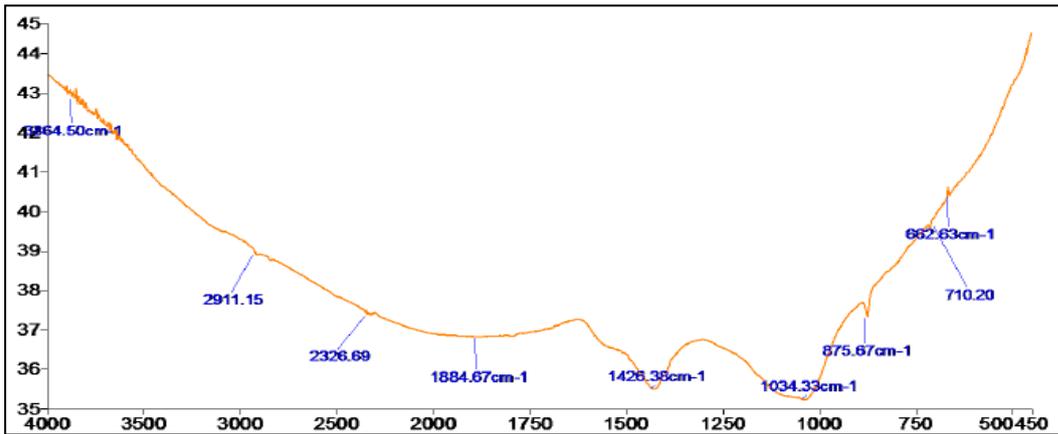


Figura A.9. 3. Espectro FTIR da amostra M CAND30.

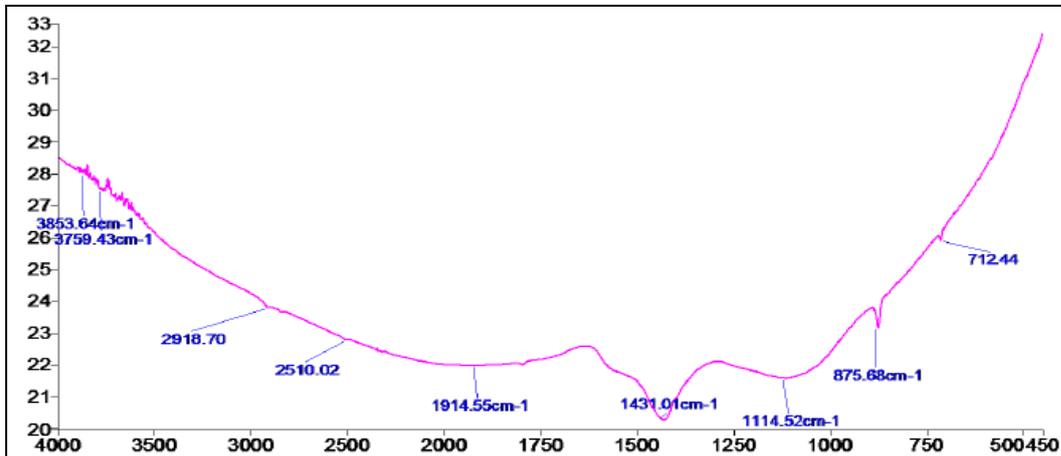


Figura A.9. 4. Espectro FTIR da amostra M CAND47

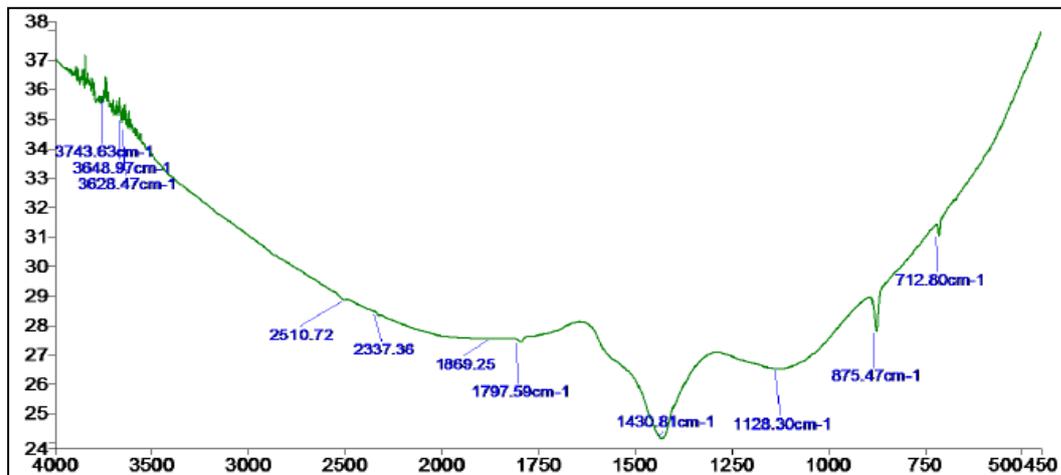


Figura A.9. 5. Espectro FTIR da amostra M CAND63.

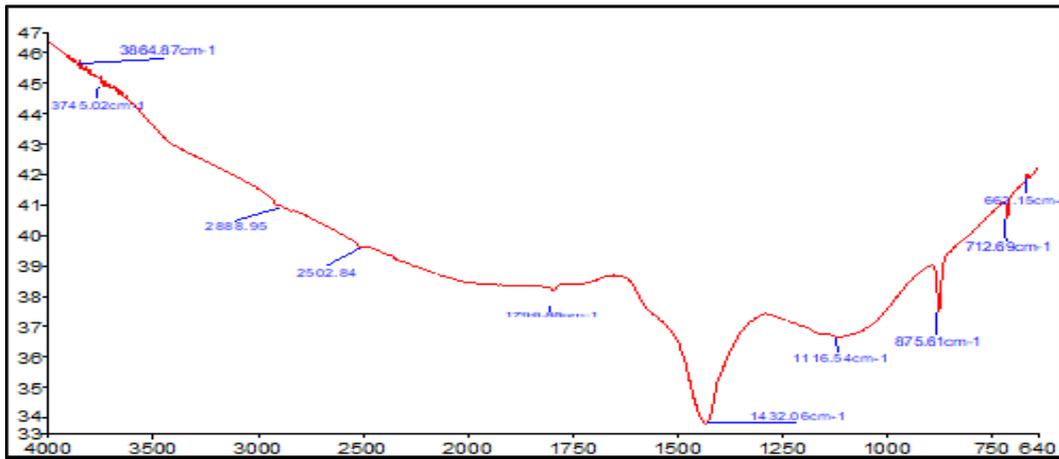


Figura A.9. 6. Espectro FTIR da amostra M CAND77.

Anexo 10. Espectro geral de FTIR carvões activados quimicamente H_3PO_4 .

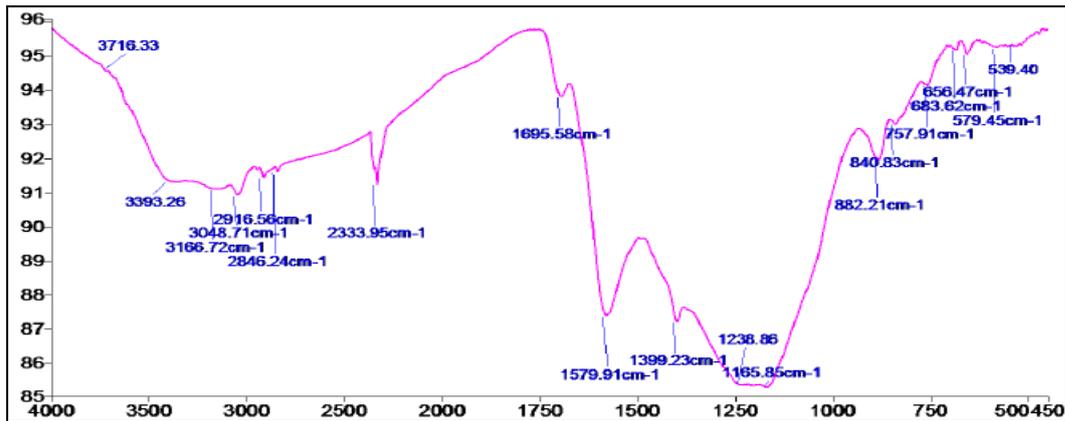


Figura A.10. 1. Espectro FTIR da amostra M EMB H_3PO_4 .

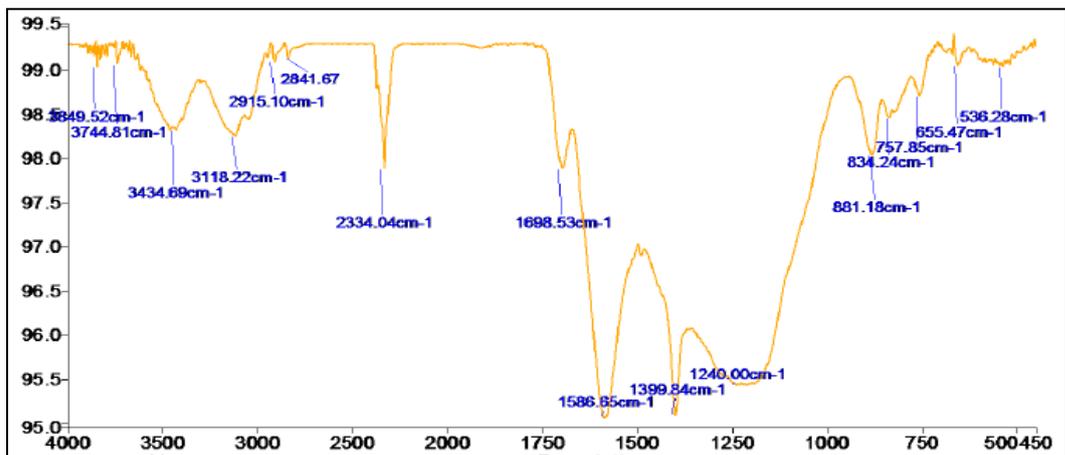


Figura A.10. 2. Espectro FTIR da amostra S EMB H_3PO_4 .

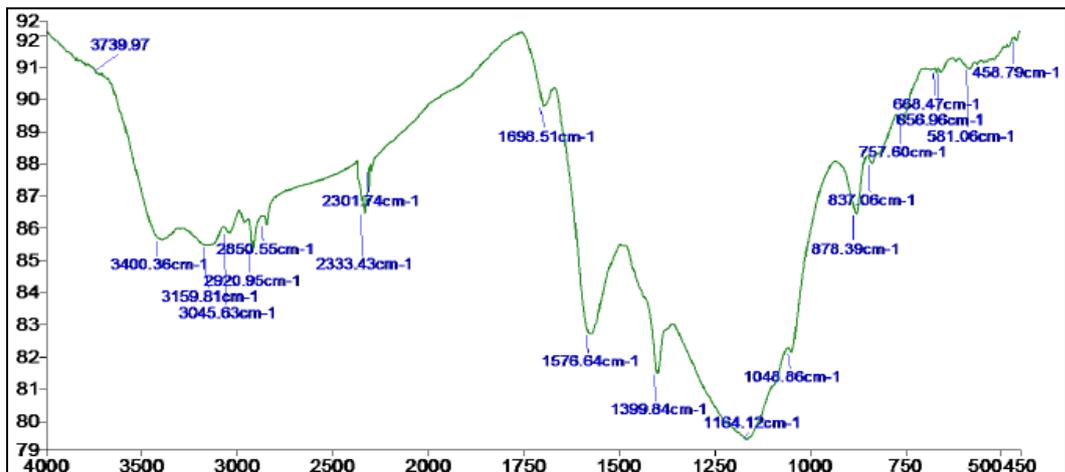


Figura A.10. 3. Espectro FTIR da amostra M NUAT H_3PO_4 .

Anexo 11. Espectro geral de FTIR carvões activados quimicamente KOH.

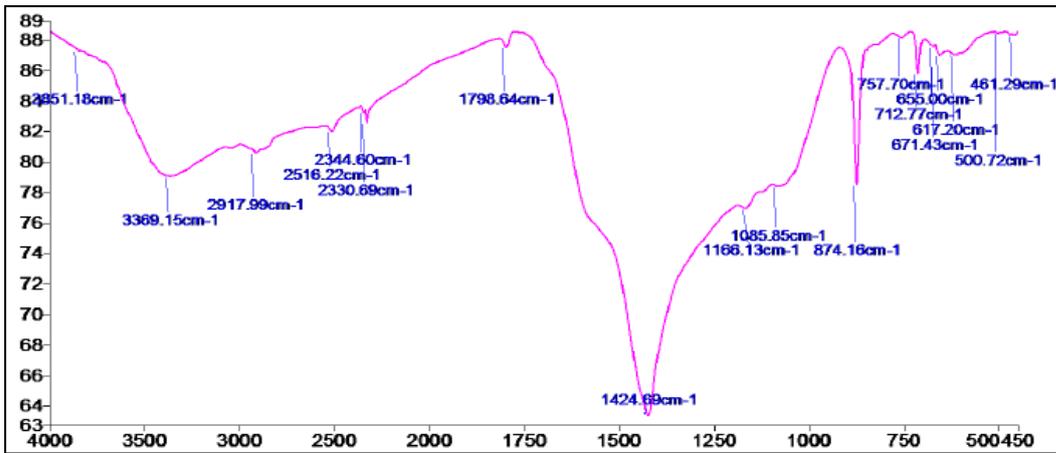


Figura A.11. 1. Espectro FTIR da amostra M EMB KOH.

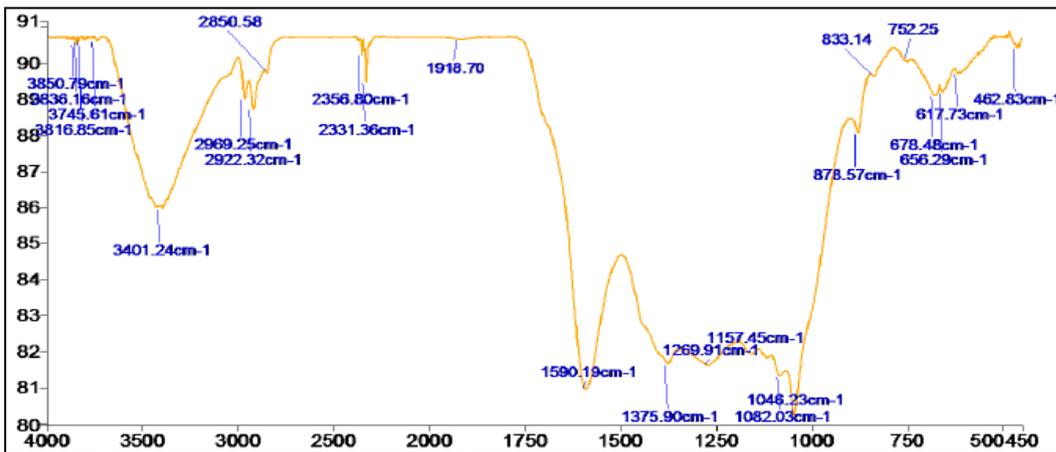


Figura A.11. 2. Espectro FTIR da amostra S EMB KOH.

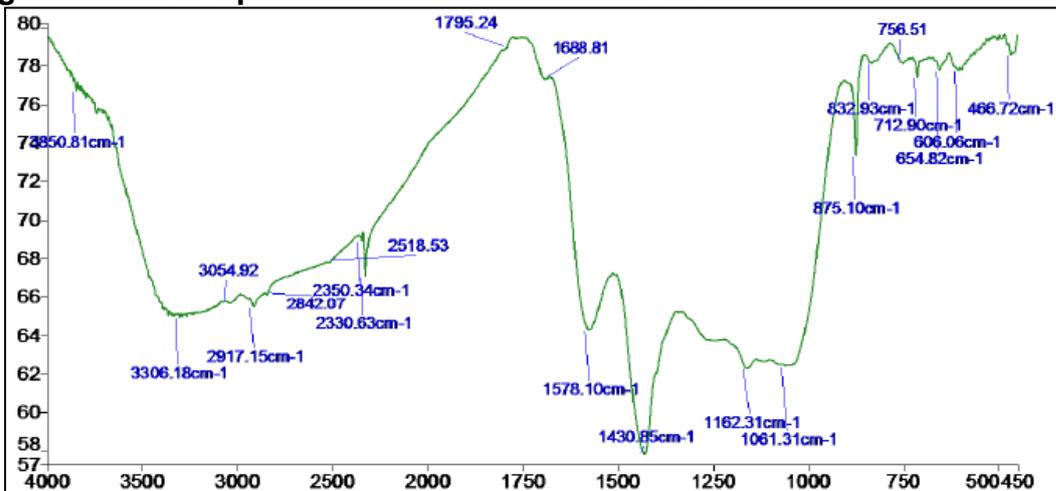


Figura A.11. 3. Espectro FTIR da amostra M NUAT KOH.

Anexo 12. Isotérmicas de adsorção de N₂ a 77 K carvões activados fisicamente.

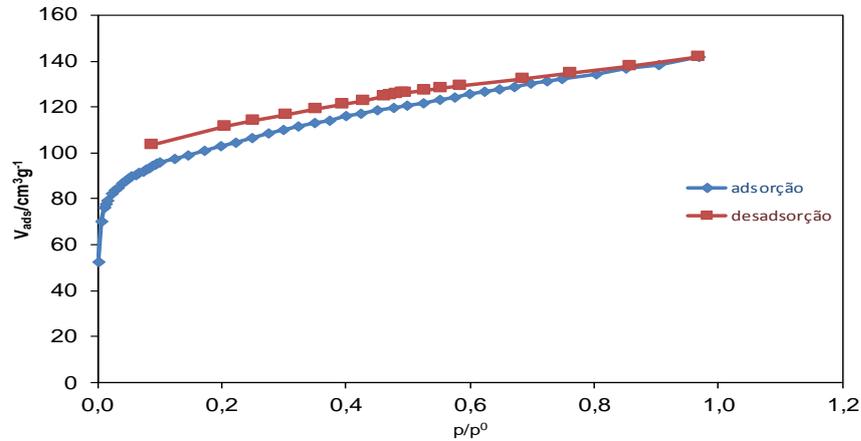


Figura A.12. 1. Isotérmica Adsorção de nitrogénio N₂ 77 K da amostra M EMBC.

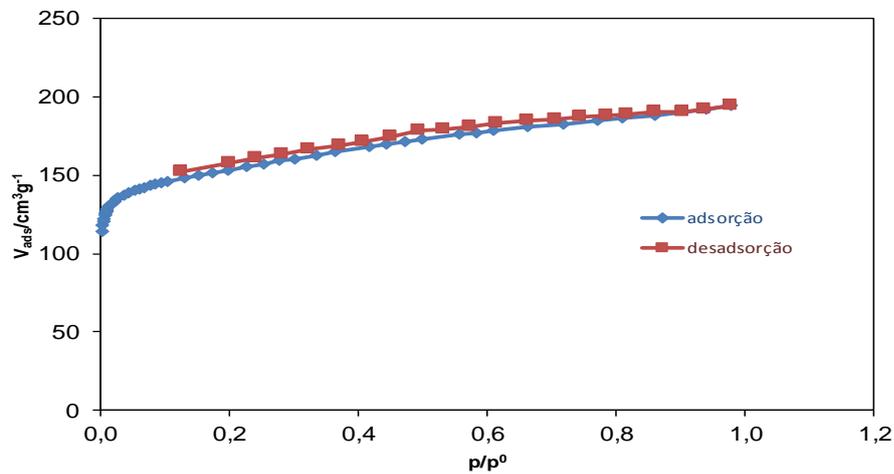


Figura A.12. 2. Isotérmica Adsorção de nitrogénio N₂ 77 K da amostra MEMB16.

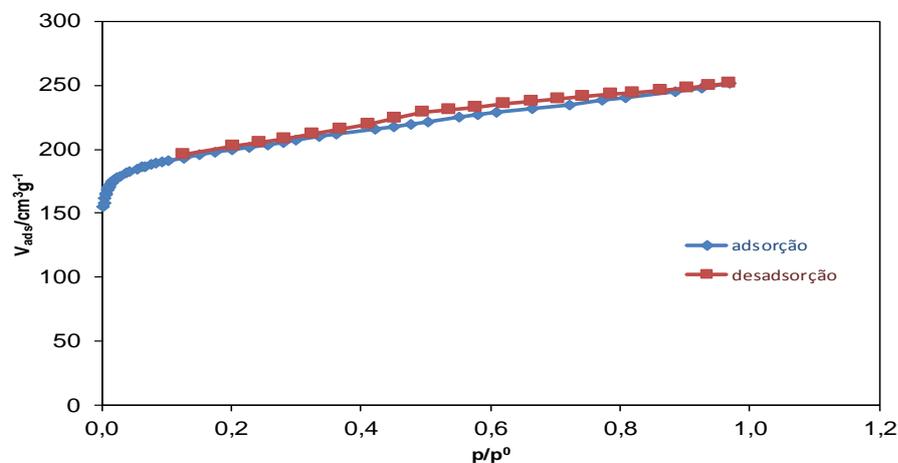


Figura A.12. 3. Isotérmica de adsorção de N₂ a 77 K da amostra de M EB35.

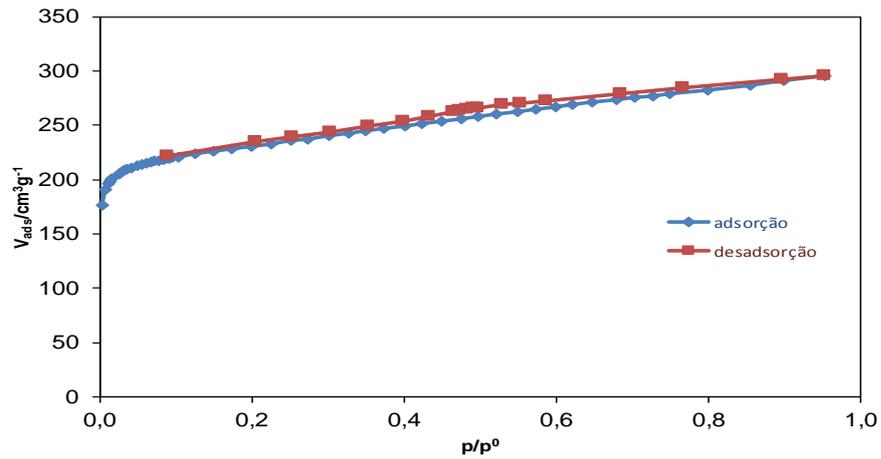


Figura A.12. 4. Isotérmica de adsorção de N₂ a 77 K da amostra de M EMB42.

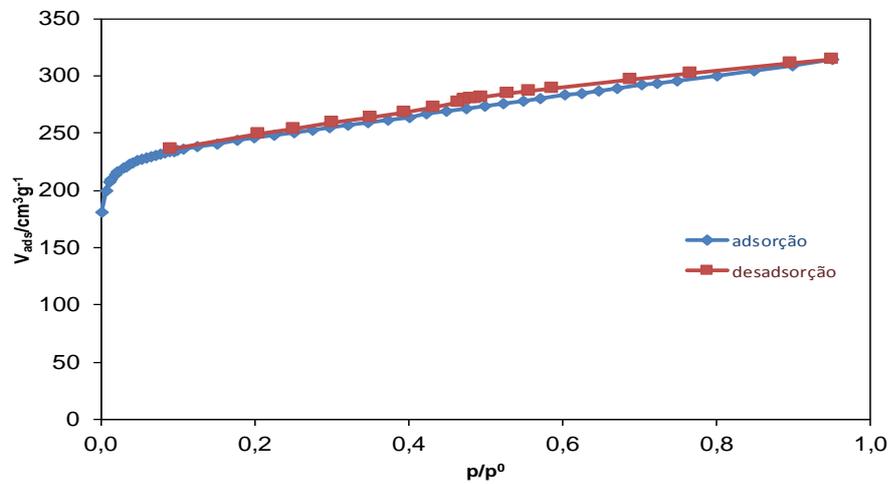


Figura A.12. 5. Isotérmica de adsorção de N₂ a 77 K da amostra de MEMB51.

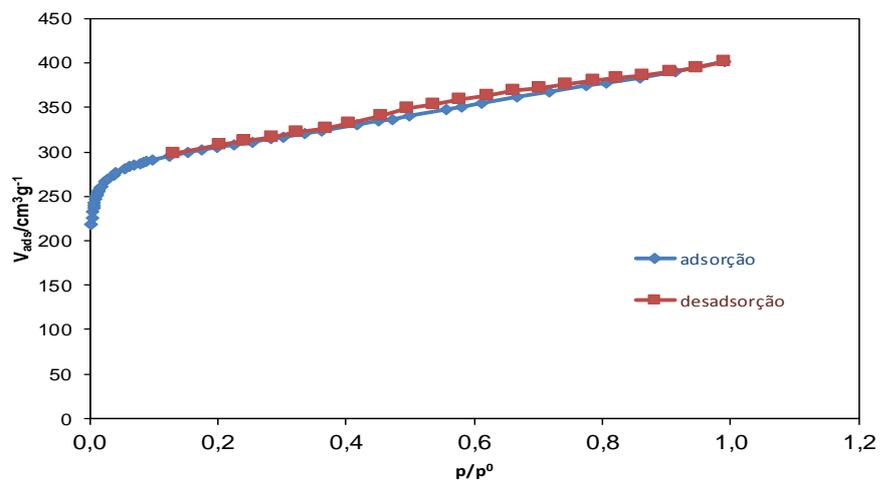


Figura A.12. 6. Isotérmica de adsorção de N₂ a 77 K da amostra de M EMB63.

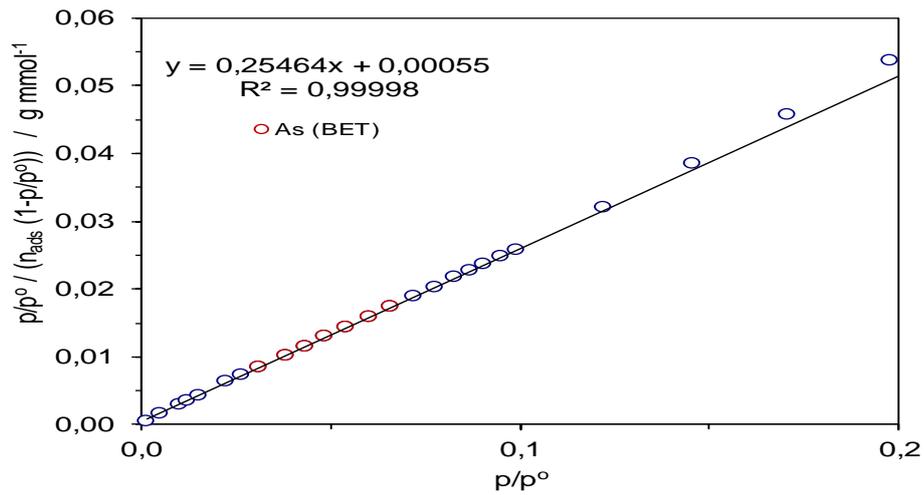


Figura A.12. 7. Representação gráfica da aplicação do método BET à amostra M EMB C.

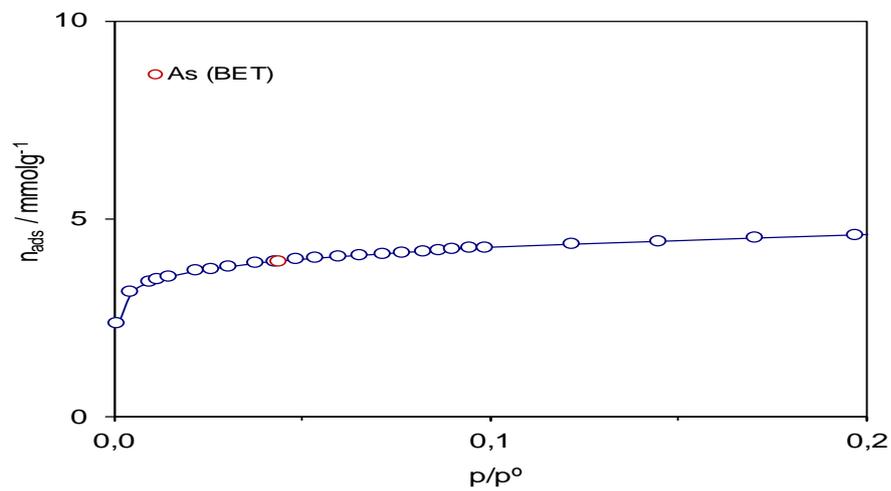


Figura A.12. 8. Confirmação da aplicação do método BET à amostra M EMB C.

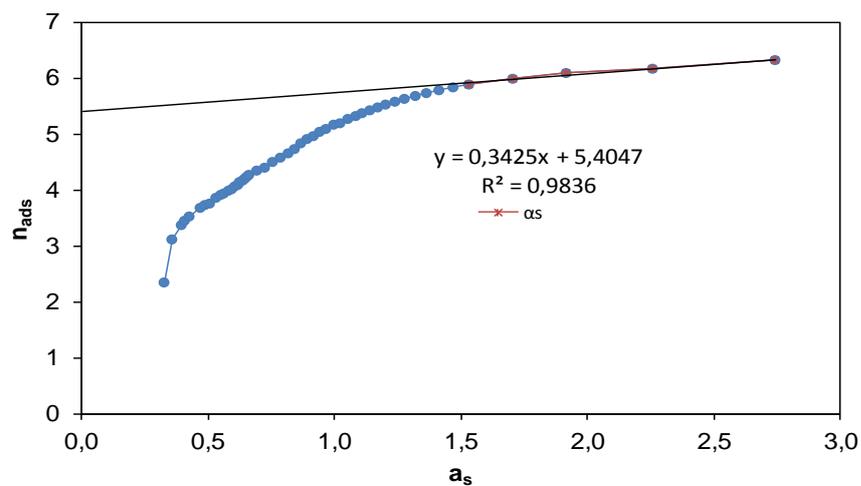


Figura A.12. 9. Representação gráfica da aplicação do método α_s à amostra M EMB C.

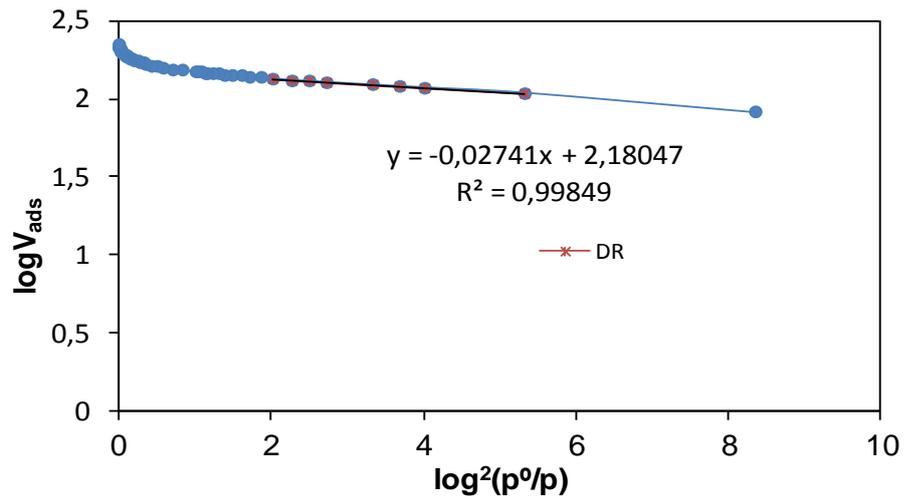


Figura A.12. 10. Representação gráfica da aplicação do método DR à amostra M EMB C.

Anexo 13. Isotérmica de adsorção de N_2 a 77 K da amostra de C EMB.

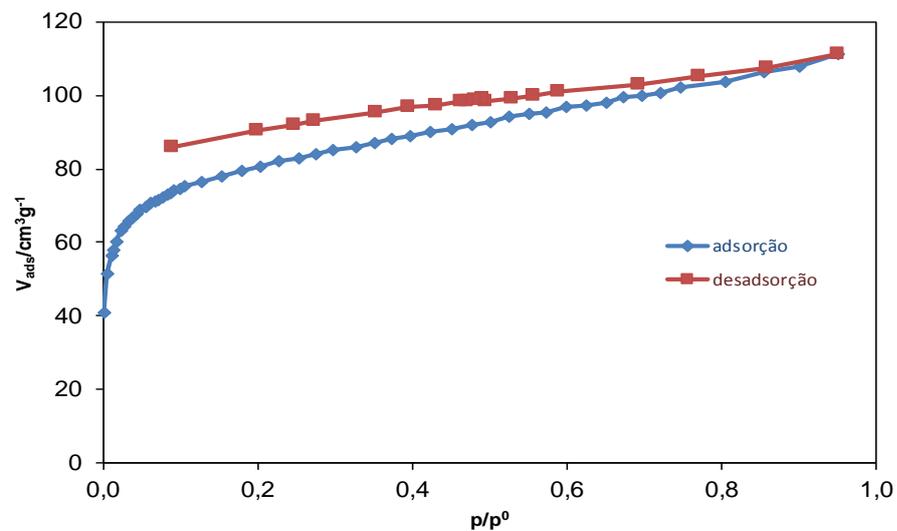


Figura A.13. 1. Isotérmica de adsorção de N_2 a 77 K da amostra de C EMB C.

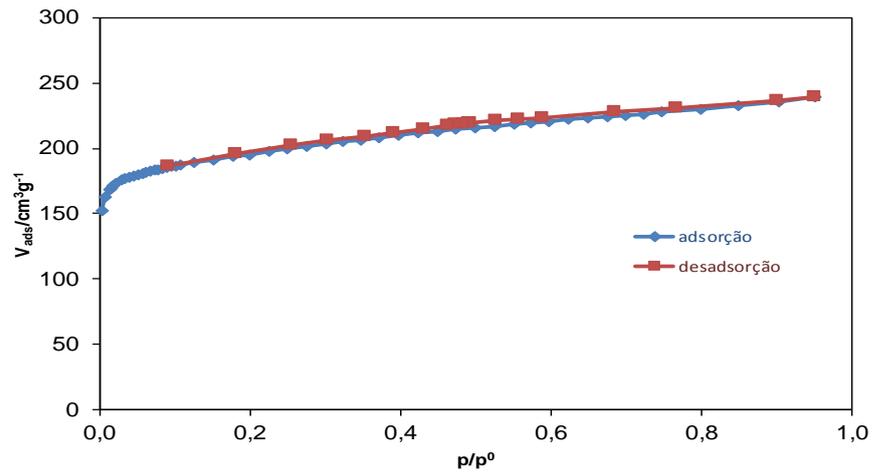


Figura A.13. 2. Isotérmica de adsorção de N₂ a 77 K da amostra de C EMB27.

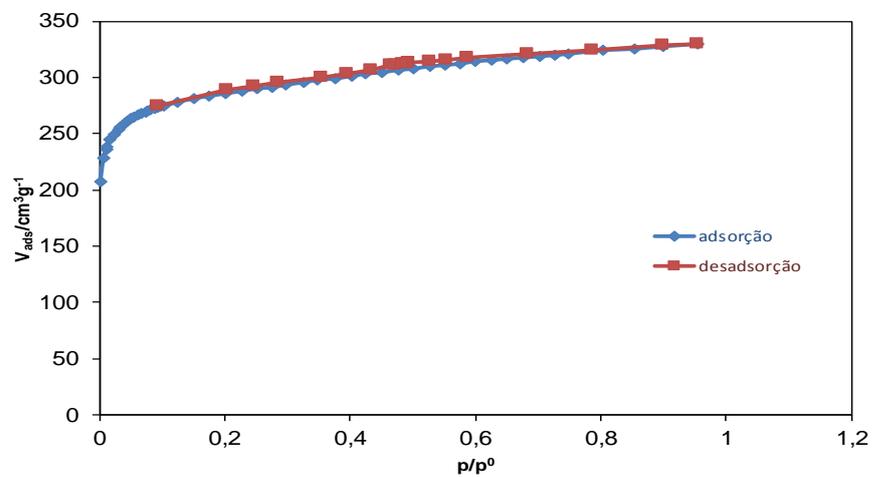


Figura A.13. 3. Isotérmica de adsorção de N₂ a 77 K da amostra de C EMB33.

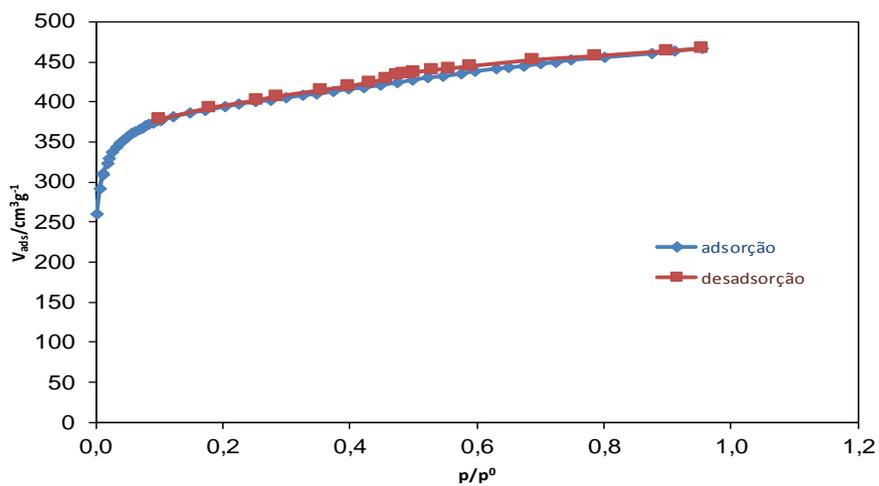


Figura A.13. 4. Isotérmica de adsorção de N₂ a 77 K da amostra de C EMB49.

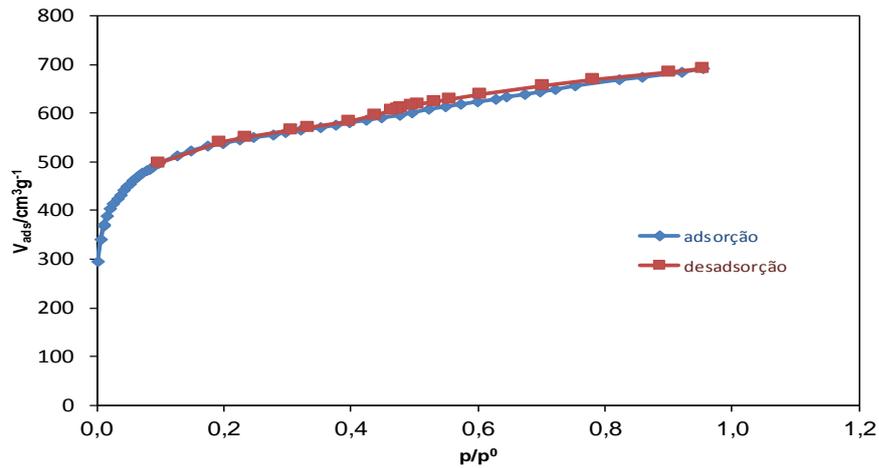


Figura A.13. 5. Isotérmica de adsorção de N₂ a 77 K da amostra de C EMB63.

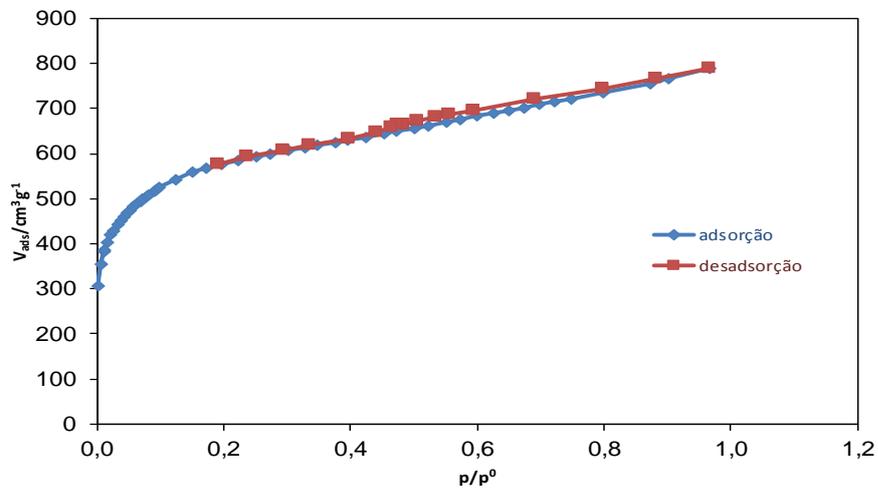


Figura A.13. 6. Isotérmica de adsorção de N₂ a 77 K da amostra de C EMB71.

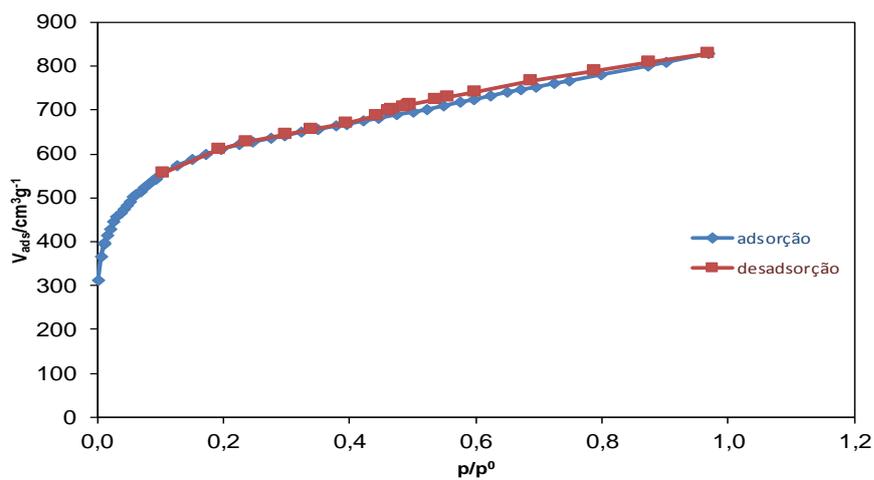


Figura A.13. 7. Isotérmica de adsorção de N₂ a 77 K da amostra de C EMB73.

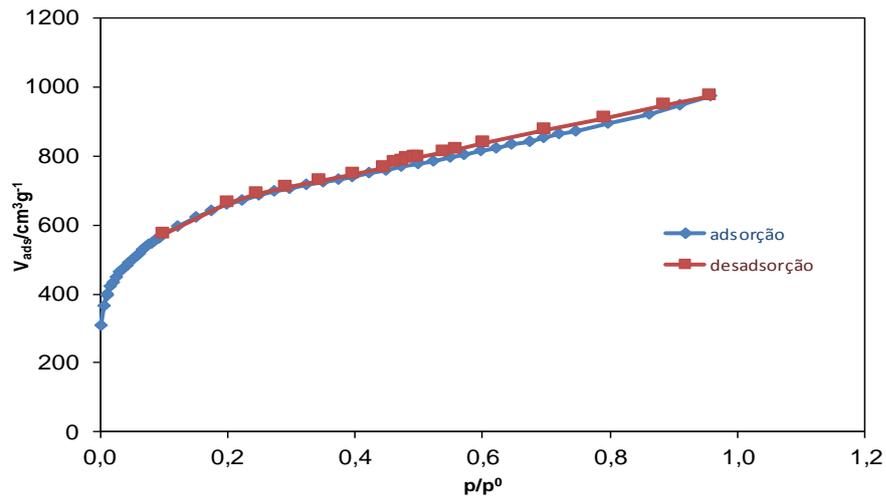


Figura A.13. 8. Isotérmica de adsorção de N₂ a 77 K da amostra de C EMB82.

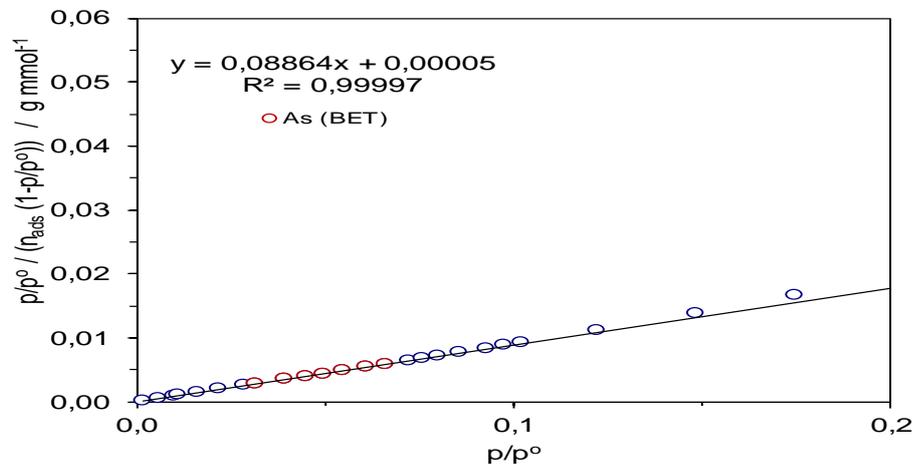


Figura A.13. 9. Representação gráfica da aplicação do método BET à amostra C EMB33.

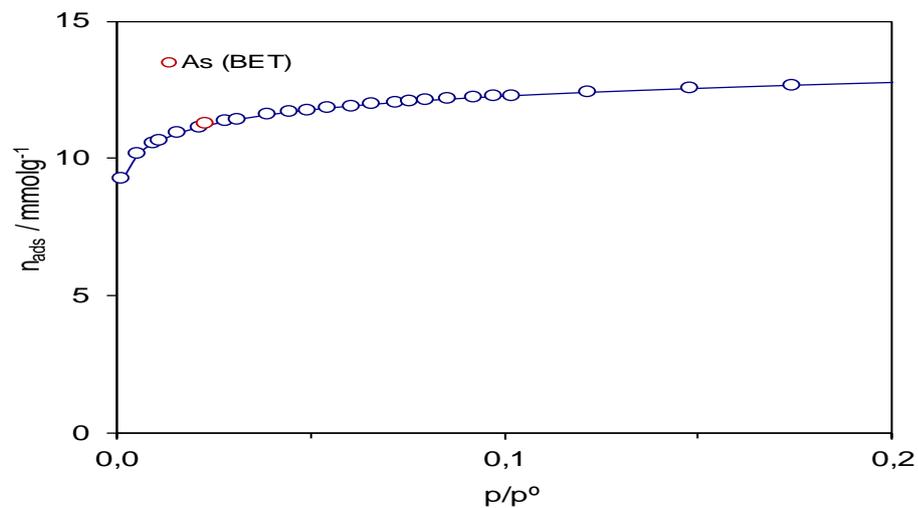


Figura A.13. 10. Confirmação da aplicação do método BET à amostra C EMB33.

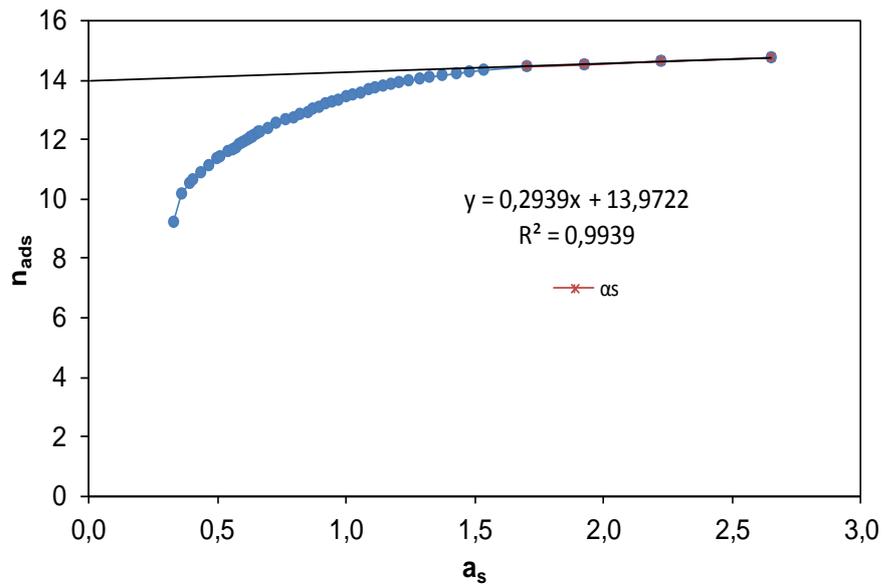


Figura A.13. 11. Representação gráfica da aplicação do método α_s à amostra CEMB33.

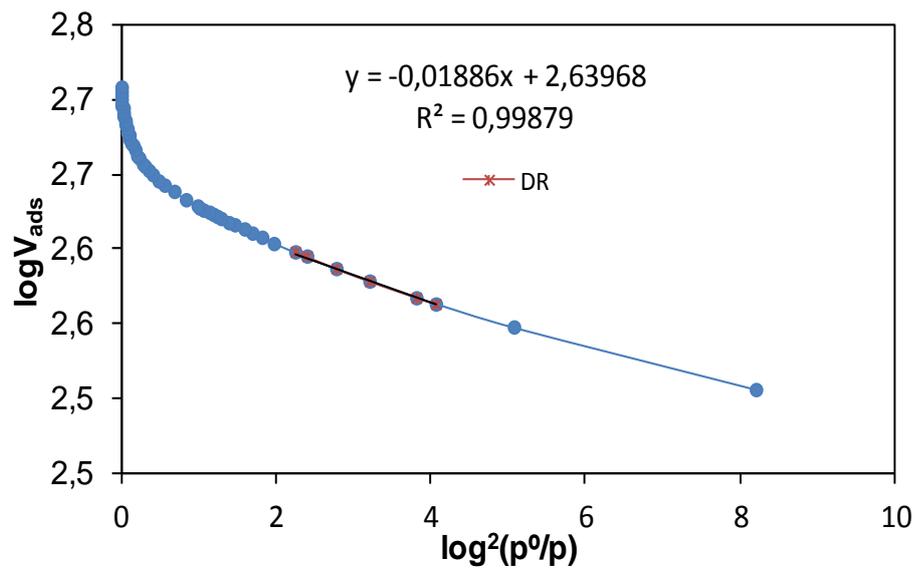


Figura A.13. 12. Representação gráfica da aplicação do método α_s à amostra CEMB33.

Anexo 14. Isotérmica geral de adsorção de N₂ a 77 K da amostra de S EMB.

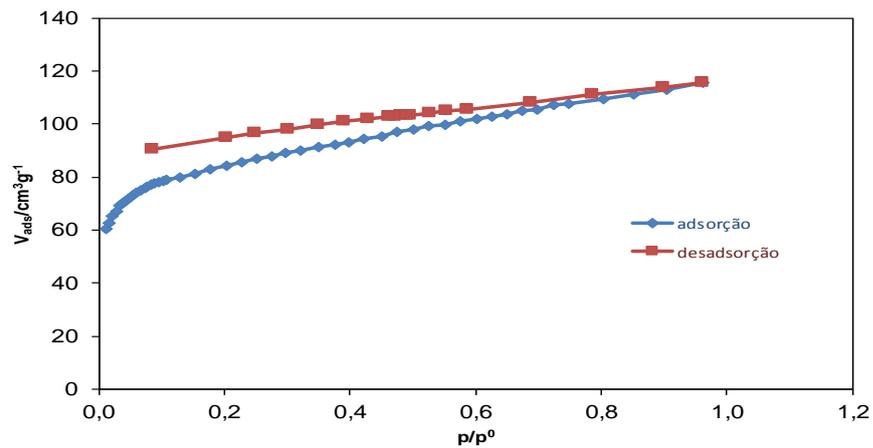


Figura A.14. 1. Isotérmica de adsorção de N₂ a 77 K da amostra de S EMB C.

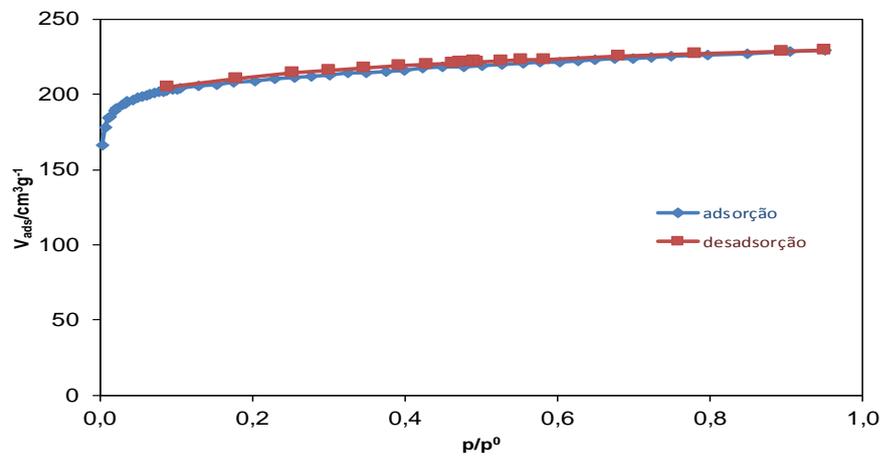


Figura A.14. 2. Isotérmica de adsorção de N₂ a 77 K da amostra de S EMB14.

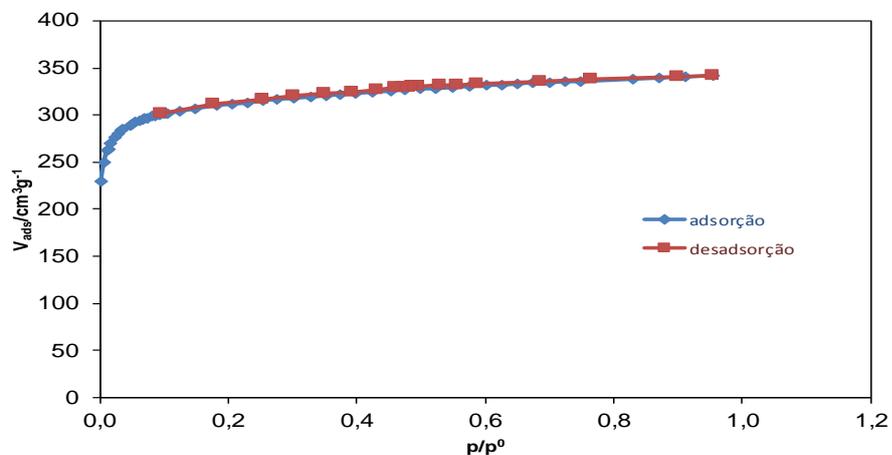


Figura A.14. 3. Isotérmica de adsorção de N₂ a 77 K da amostra de S EMB29.

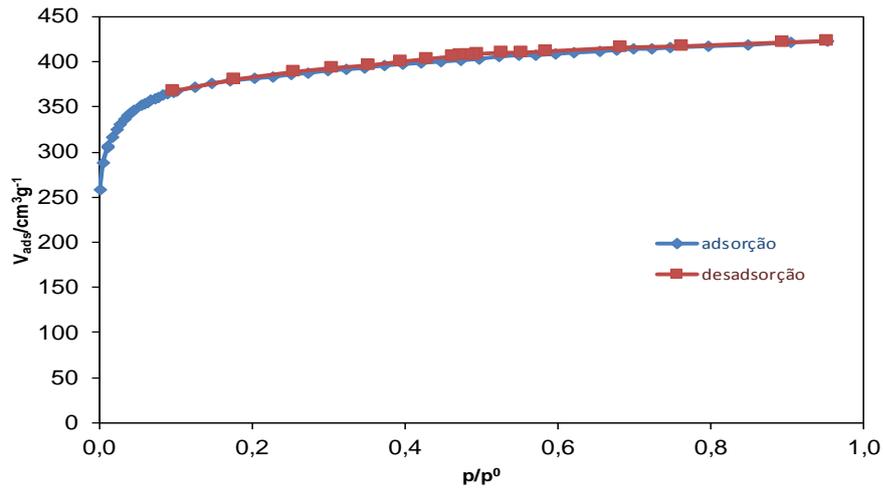


Figura A.14. 4. Isotérmica de adsorção de N_2 a 77 K da amostra de S EMB39.

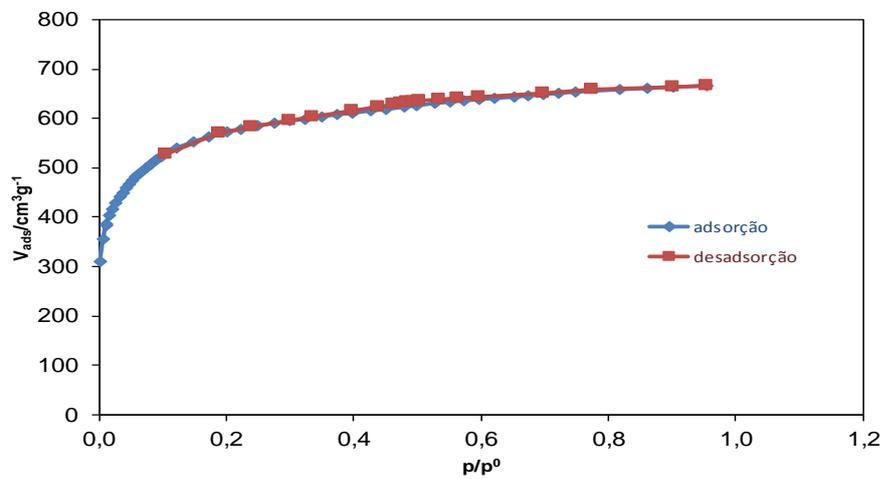


Figura A.14. 5. Isotérmica de adsorção de N_2 a 77 K da amostra de S EMB62.

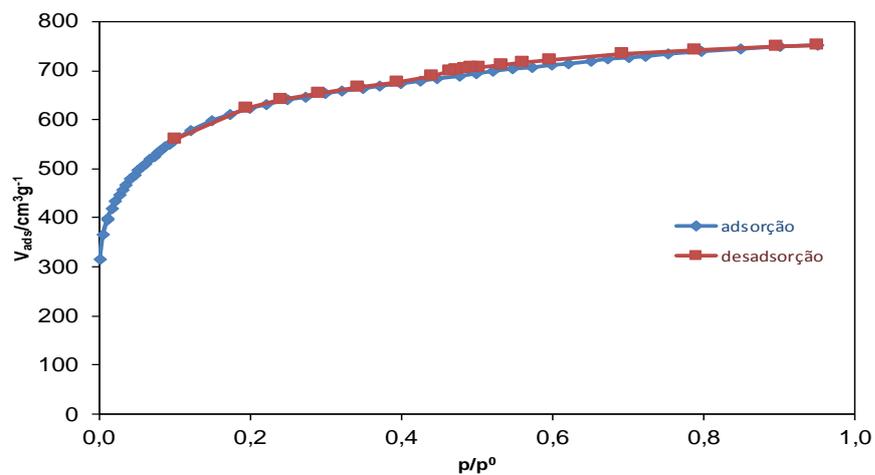


Figura A.14. 6. Isotérmica de adsorção de N_2 a 77 K da amostra de S EMB68.

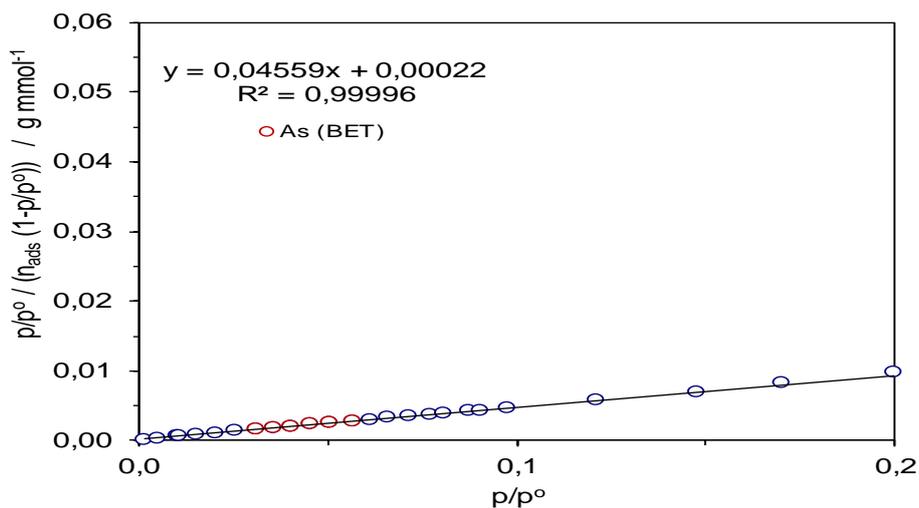


Figura A.14. 7. Representação gráfica da aplicação do método BET à amostra S EMB62.

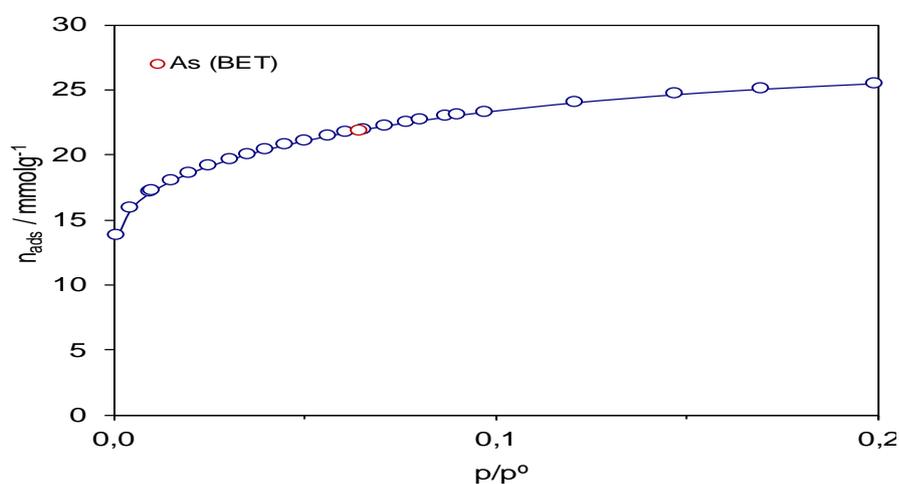


Figura A.14. 8. Confirmação da aplicação do método BET à amostra S EMB62.

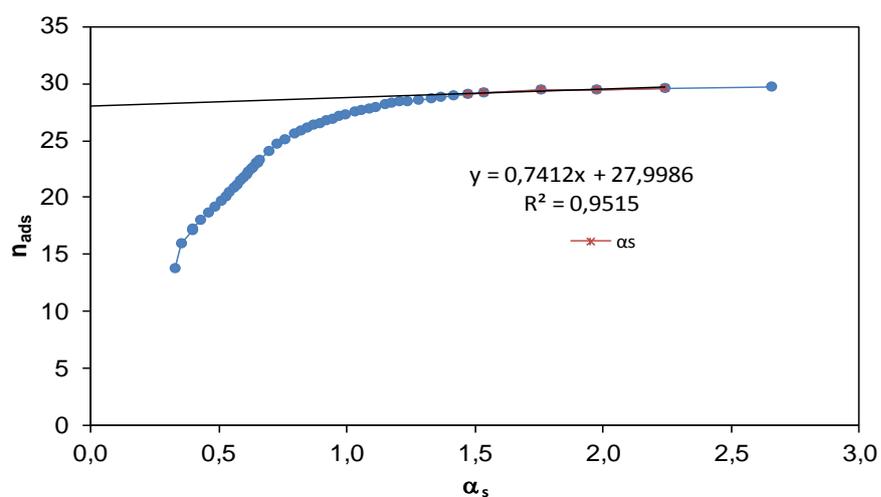


Figura A.14. 9. Representação gráfica da aplicação do método α_s às amostras S EMB62.

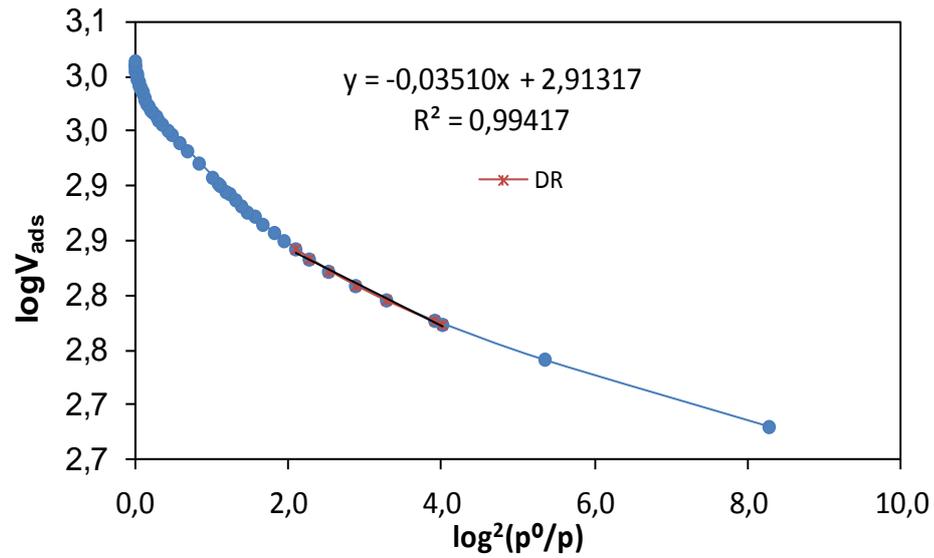


Figura A.14. 10. Representação gráfica da aplicação do método DR à amostra S EMB62.

Anexo 15. Isotérmica de adsorção de N_2 a 77 K da amostra de M NJIL.

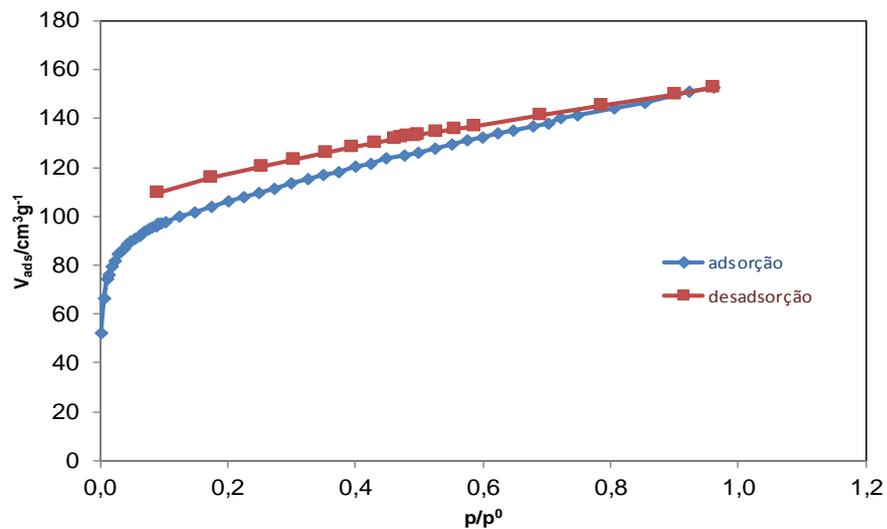


Figura A.15. 1. Isotérmica de adsorção de N_2 a 77 K da amostra de M NJIL C.

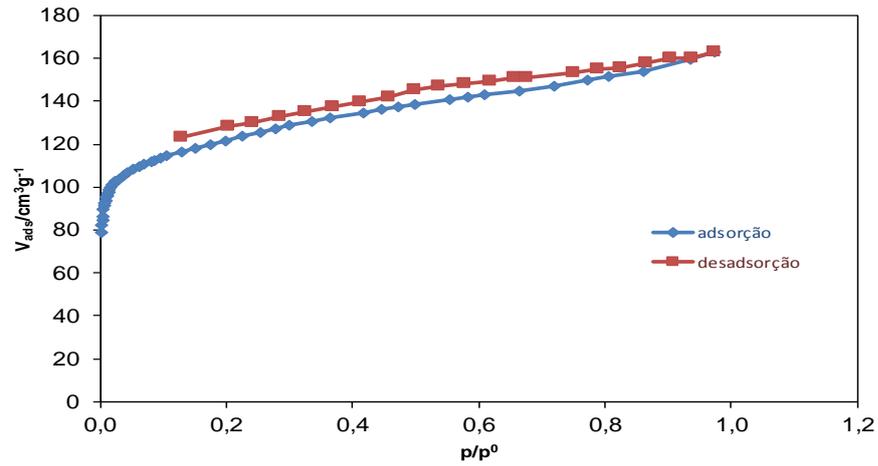


Figura A.15. 2. Isotermica de adsorção de N₂ a 77 K da amostra de M NJIL14.

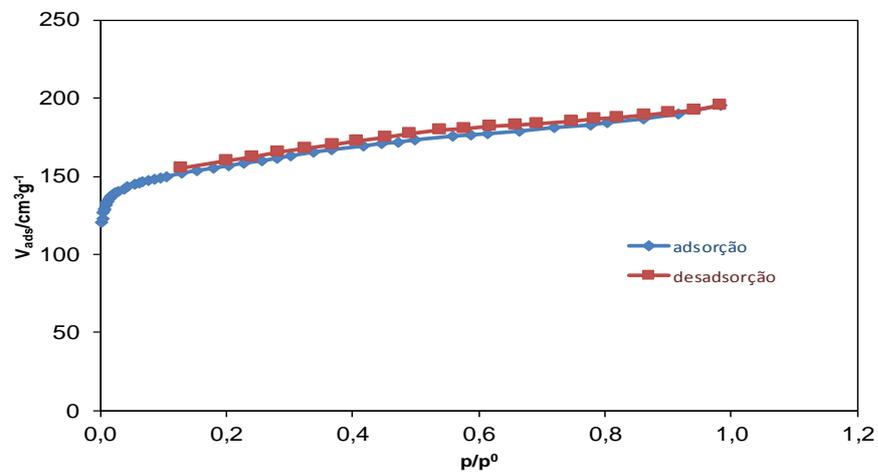


Figura A.15. 3. Isotermica de adsorção de N₂ a 77 K da amostra de M NJIL40.

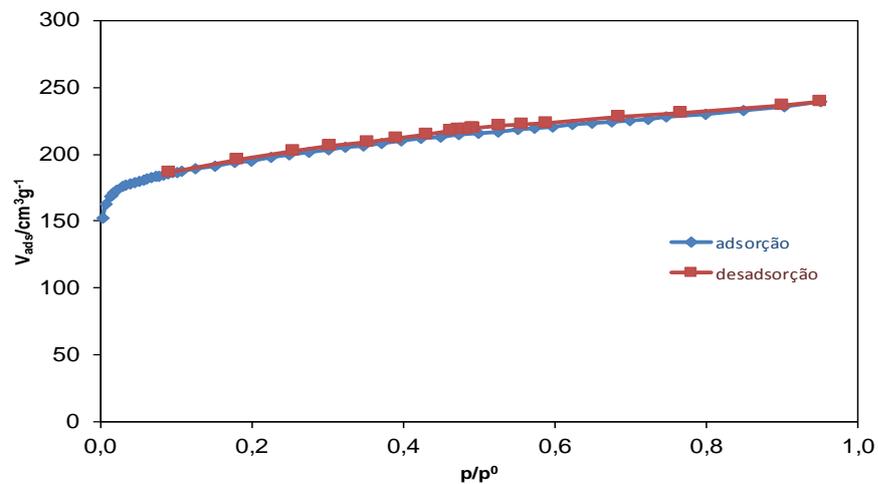


Figura A.15. 4. Isotermica de adsorção de N₂ a 77 K da amostra de M NJIL59.

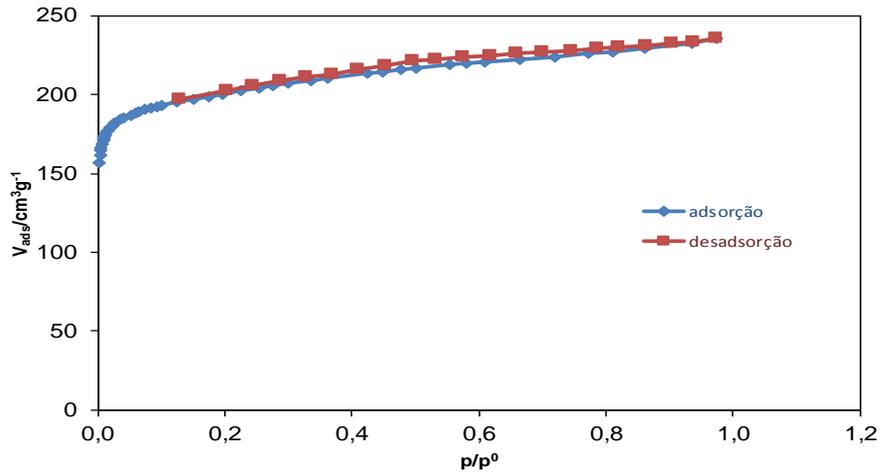


Figura A.15. 5. Isotérmica de adsorção de N₂ a 77 K da amostra de M NJIL66.

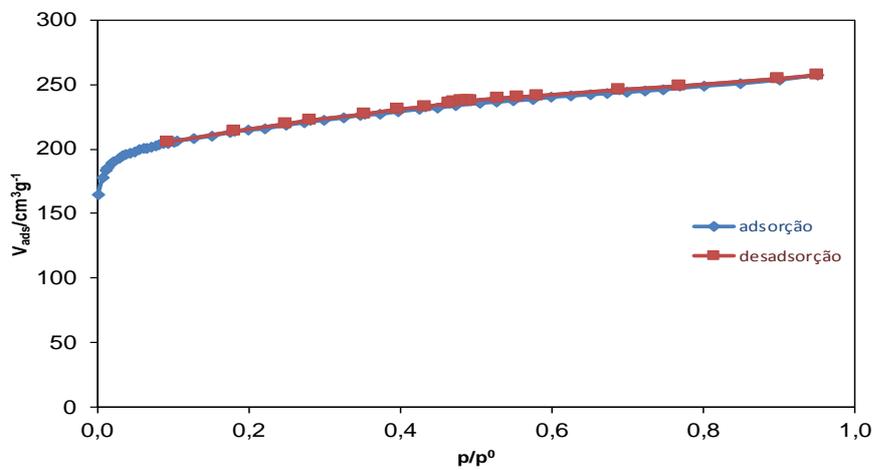


Figura A.15. 6. Isotérmica de adsorção de N₂ a 77 K da amostra de M NJIL73.

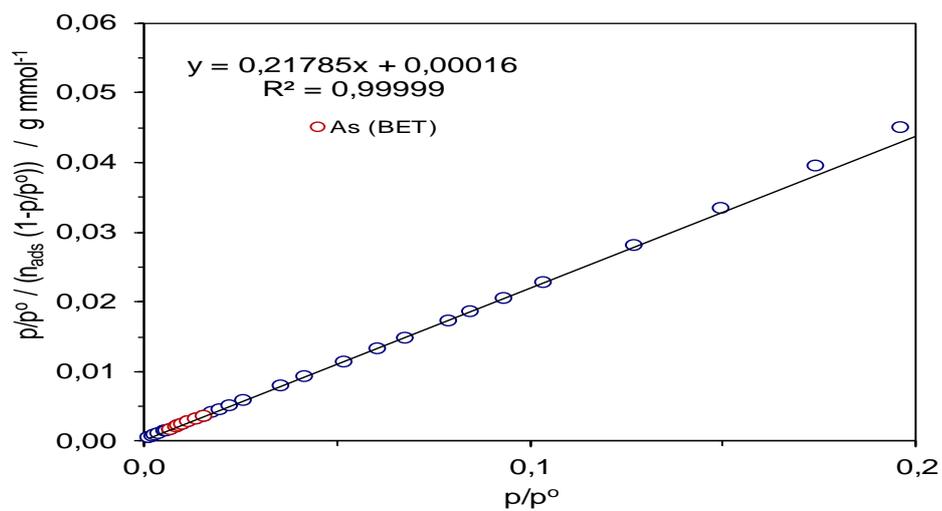


Figura A.15. 7. Representação gráfica da aplicação do método BET à amostra M NJIL14.

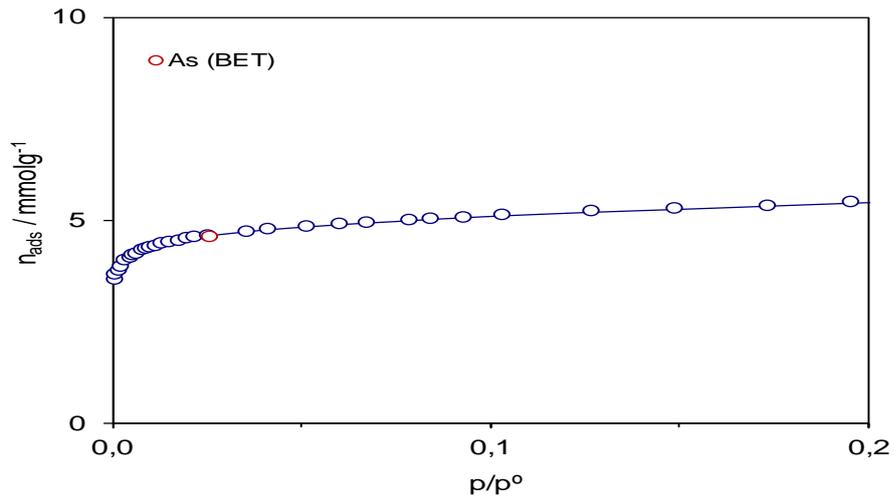


Figura A.15. 8. Confirmação da aplicação do método BET à amostra M NJIL14.

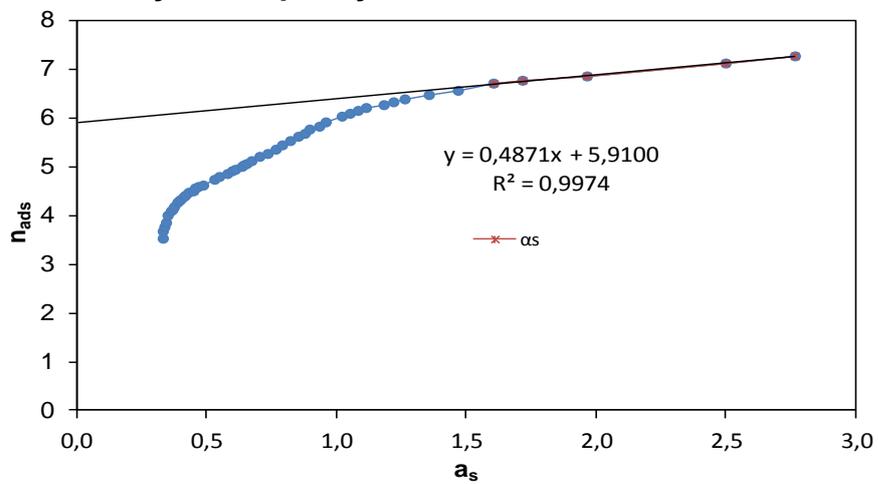


Figura A.15. 9. Representação gráfica da aplicação do método α_s à amostra M NJIL14.

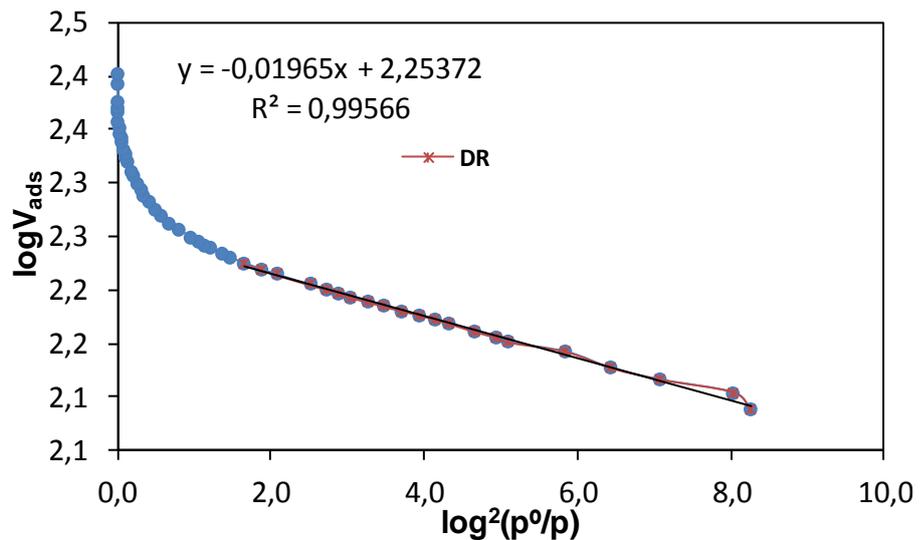


Figura A.15. 10. Representação gráfica da aplicação do método DR à amostra M NJIL14.

Anexo 16. Isotérmica geral de adsorção de N₂ a 77 K da amostra de M TCHIT.

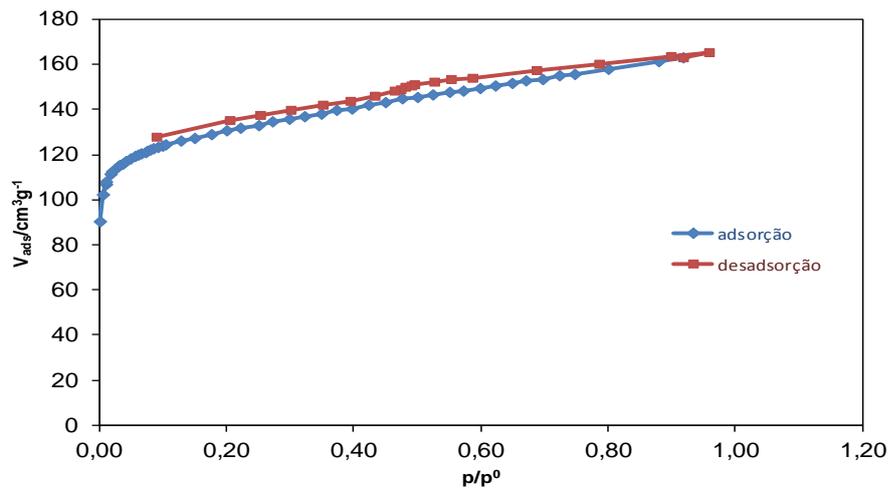


Figura A.16. 1. Isotérmica de adsorção de N₂ a 77 K da amostra de M TCHIT C.

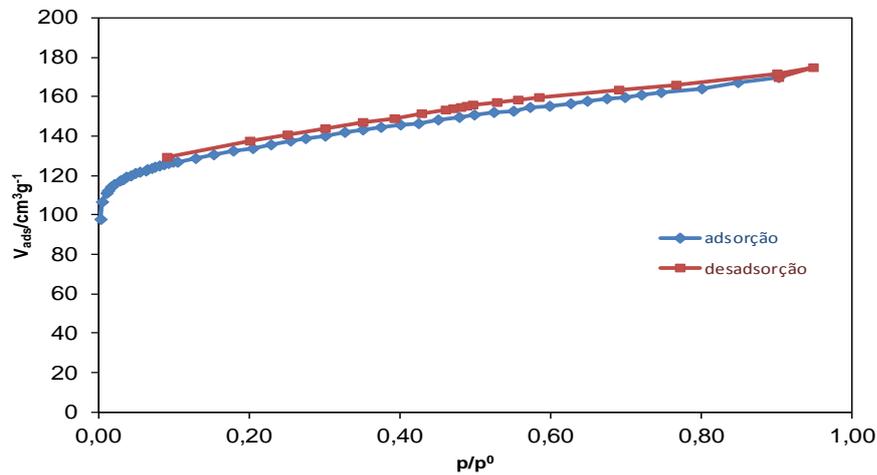


Figura A.16. 2. Isotérmica de adsorção de N₂ a 77 K da amostra de M TCHIT4.

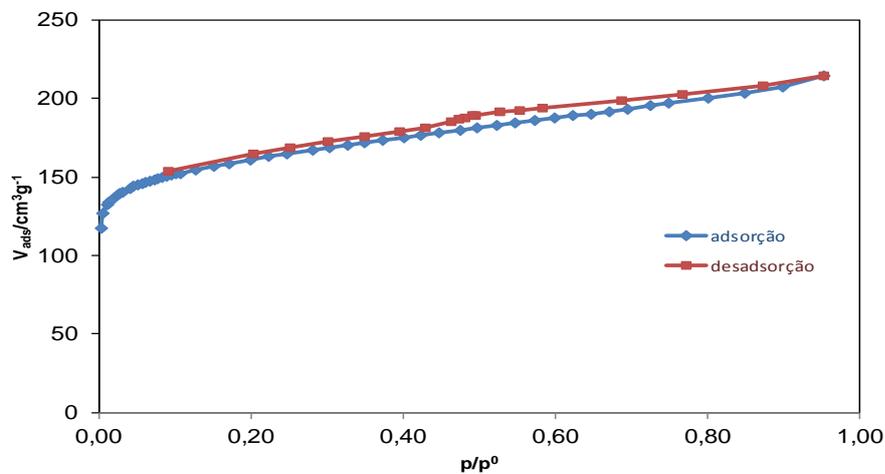


Figura A.16. 3. Isotérmica de adsorção de N₂ a 77 K da amostra de M TCHIT19.

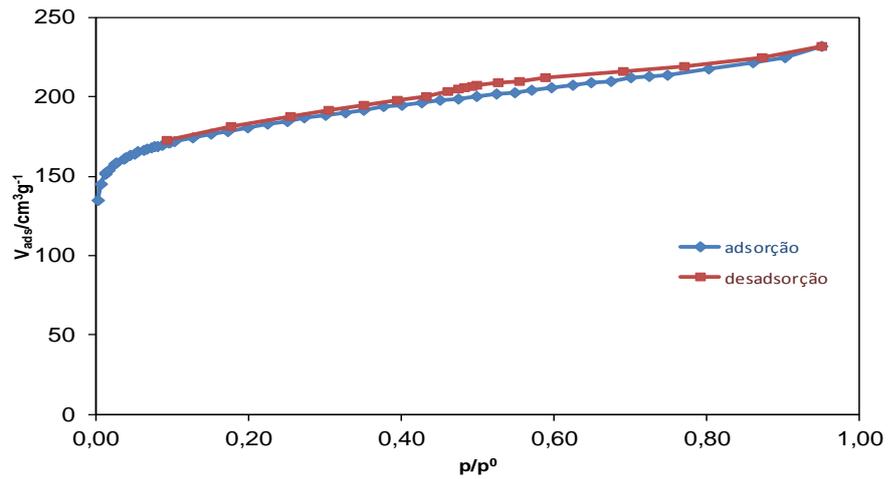


Figura A.16. 4. Isotérmica de adsorção de N₂ a 77 K da amostra de M TCHIT40.

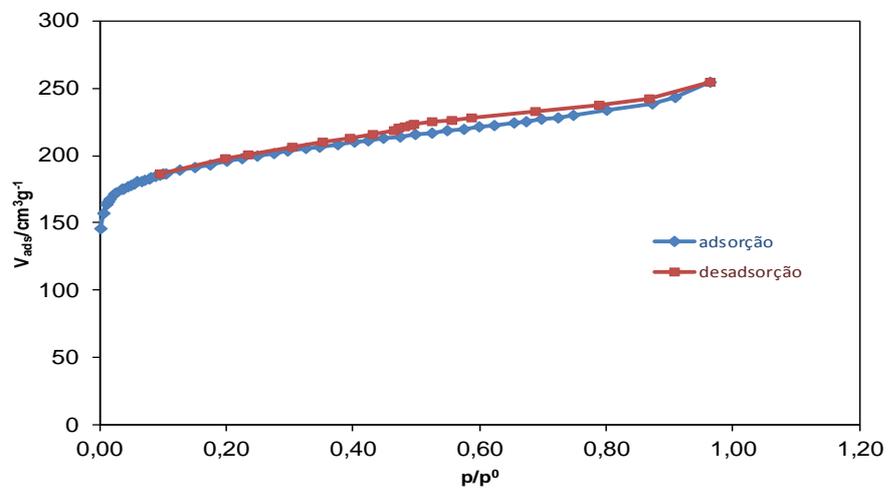


Figura A.16. 5. Isotérmica de adsorção de N₂ a 77 K da amostra de M TCHIT55.

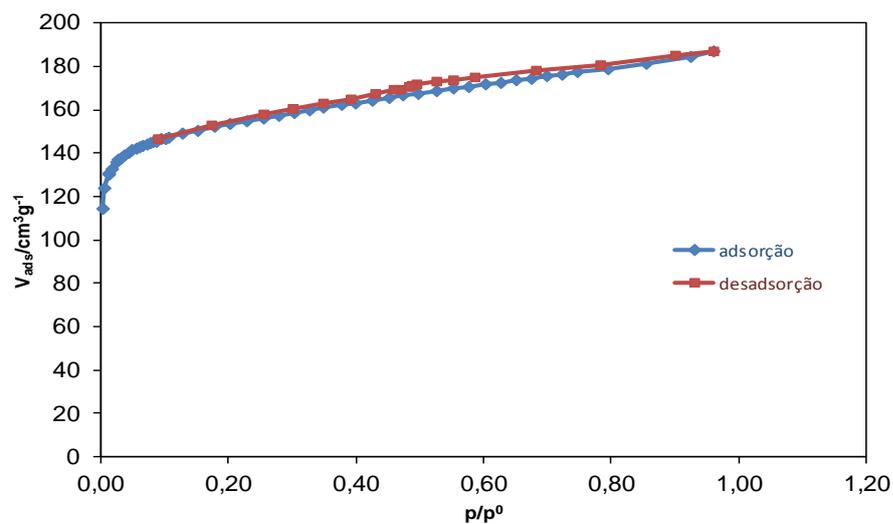


Figura A.16. 6. Isotérmica de adsorção de N₂ a 77 K da amostra de M TCHIT85.

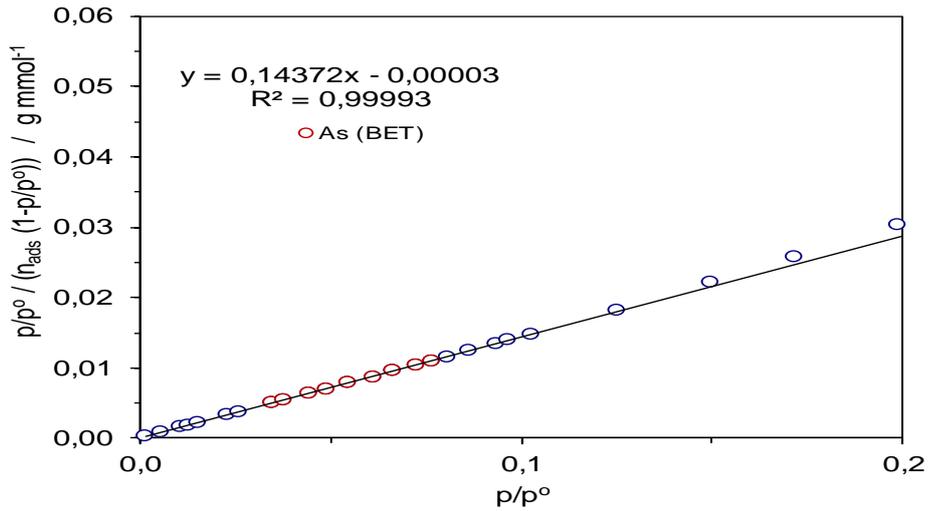


Figura A.16. 7. Representação gráfica da aplicação do método BET à amostra M TCHIT40.

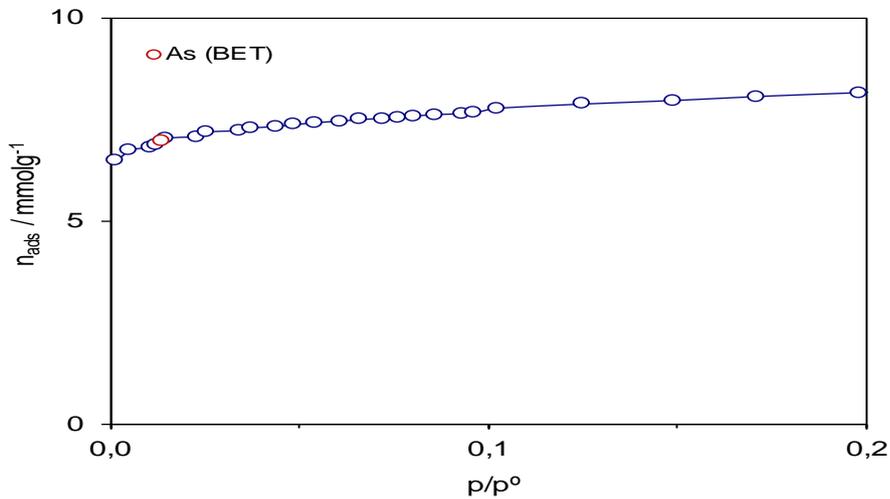


Figura A.16. 8. Confirmação da aplicação do método BET à amostra M TCHIT40.

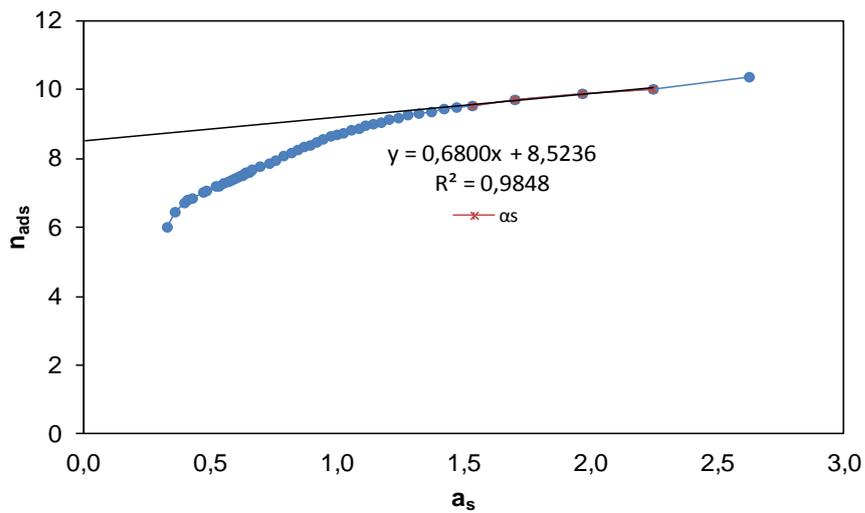


Figura A.16. 9. Representação gráfica da aplicação do método α_s à amostra M TCHIT40.

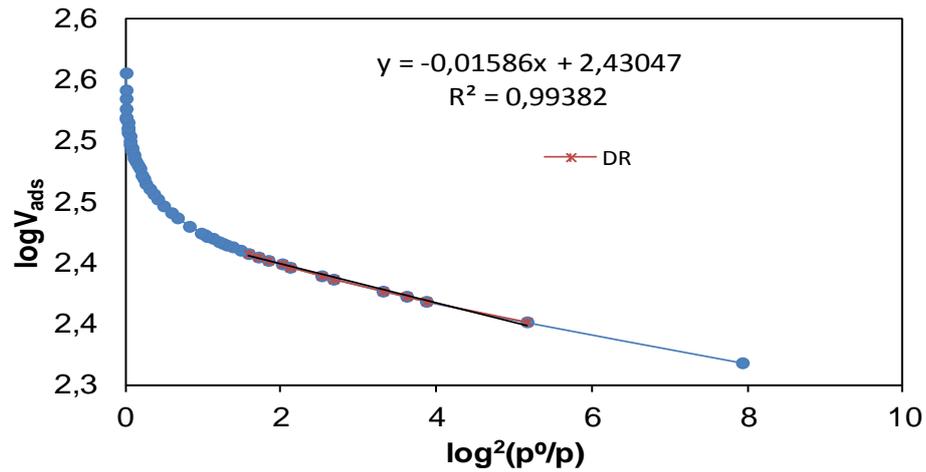


Figura A.16. 10. Isotérmica de adsorção de N₂ a 77 K da amostra de M NUAT C.

Anexo 17. Isotérmica de adsorção de N₂ a 77 K da amostra de M NUAT.

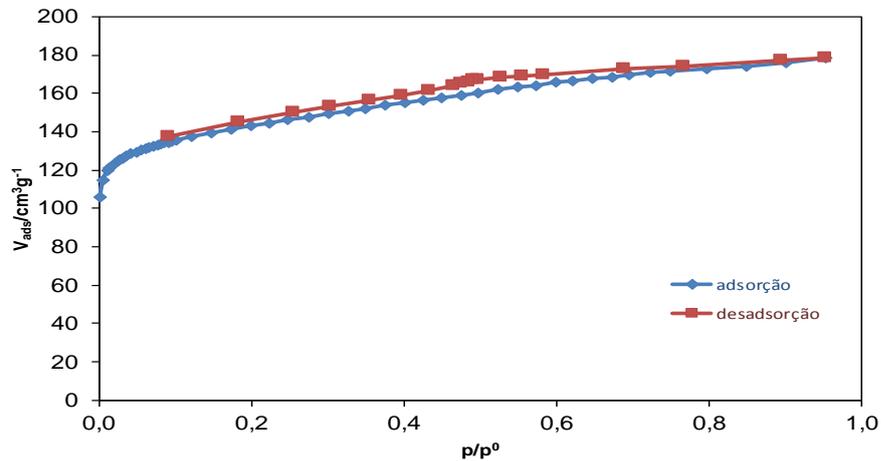


Figura A.17. 1. Isotérmica de adsorção de N₂ a 77 K da amostra de M NUAT C.

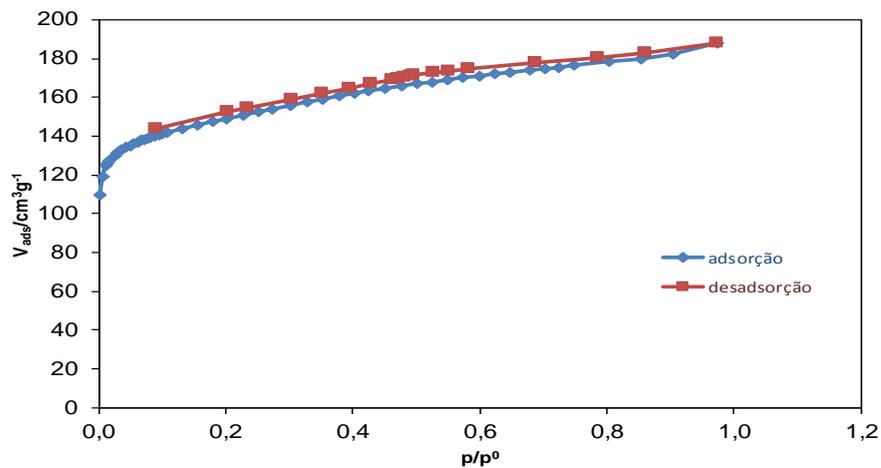


Figura A.17. 2. Isotérmica de adsorção de N₂ a 77 K da amostra de M NUAT4.

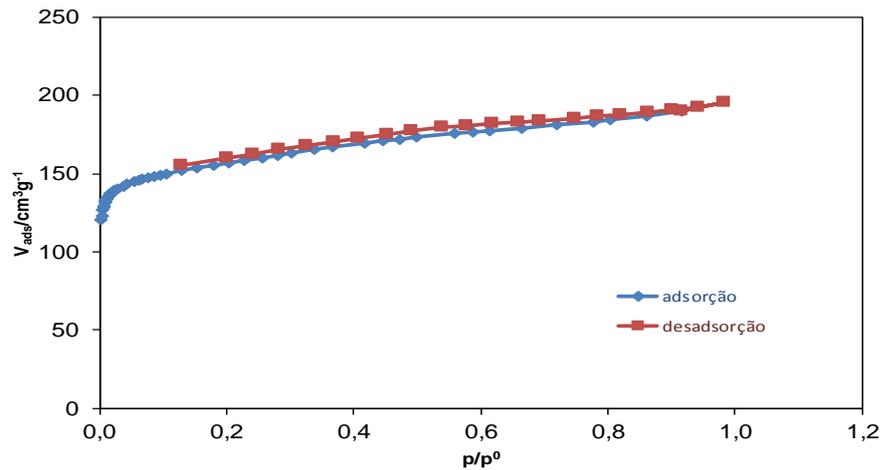


Figura A.17. 3. Isotérmica de adsorção de N_2 a 77 K da amostra de M NUAT24.

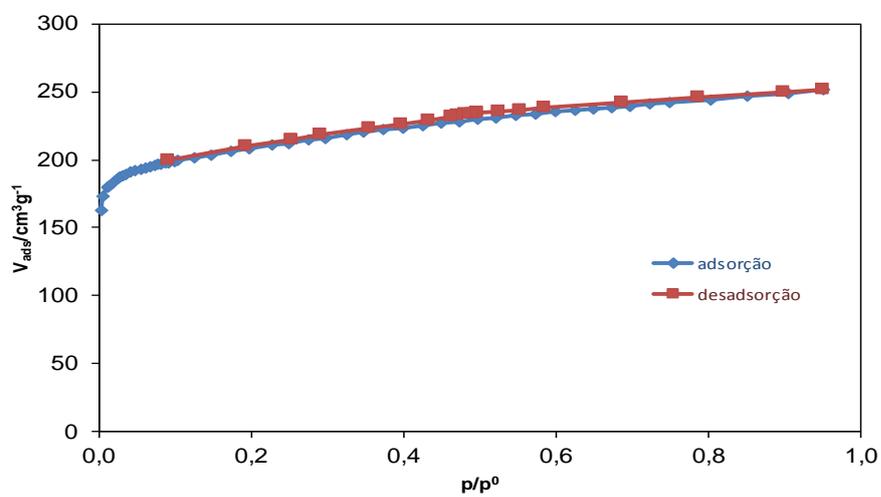


Figura A.17. 4. Isotérmica de adsorção de N_2 a 77 K da amostra de M NUAT33.

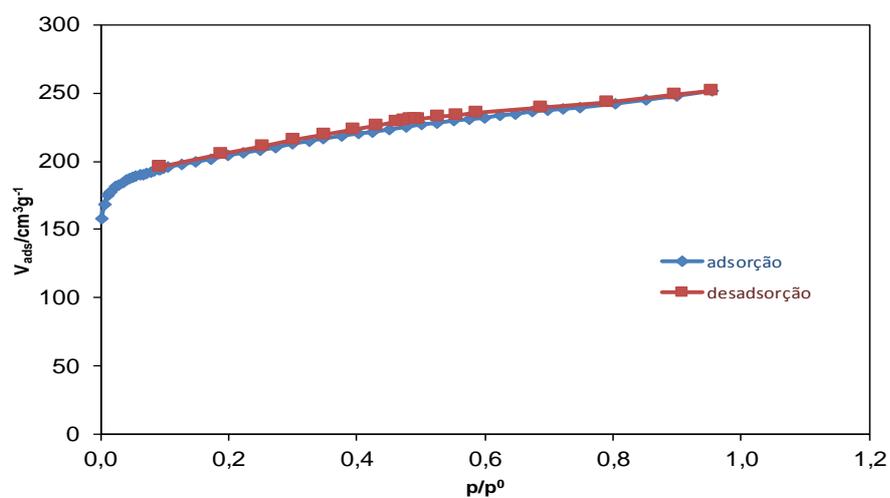


Figura A.17. 5. Isotérmica de adsorção de N_2 a 77 K da amostra de M NUAT37.

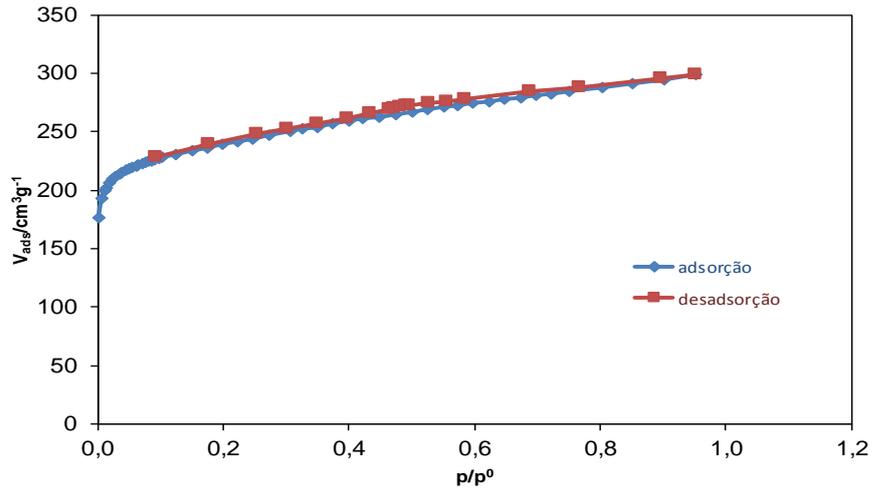


Figura A.17. 6. Isotérmica de adsorção de N₂ a 77 K da amostra de M NUAT59.

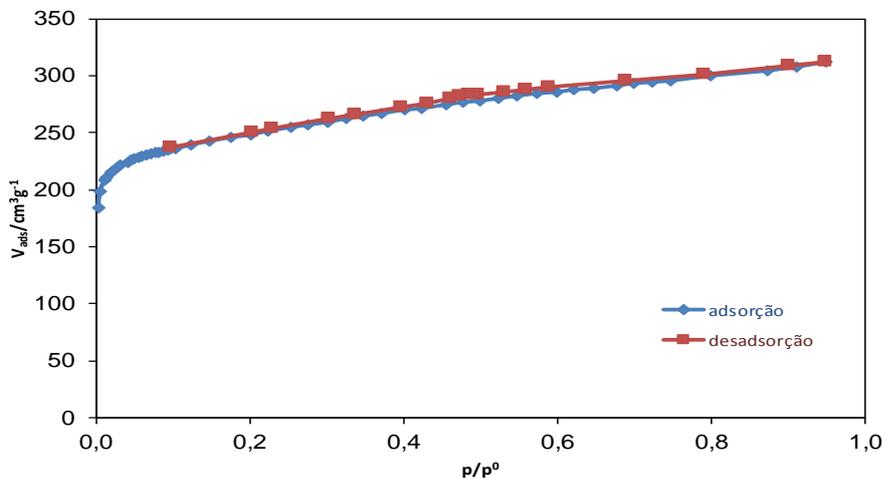


Figura A.17. 7. Isotérmica de adsorção de N₂ a 77 K da amostra de M NUAT85.

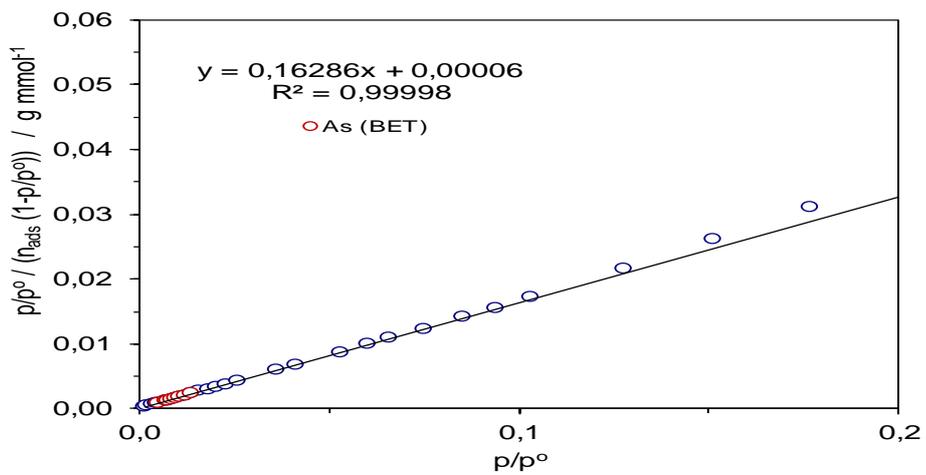


Figura A.17. 8. Representação gráfica da aplicação do método BET à amostra M NUAT24.

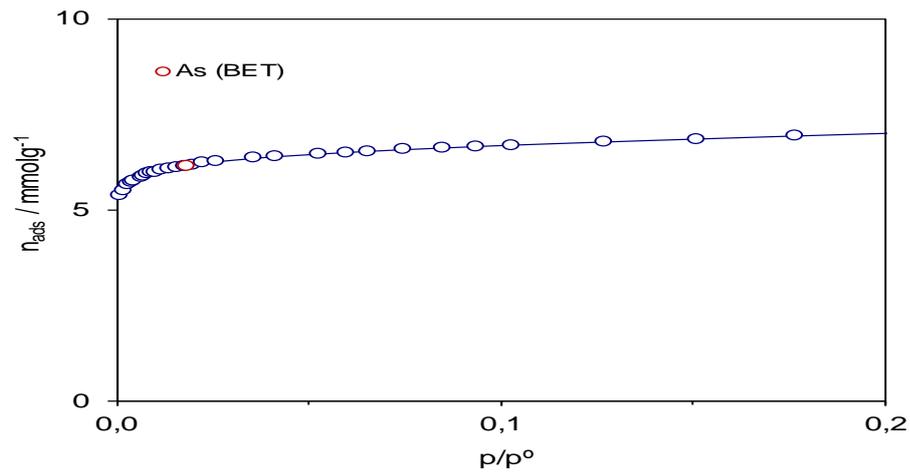


Figura A.17. 9. Confirmação da aplicação do método BET à amostra M NUAT24.

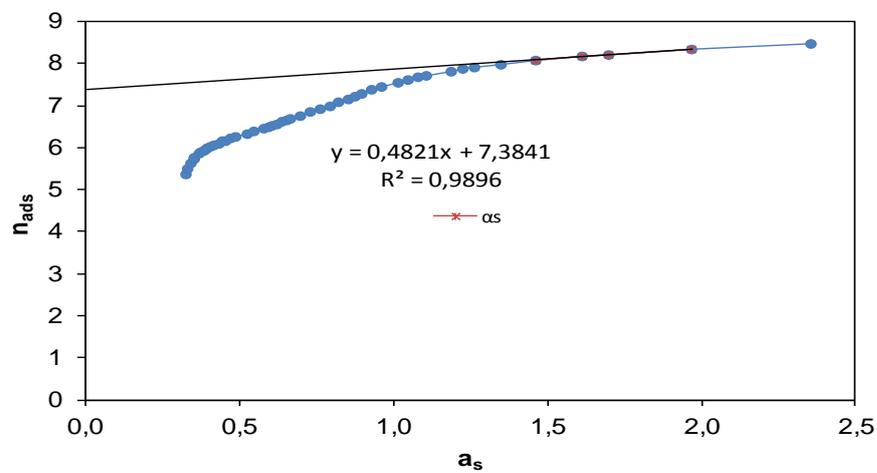


Figura A.17. 10. Representação gráfica da aplicação do método α_s à amostra M NUAT24.

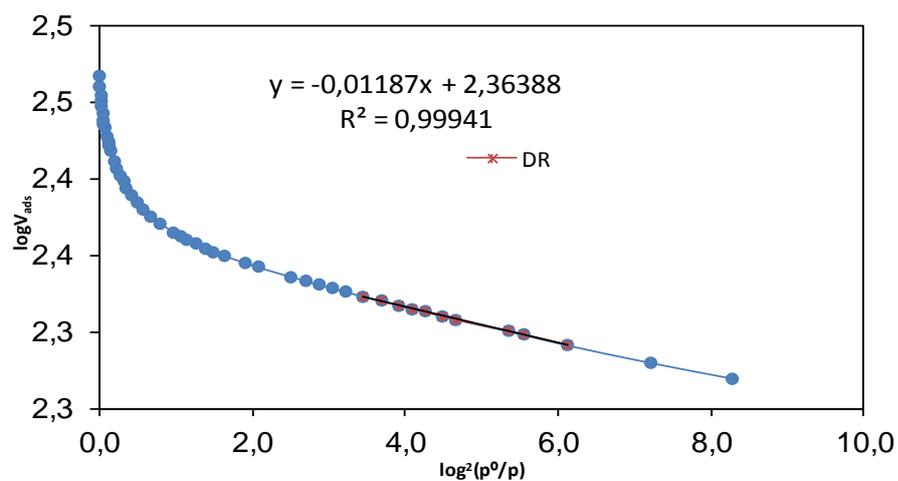


Figura A.17. 11. Representação gráfica da aplicação do método DR à amostra M NUAT24.

Anexo 18. Isotérmicas geral de adsorção de N₂ a 77 K da amostra de M HAMA.

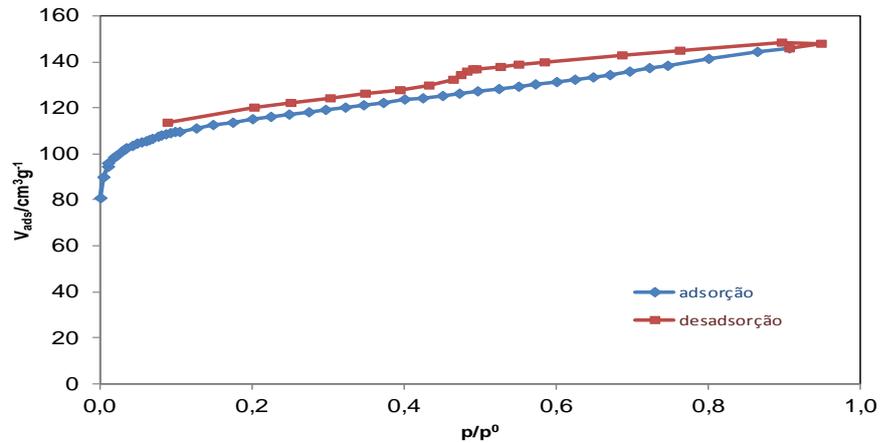


Figura A.18. 1. Isotérmica de adsorção de N₂ a 77 K da amostra de M HAMA C.

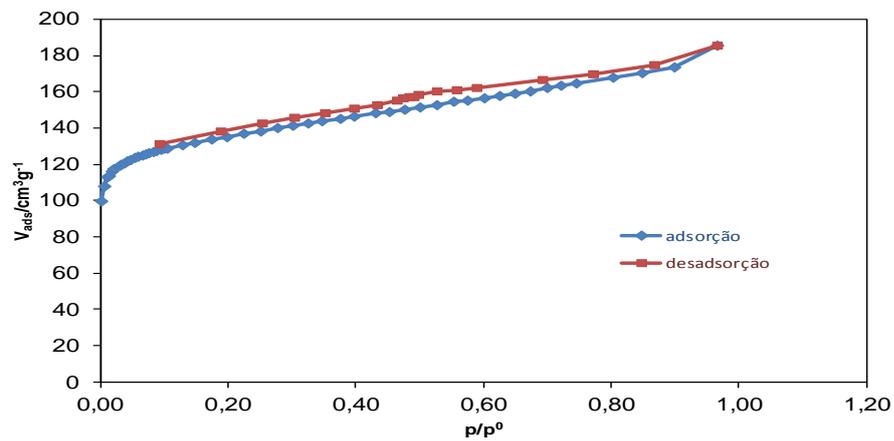


Figura A.18. 2. Isotérmica de adsorção de N₂ a 77 K da amostra de M HAMA12.

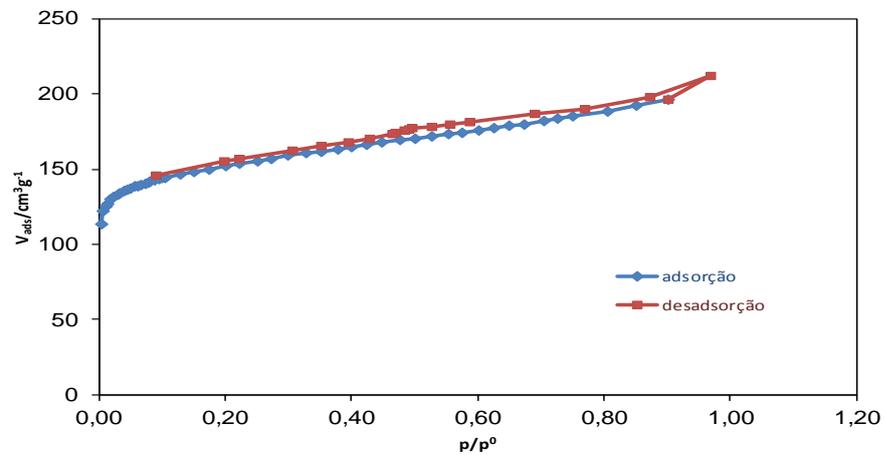


Figura A.18. 3. Isotérmica de adsorção de N₂ a 77 K da amostra de M HAMA26.

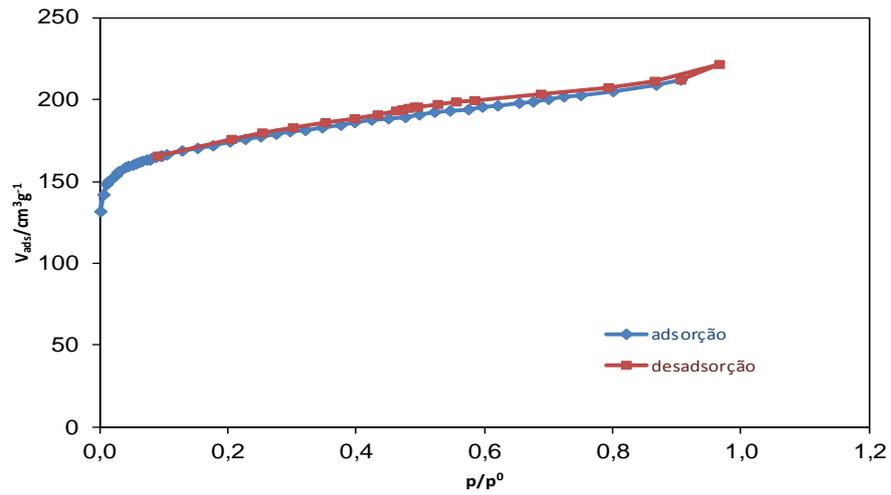


Figura A.18. 4. Isotérmica de adsorção de N₂ a 77 K da amostra de M HAMA55.

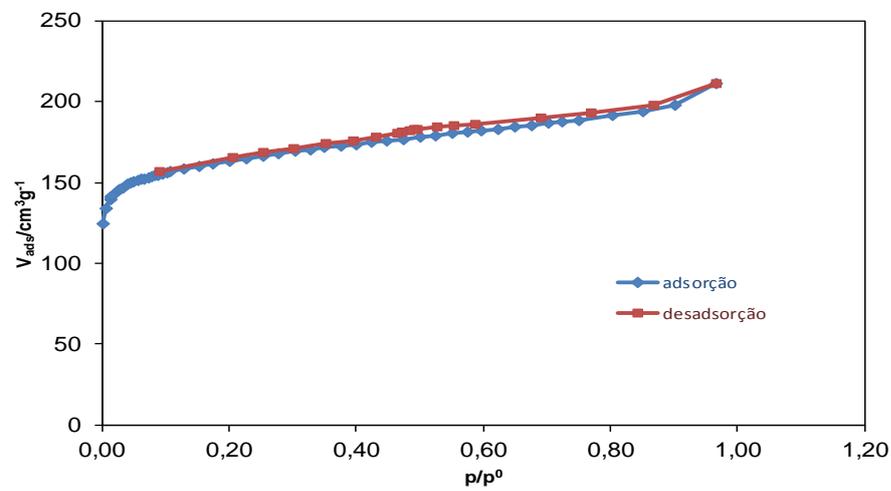


Figura A.18. 5. Isotérmica de adsorção de N₂ a 77 K da amostra de M HAMA57.

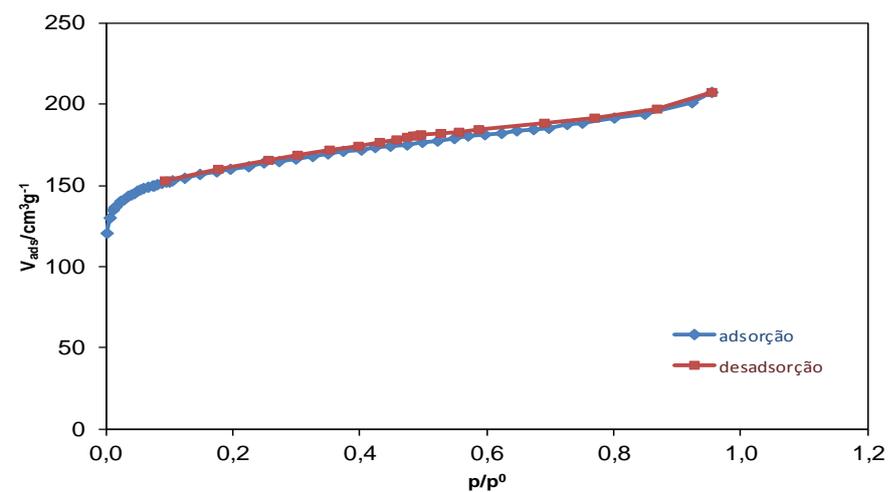


Figura A.18. 6. Isotérmica de adsorção de N₂ a 77 K da amostra de M HAMA75.

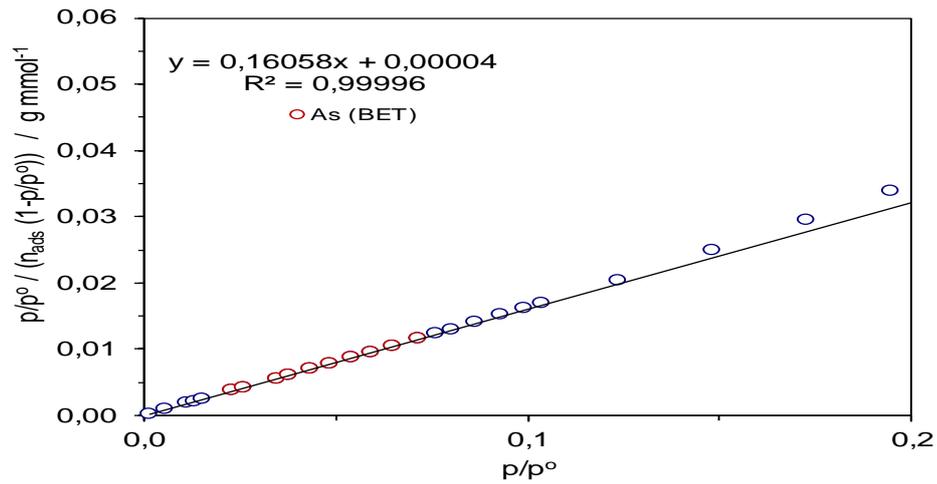


Figura A.18. 7. Representação gráfica da aplicação do método BET à amostra M HAMA75.

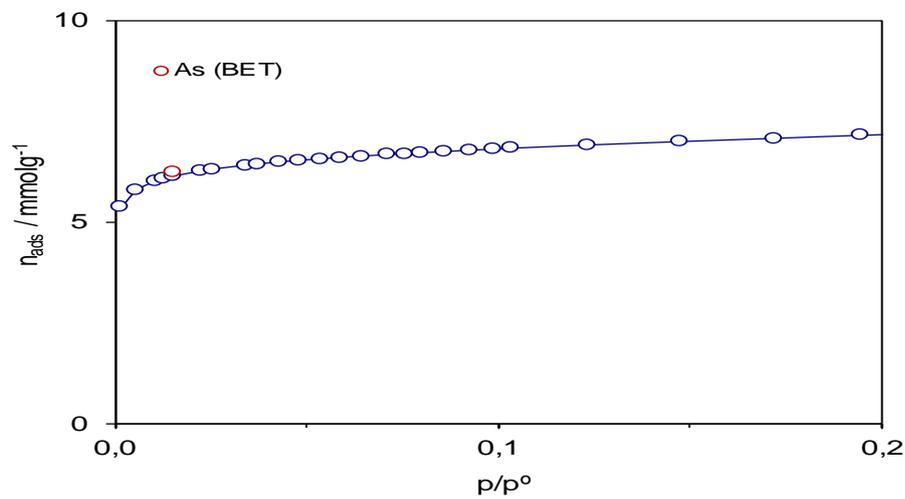


Figura A.18. 8. Confirmação da aplicação do método BET à amostra M HAMA75.

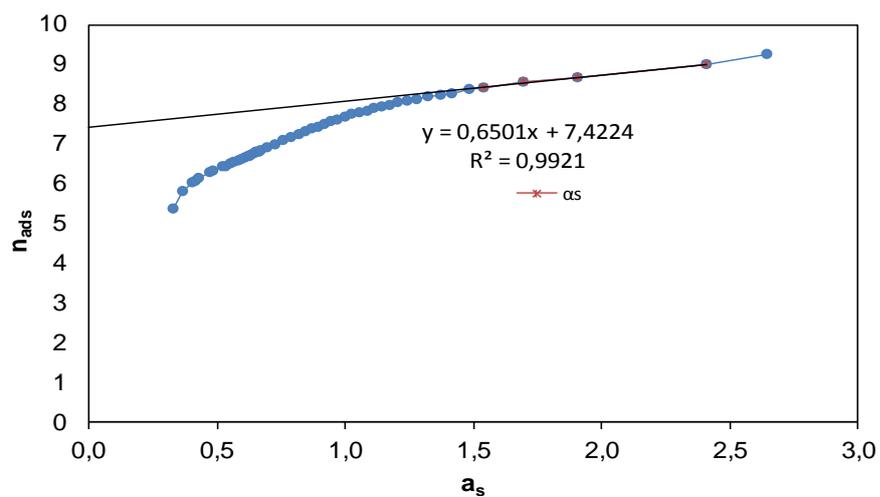


Figura A.18. 9. Representação gráfica da aplicação do método de α_s à amostra M HAMA75.

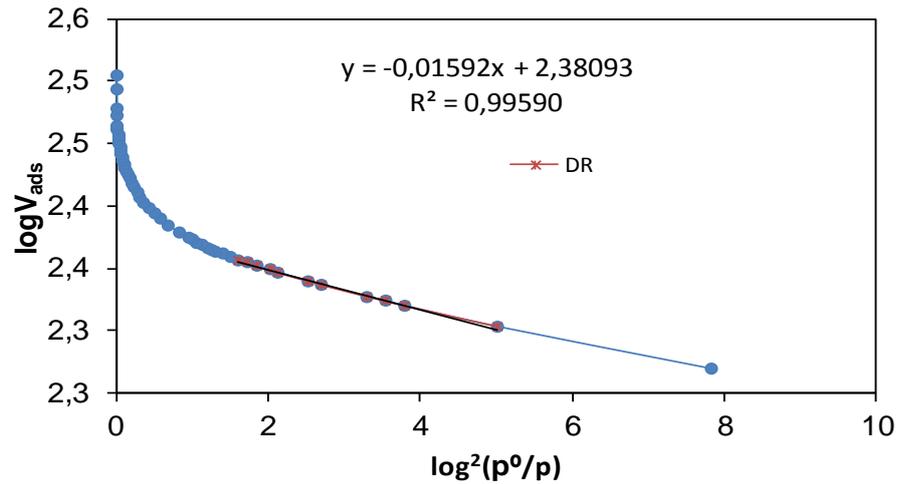


Figura A.18. 10. Representação gráfica da aplicação do método DR à amostra M HAMA75.

Anexo 19. Isotérmicas geral de adsorção de N₂ a 77 K da amostra de M CAND.

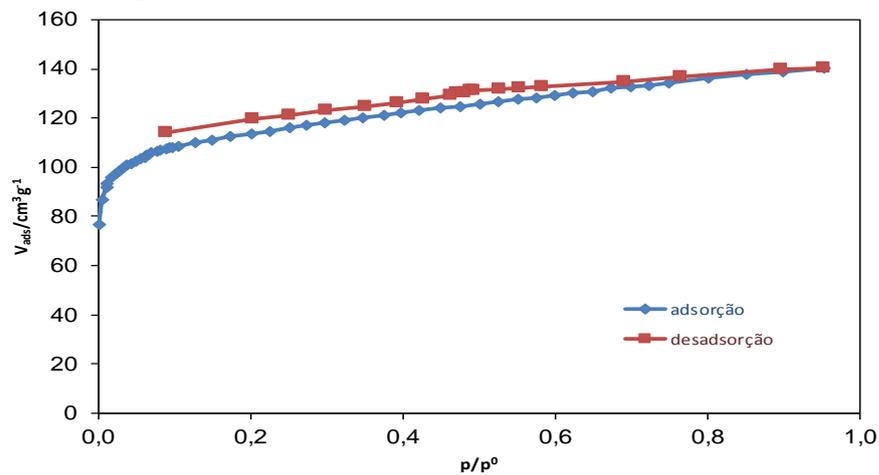


Figura A.19. 1. Isotérmica de adsorção de N₂ a 77 K da amostra de M CAND C.

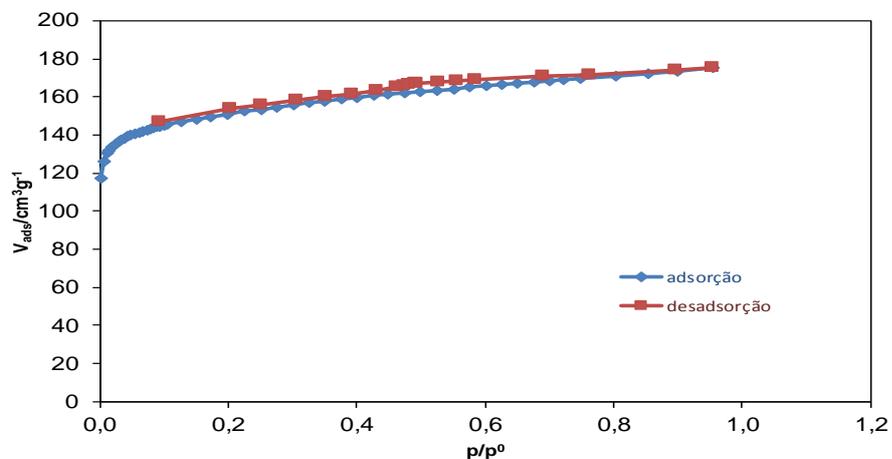


Figura A.19. 2. Isotérmica de adsorção de N₂ a 77 K da amostra de M CAND6.

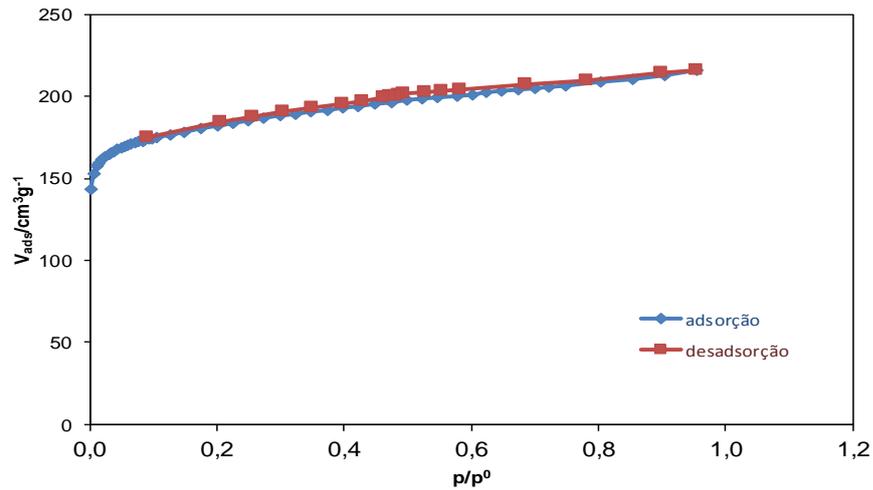


Figura A.19. 3. Isotérmica de adsorção de N₂ a 77 K da amostra de M CAND30.

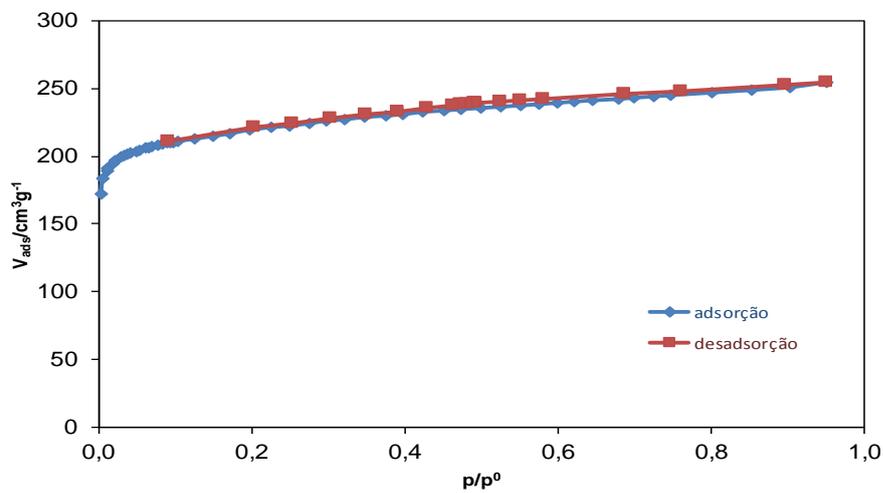


Figura A.19. 4. Isotérmica de adsorção de N₂ a 77 K da amostra de M CAND47.

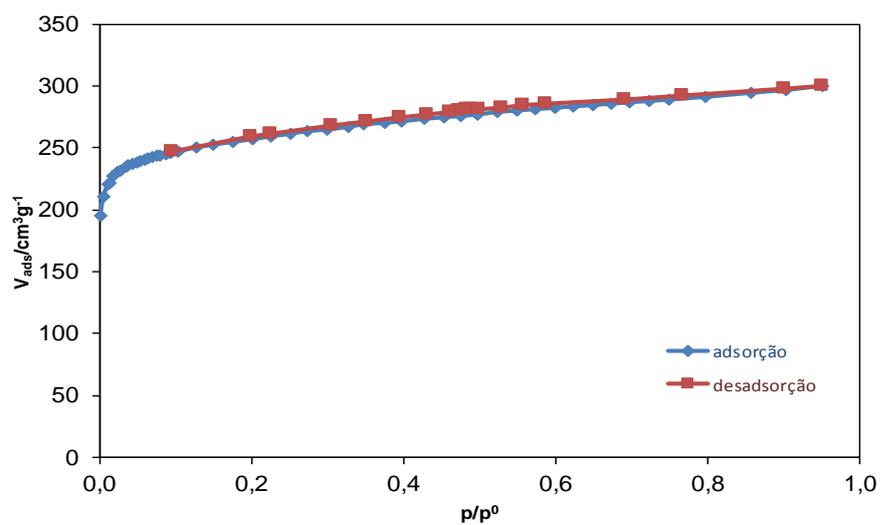


Figura A.19. 5. Isotérmica de adsorção de N₂ a 77 K da amostra de M CAND63.

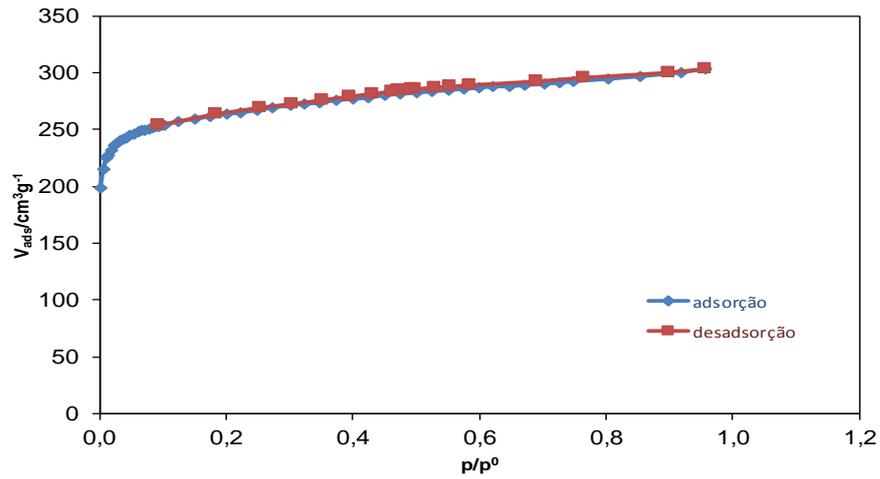


Figura A.19. 6. Isotérmica de adsorção de N₂ a 77 K da amostra de M CAND77.

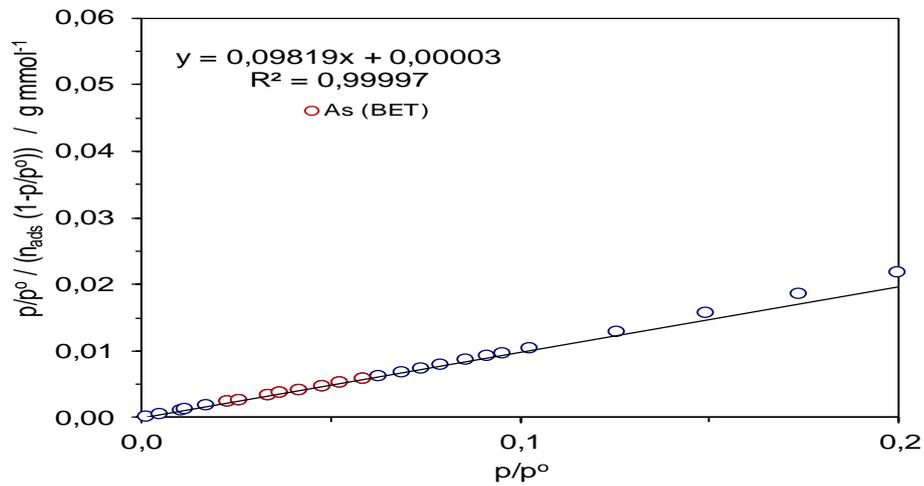


Figura A.19. 7. Representação gráfica da aplicação do método BET à amostra M CAND63.

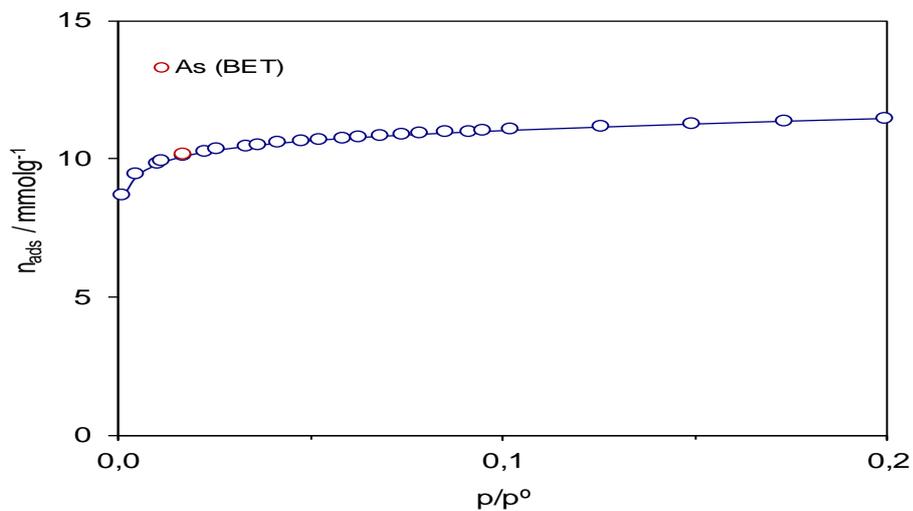


Figura A.19. 8. Confirmação da aplicação do método BET à amostra MCAND63.

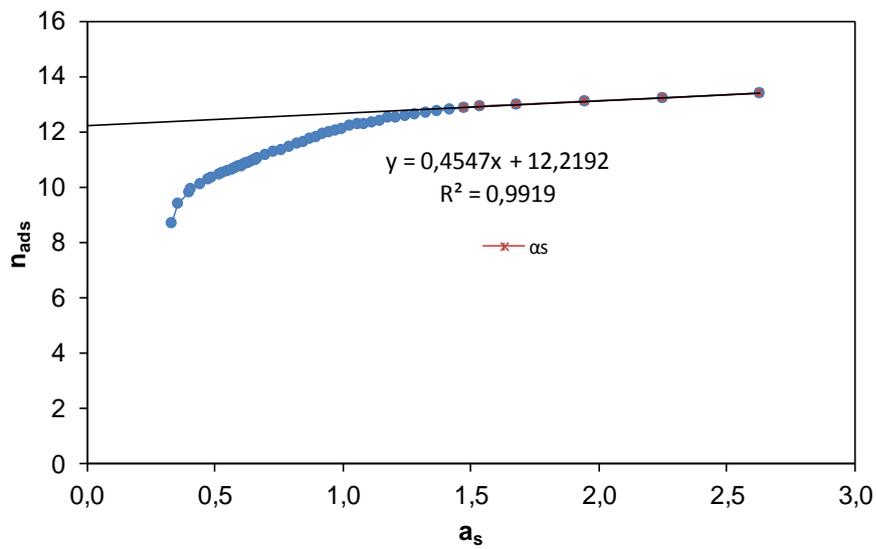


Figura A.19. 9. Representação gráfica da aplicação do método de α_s à amostra M CAND63.

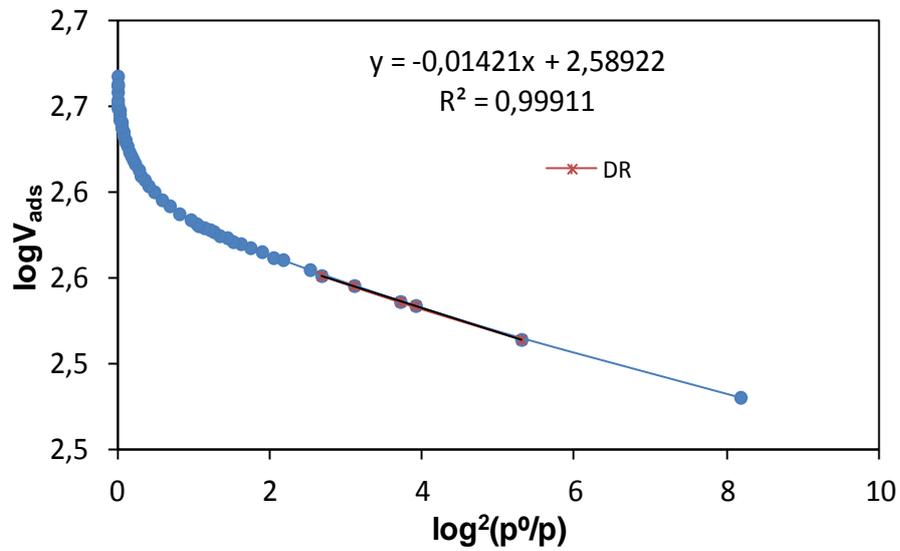


Figura A.19. 10. Representação gráfica da aplicação do método DR à amostra M CAND63.

Anexo 20. Isotérmica de adsorção de nitrogénio, N₂ 77 K, de carvões activados quimicamente.

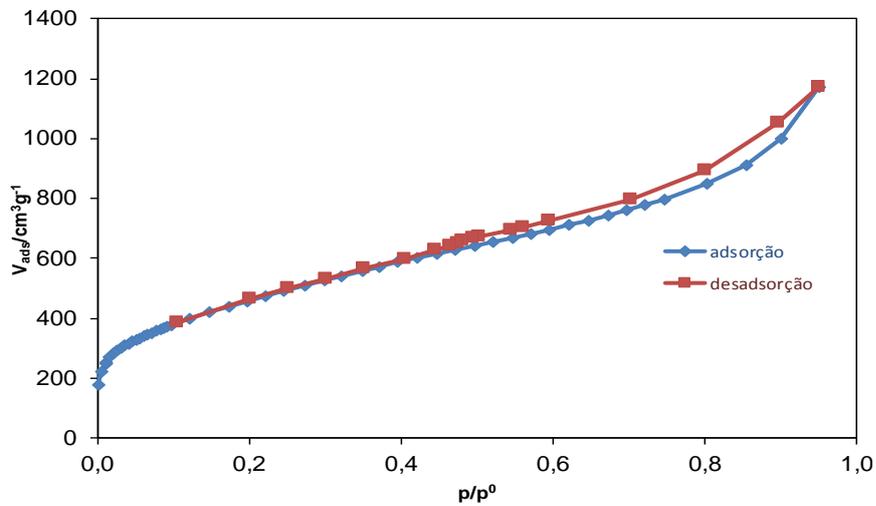


Figura A.20. 1. Isotérmica de adsorção de N₂ a 77 K da amostra activada com H₃PO₄ M EMB.

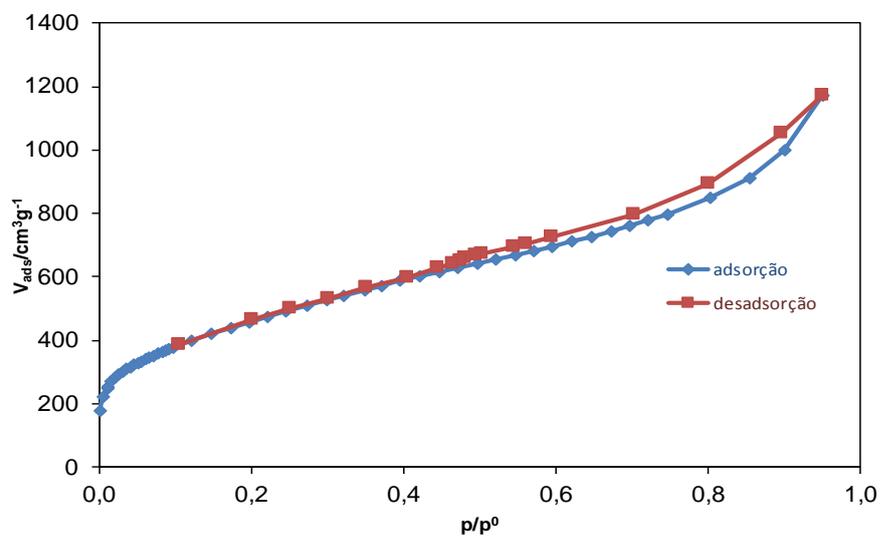


Figura A.20. 2. Isotérmica de adsorção de N₂ a 77 K da amostra activada com H₃PO₄, S EMB.

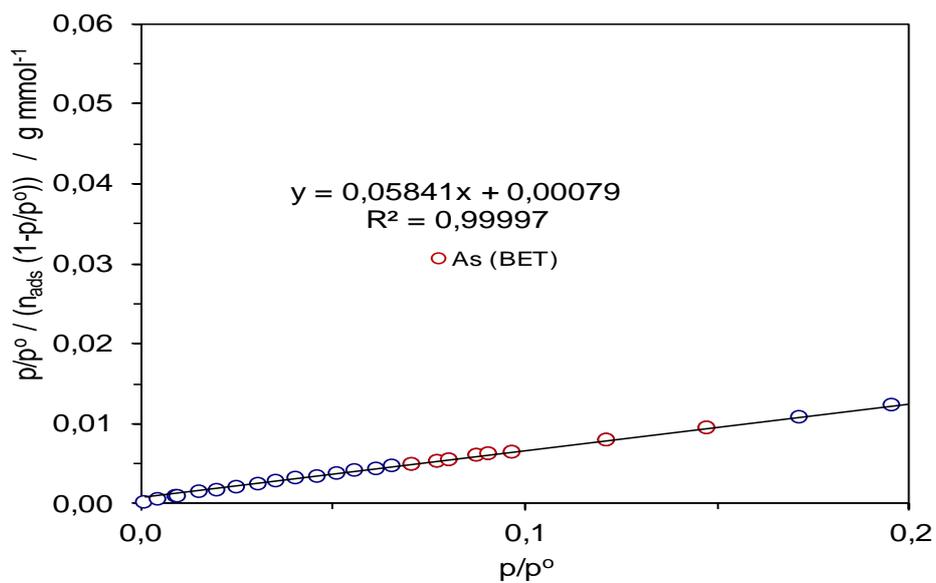


Figura A.20. 3. Representação gráfica da aplicação do método BET à amostra S EMB H₃PO₄.

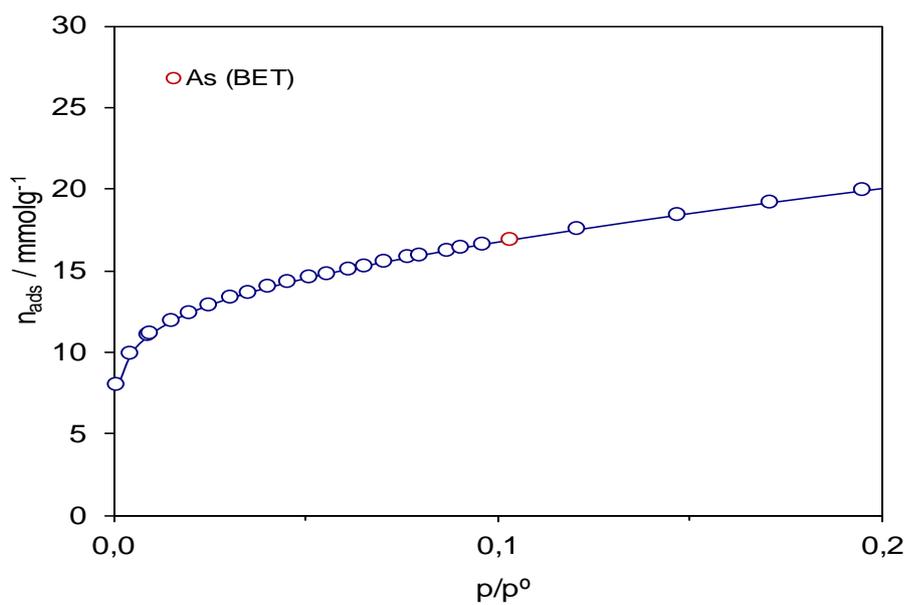


Figura A.20. 4. Confirmação da aplicação do método BET à amostra EMB H₃PO₄.

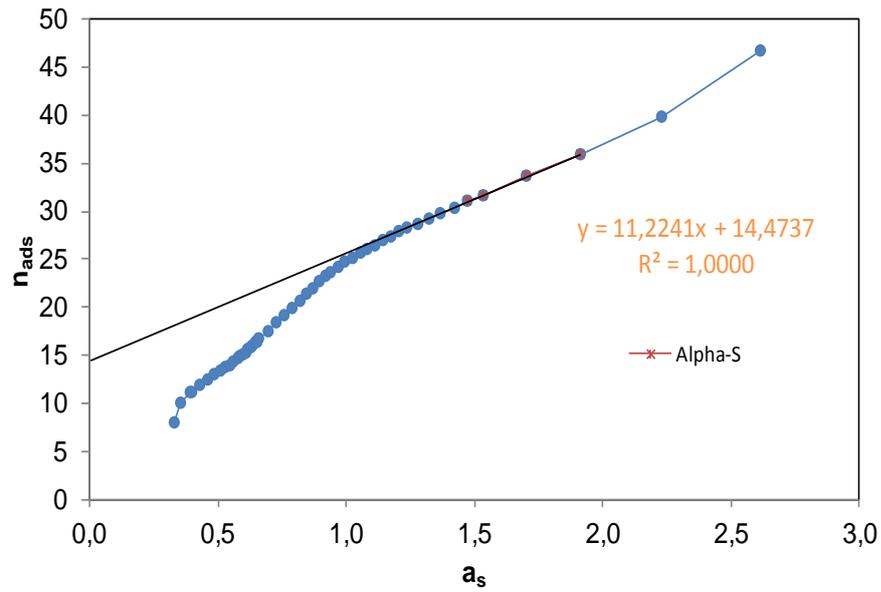


Figura A.20. 5. Representação gráfica da aplicação do método α_s à amostra S EMB H_3PO_4 .

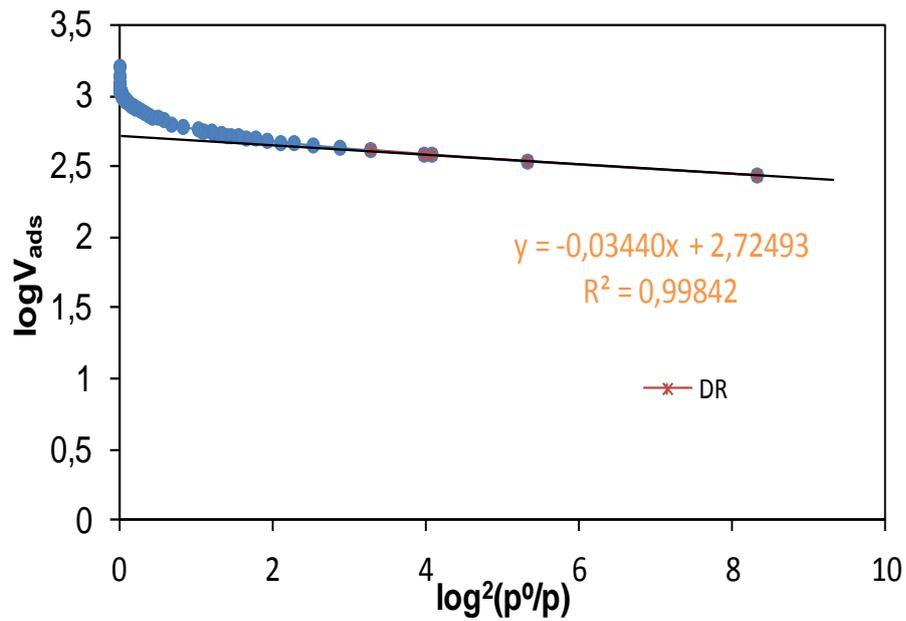


Figura A.20. 6. Representação gráfica da aplicação do método DR à amostra S EMB H_3PO_4 .

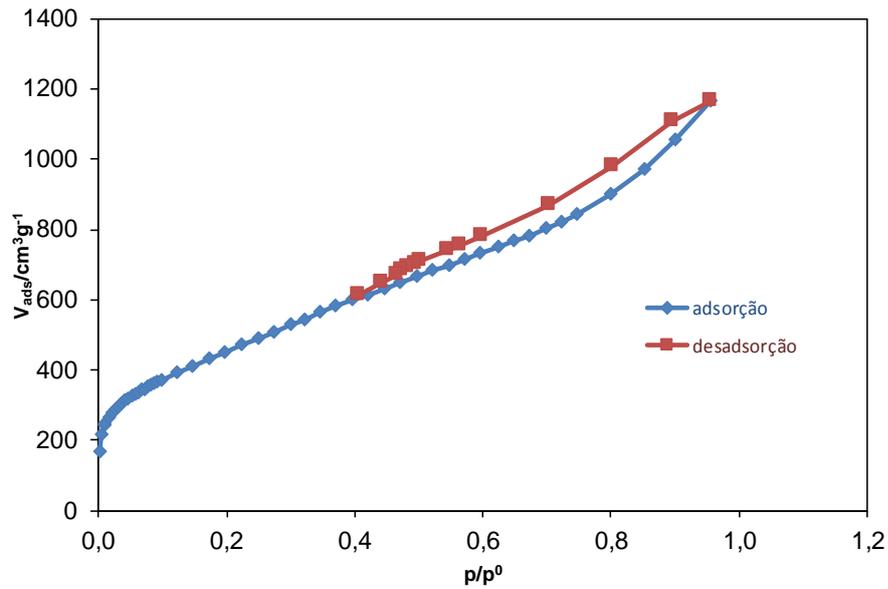


Figura A.20. 7. Isotérmica de adsorção de N_2 a 77 K da amostra activada H_3PO_4 M NUAT.

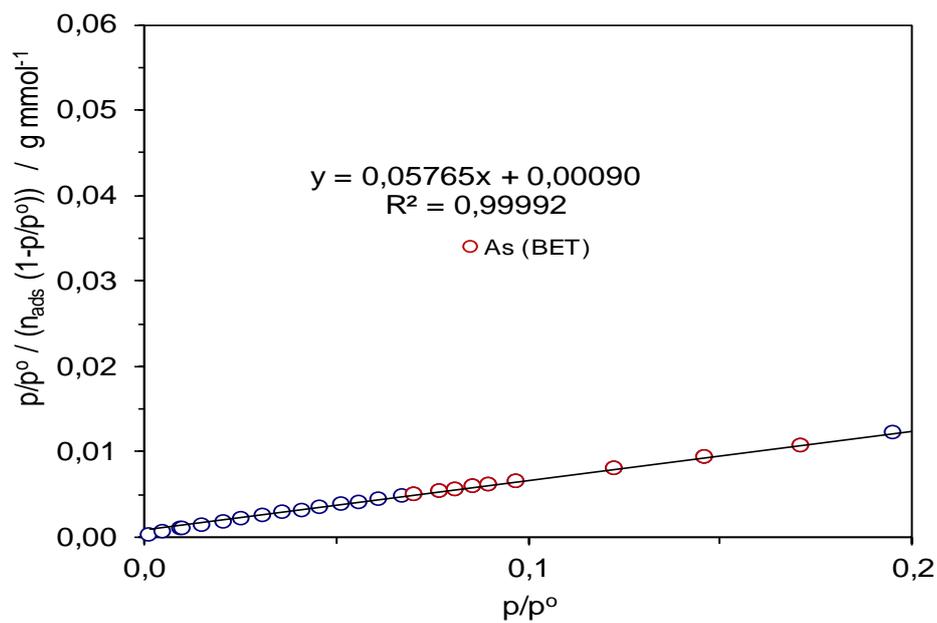


Figura A.20. 8. Representação gráfica da aplicação do método BET à amostra M NUAT H_3PO_4 .

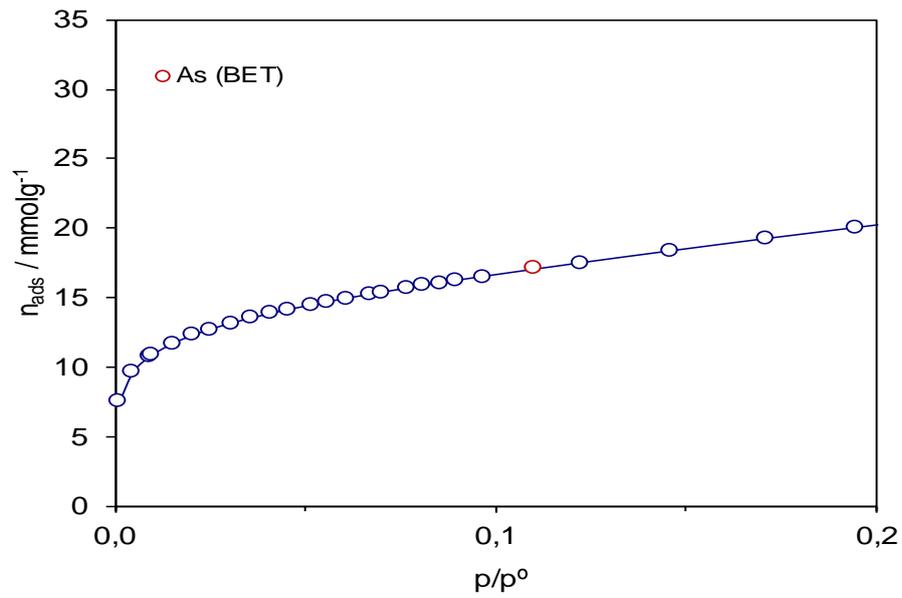


Figura A.20. 9. Confirmação da aplicação do método BET à amostra M NUAT H₃PO₄.

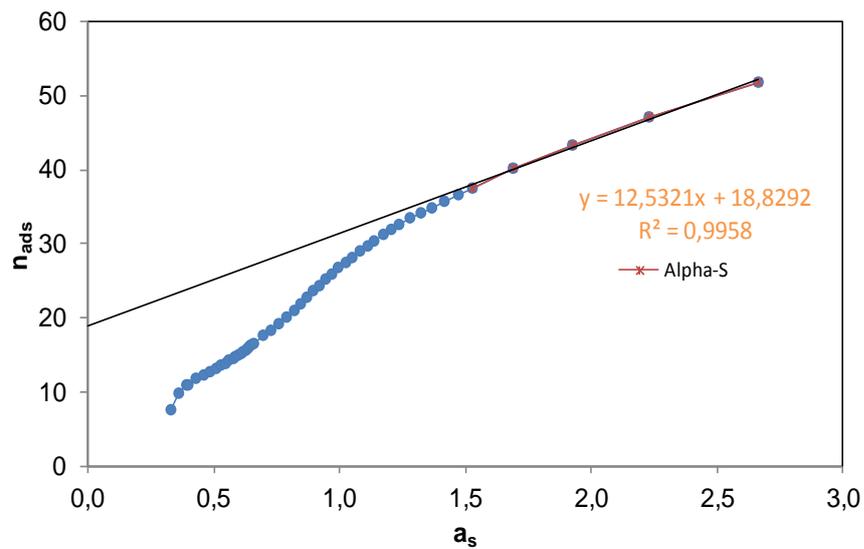


Figura A.20. 10. Representação gráfica da aplicação do método α_s à amostra M NUAT H₃PO₄.

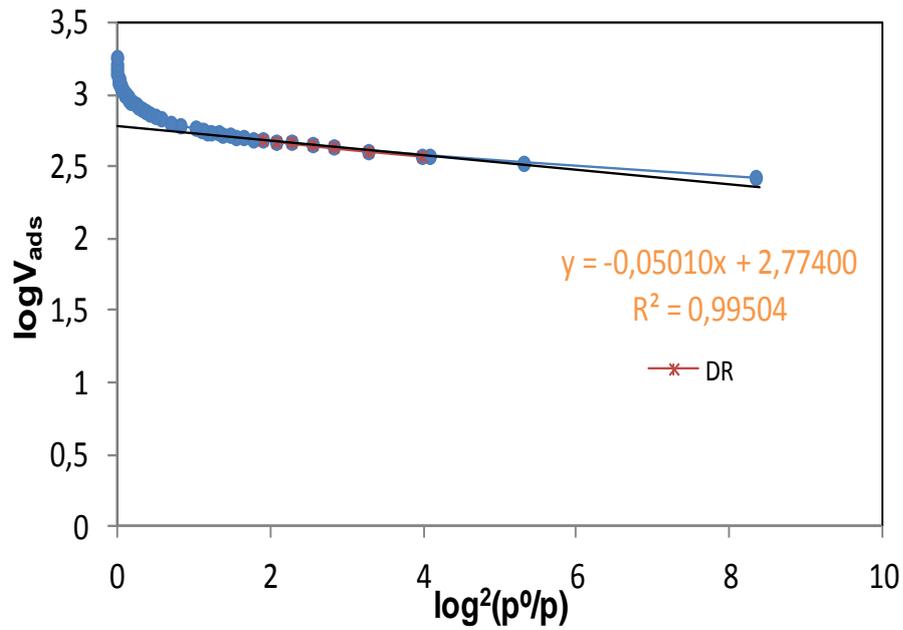


Figura A.20. 11. Representação gráfica da aplicação do método DR à amostra M NUAT H₃PO₄.

Anexo 21. Isotérmica de adsorção de nitrogénio, N₂ 77 K, carvões activados quimicamente KOH.

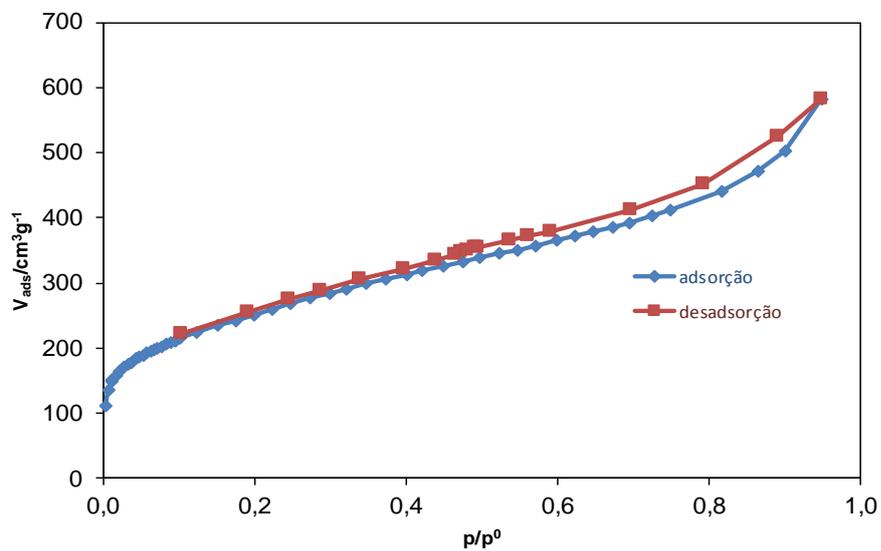


Figura A. 21. 1 . Isotérmica de adsorção de N₂ a 77 K da amostra activada KOH M EMB.

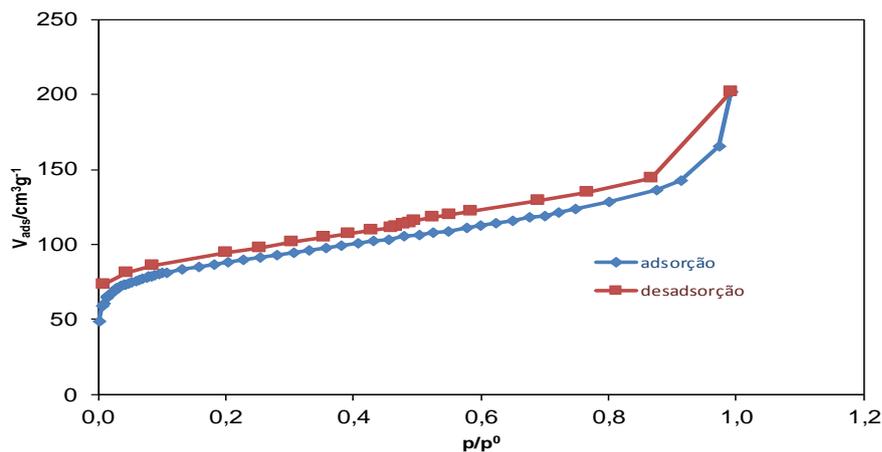


Figura A. 21. 2. Isotérmica de adsorção de N_2 a 77 K da amostra activada KOH S EMB B.

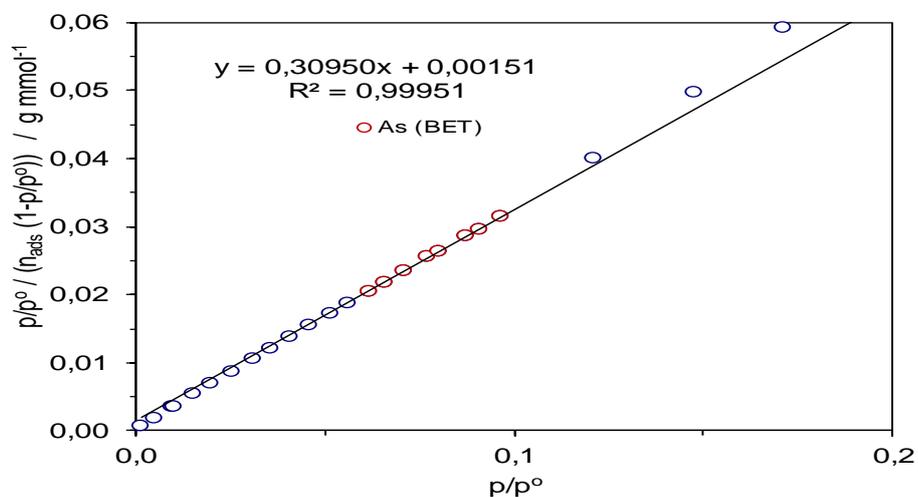


Figura A. 21. 3. Representação gráfica da aplicação do método BET à amostra S EMB KOH.

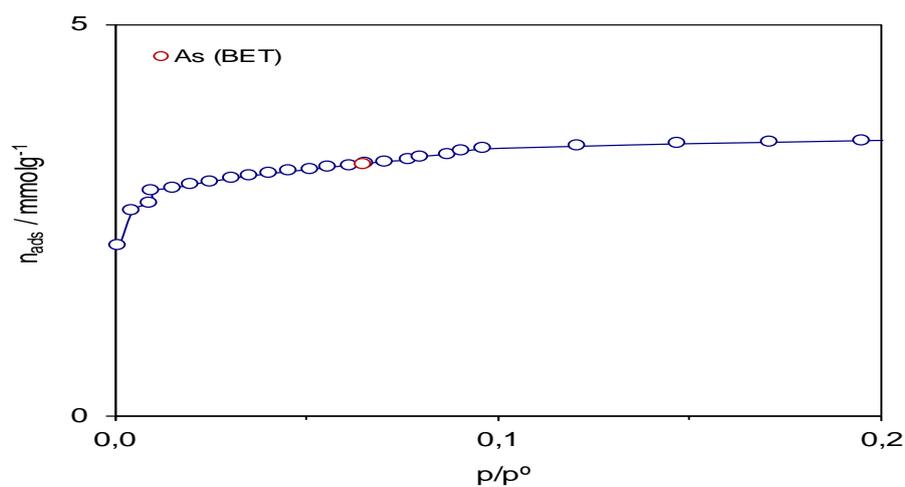


Figura A. 21. 4. Confirmação da aplicação do método BET à amostra S EMB KOH.

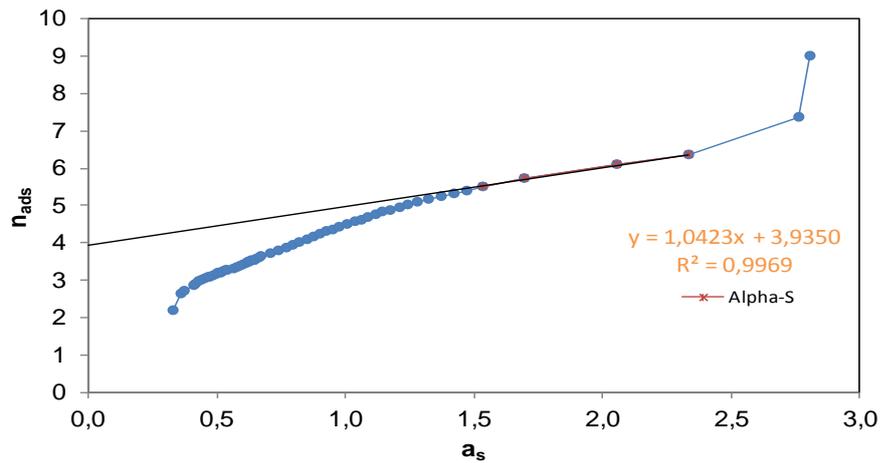


Figura A. 21. 5. Representação gráfica da aplicação do método α_s à amostra S EMB KOH.

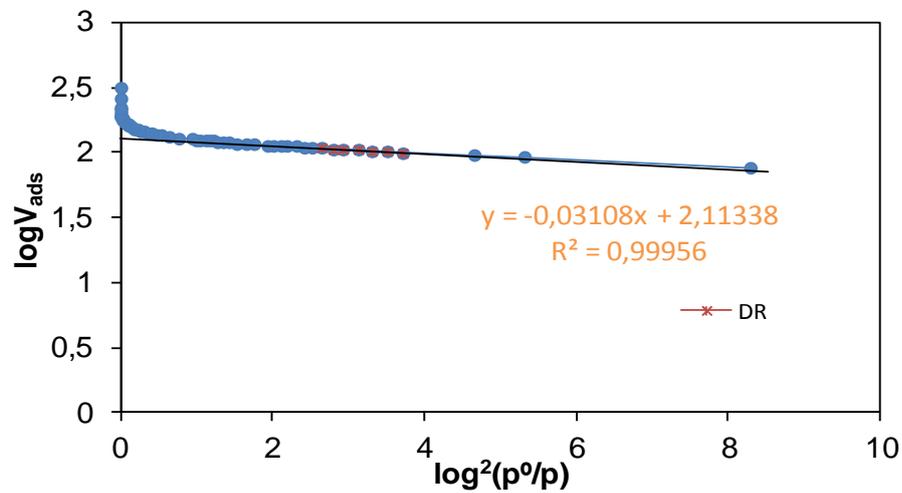


Figura A. 21. 6. Representação gráfica da aplicação do método DR à amostra SEMB KOH.

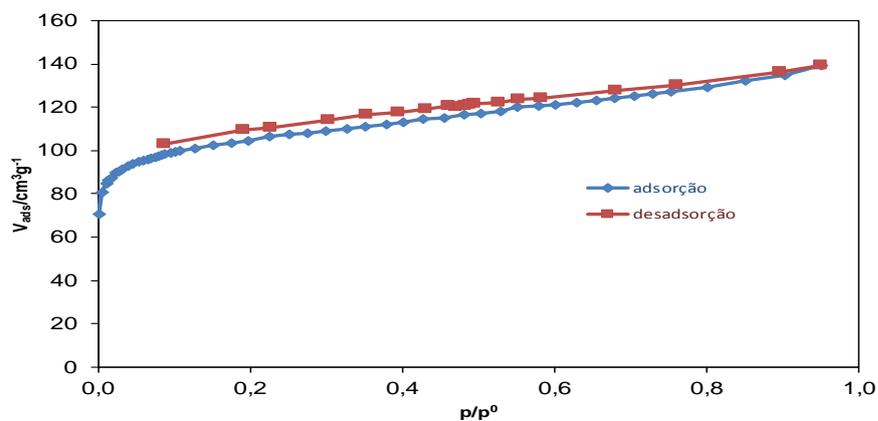


Figura A. 21. 7. Isotérmica de adsorção de N_2 a 77 K da amostra activada KOH M NUAT B.

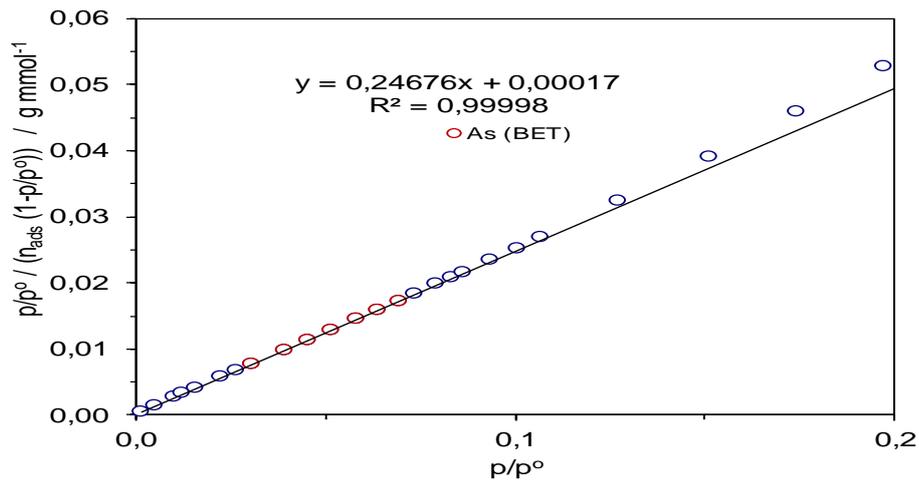


Figura A. 21. 8. Representação gráfica da aplicação do método BET à amostra M NUAT KOH.

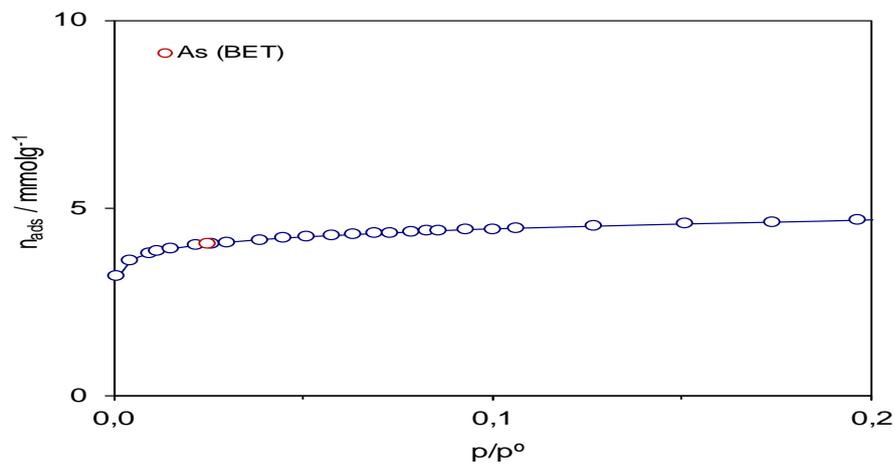


Figura A. 21. 9. Confirmação da aplicação do método BET à amostra M NUAT KOH.

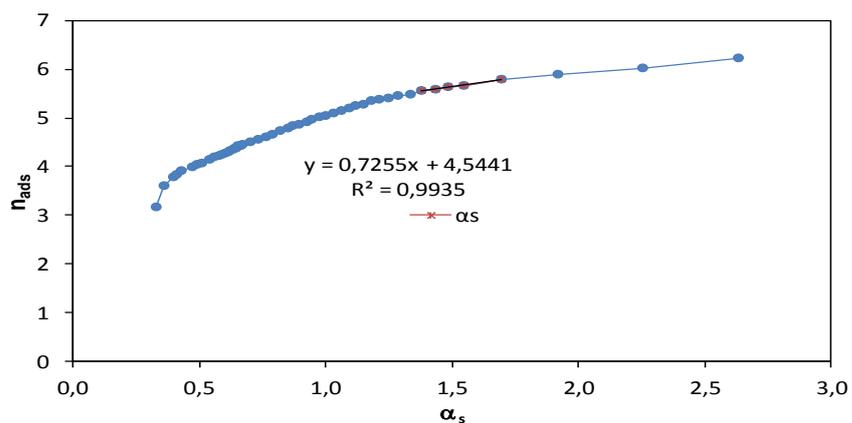


Figura A. 21. 10 . Representação gráfica da aplicação do método α_s à amostra M NUAT KOH.

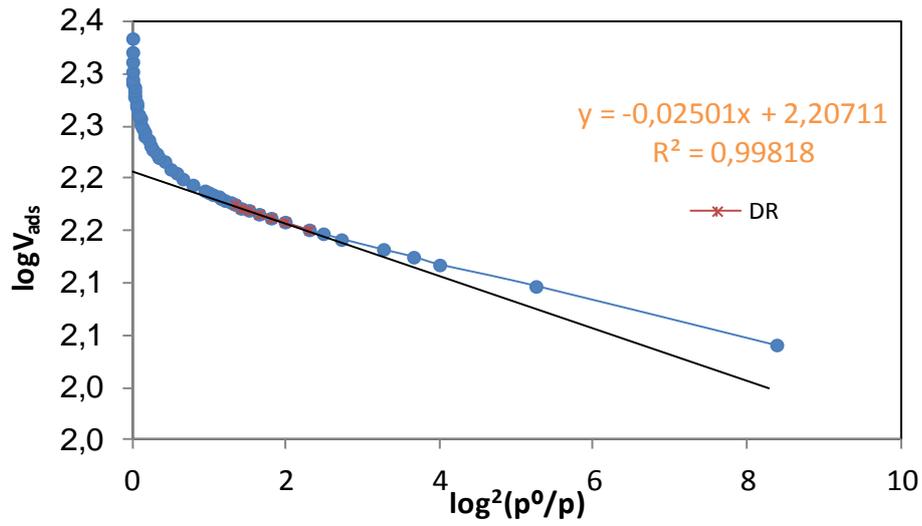
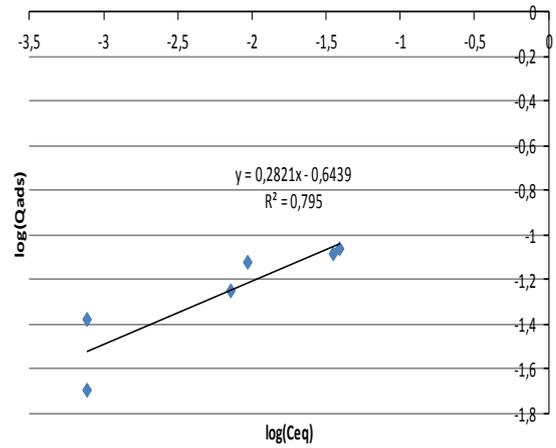
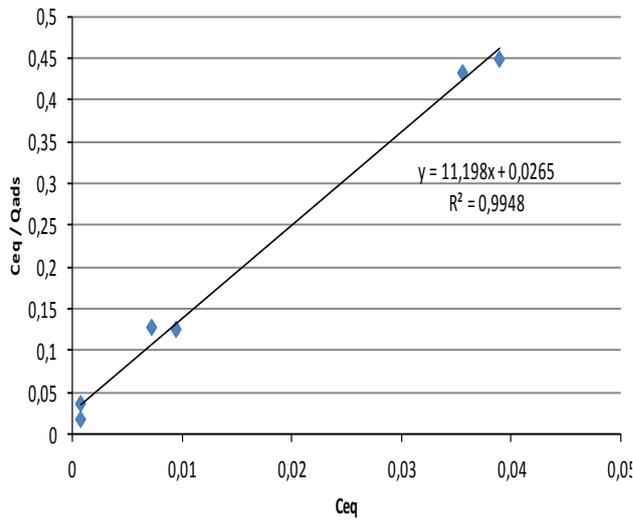


Figura A. 21. 11. Representação gráfica da aplicação do método DR à amostra M NUAT KOH.

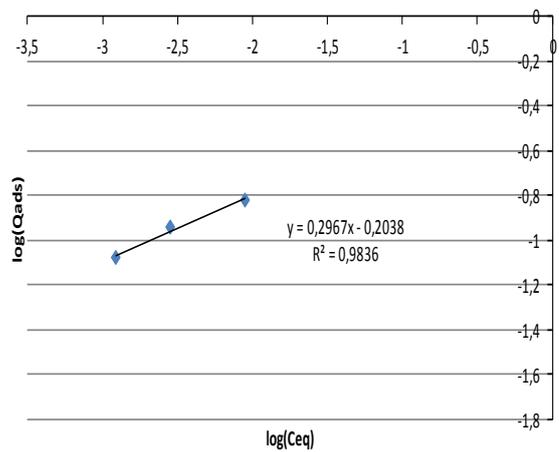
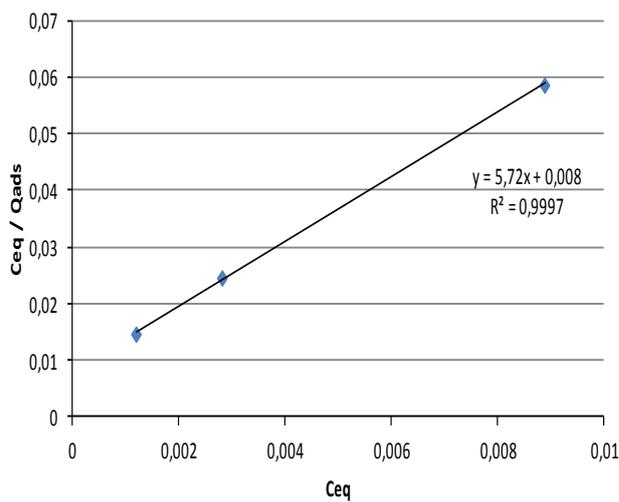
Anexo 22. Parâmetros obtidos pela aplicação das equações de Langmuir e Freundlich M EMB (Diuron).

Figuras A.22. 1. Parâmetros de Diuron obtidos pela aplicação das equações de Langmuir e Freundlich (M EMB).



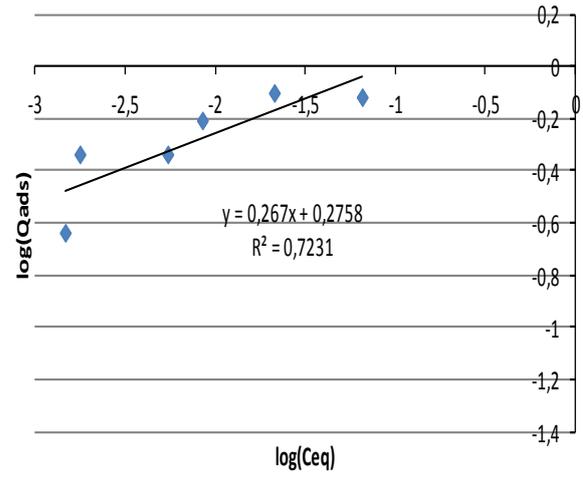
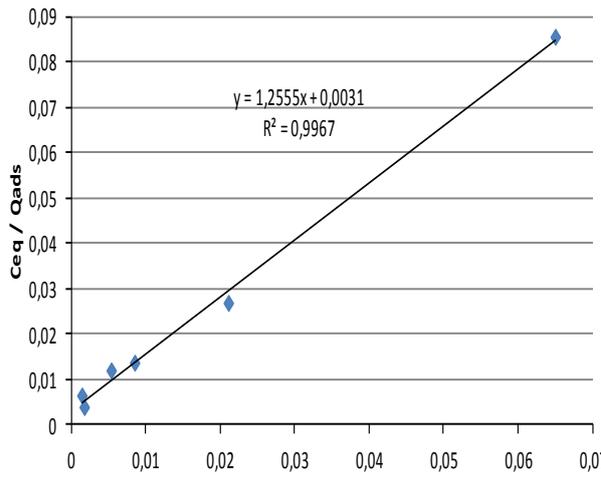
a). Aplicação da equação de Langmuir a M EMB C (Diuron).

b) Aplicação da equação de Freundlich a M EMB C (Diuron).



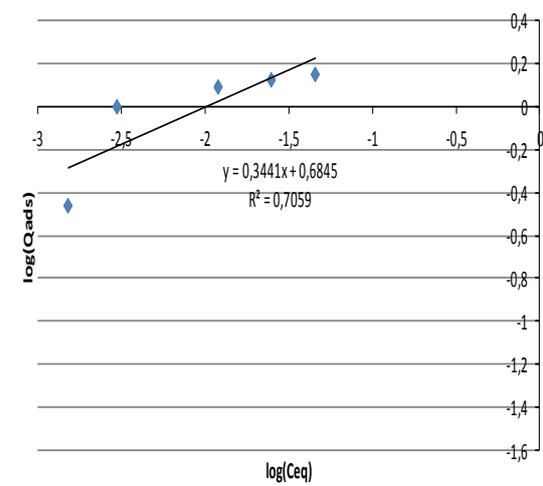
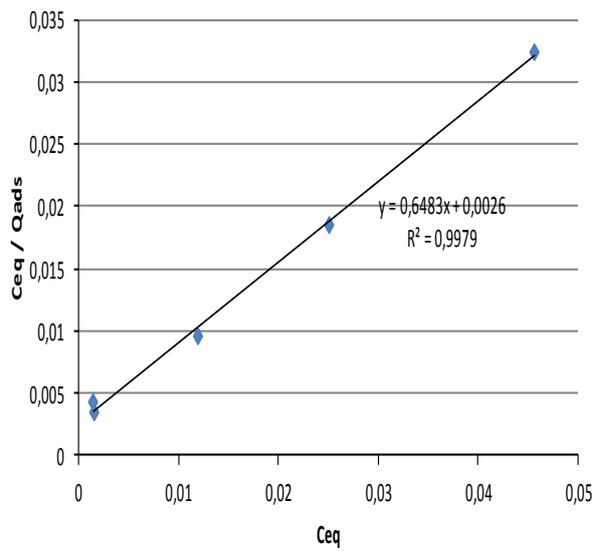
a) Aplicação da equação de Langmuir a M EMB16 (Diuron).

b) Aplicação da equação de Freundlich a M EMB16 (Diuron).



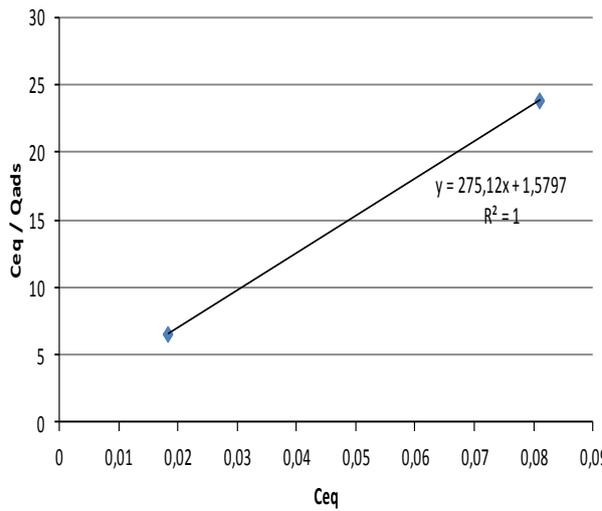
a) Aplicação da equação de Langmuir a M EMB42 (Diuron).

b) Aplicação da equação de Freundlich a M EMB42 (Diuron).

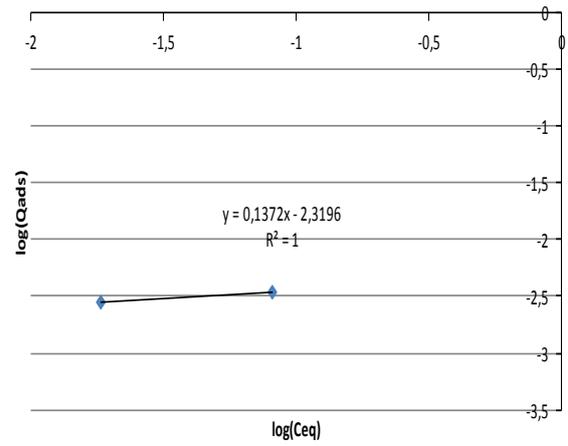


a) .Aplicação da equação de Langmuir a M EMB63 (Diuron).

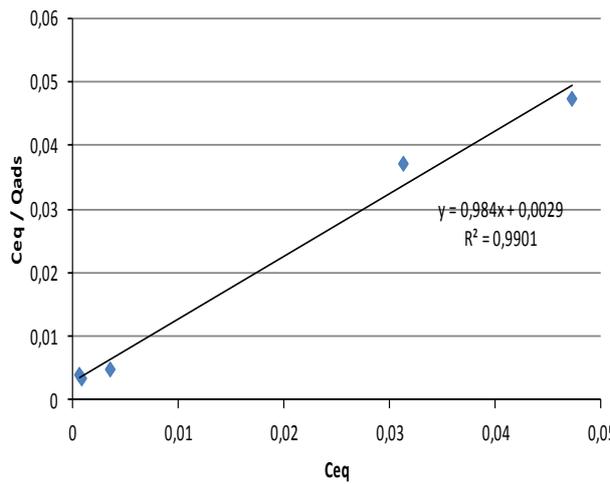
b) Aplicação da equação de Freundlich a M EMB63 (Diuron).



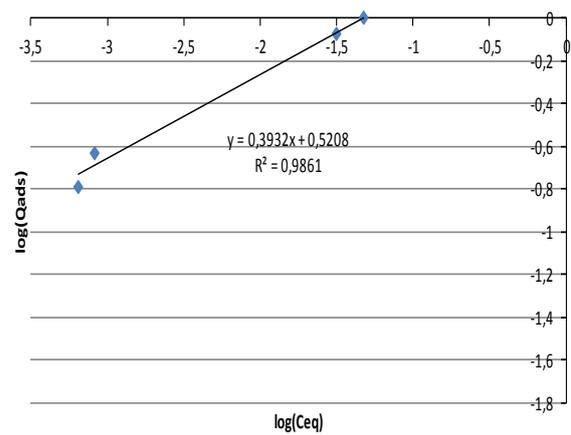
a) Aplicação da equação de Langmuir a C EMB C (Diuron).



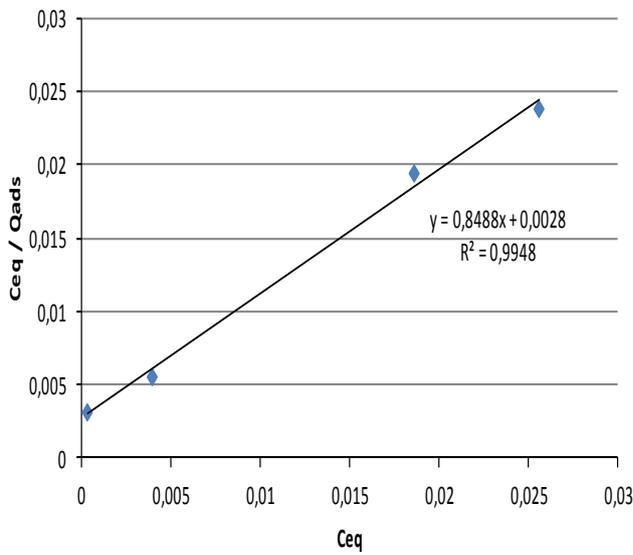
b) Figura. A20.10. Aplicação da equação de Freundlich a C EMB C (Diuron).



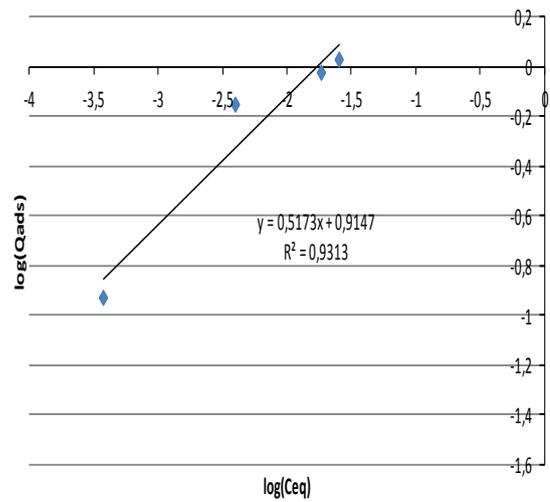
a) Aplicação da equação de Langmuir a C EMB27 (Diuron).



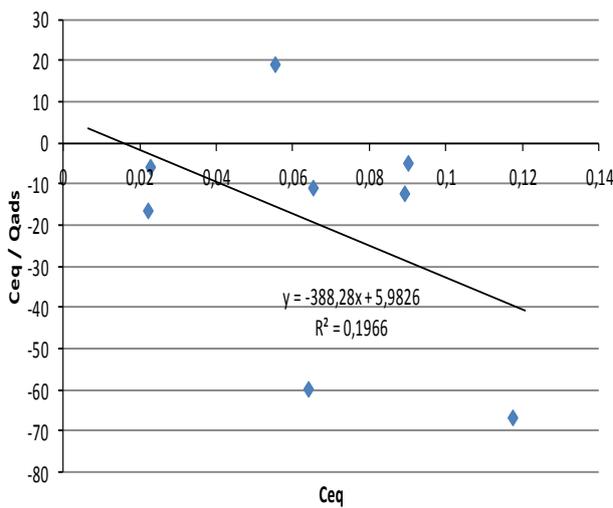
b) Aplicação da equação de Freundlich C EMB27 (Diuron).



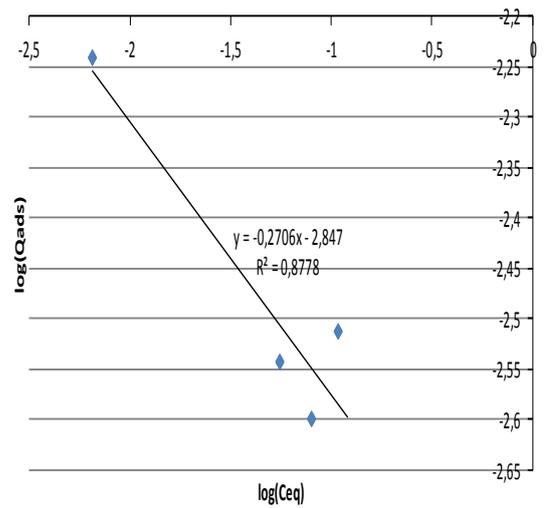
a) Aplicação da equação de Langmuir a C EMB33 (Diuron).



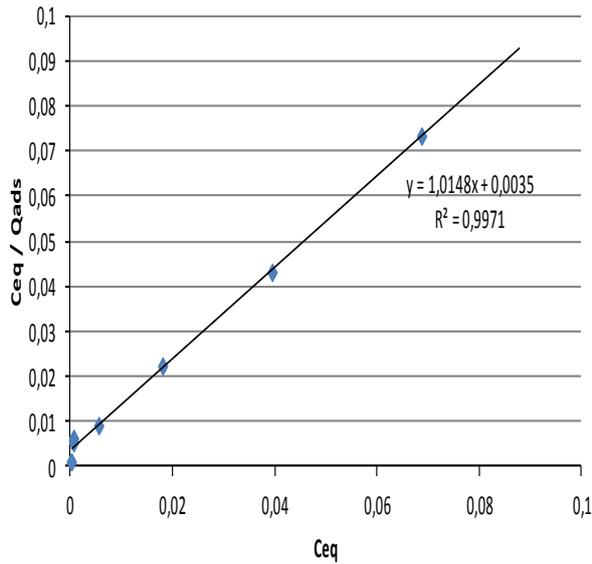
b) Aplicação da equação de Freundlich a C EMB33 (Diuron).



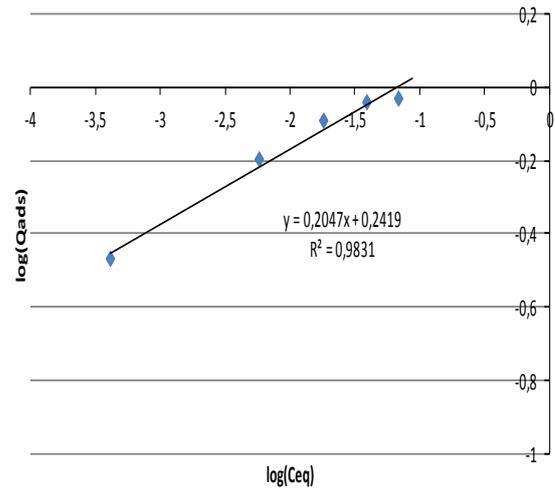
a) Aplicação da equação de Langmuir a S EMB C (Diuron).



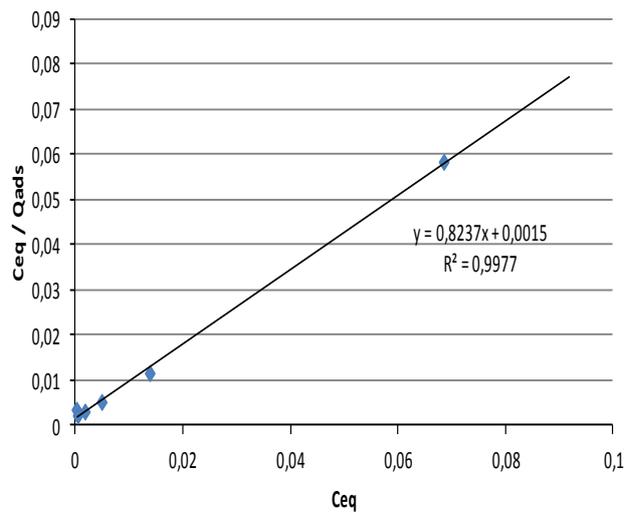
b) Aplicação da equação de Freundlich a S EMB C (Diuron).



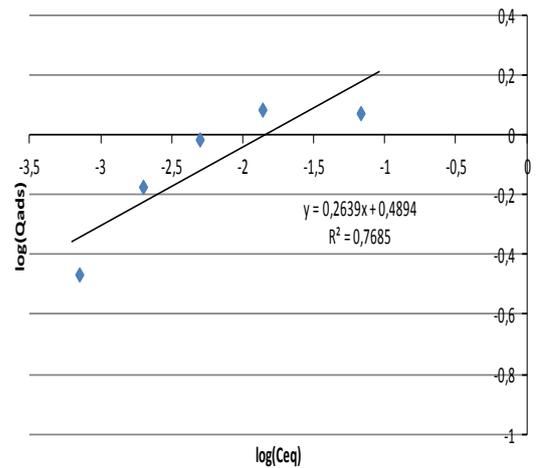
a) Aplicação da equação de Langmuir a S EMB29 (Diuron).



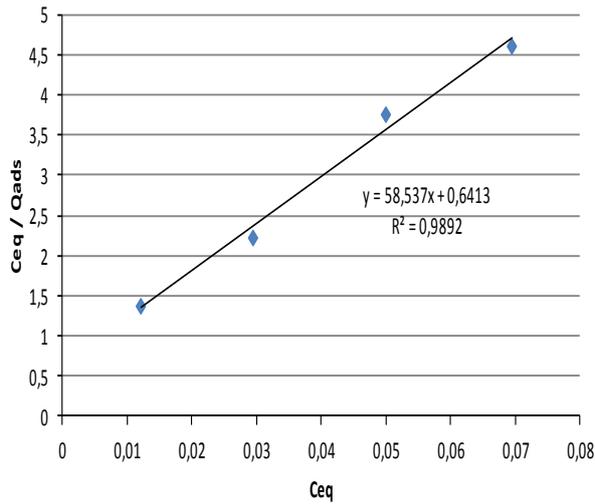
b) Aplicação da equação de Freundlich a S EMB29 (Diuron).



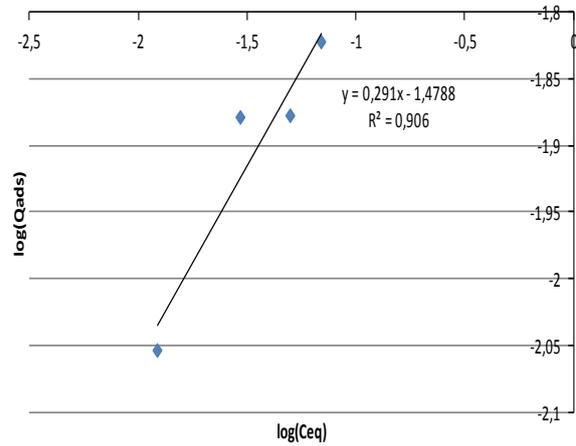
a) Aplicação da equação de Langmuir a S EMB62 (Diuron).



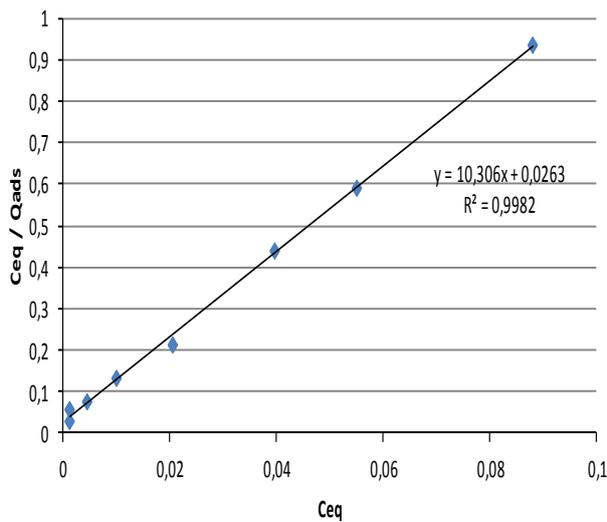
b) Aplicação da equação de Freundlich a S EMB62 (Diuron).



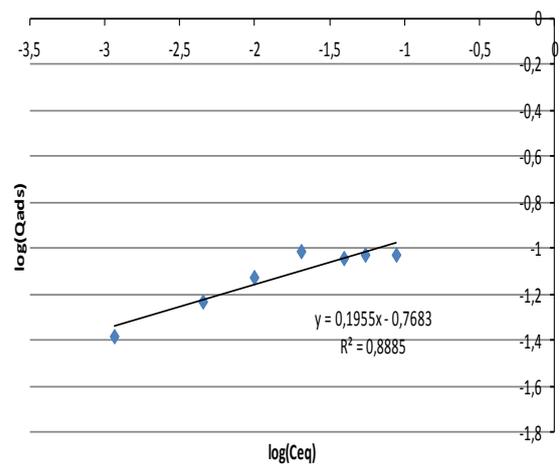
a) Aplicação da equação de Langmuir a M NJIL C (Diuron).



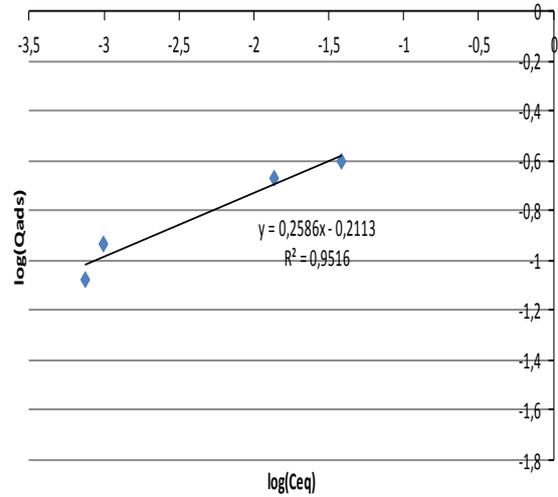
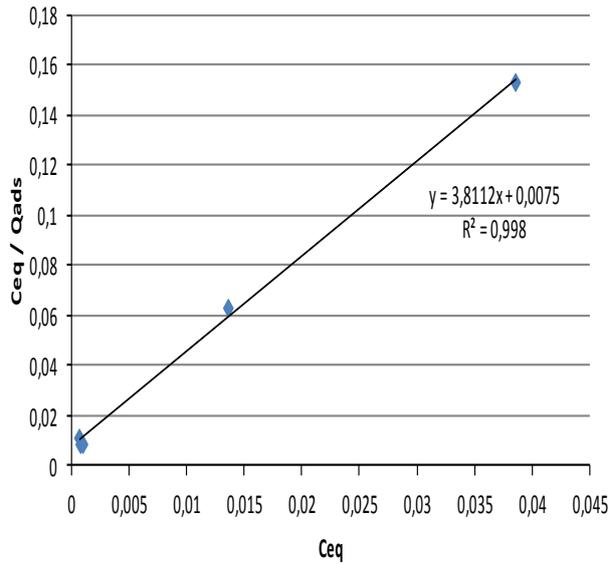
b) Aplicação da equação de Freundlich a M NJIL C (Diuron).



a) Aplicação da equação de Langmuir a M NJIL14 (Diuron).

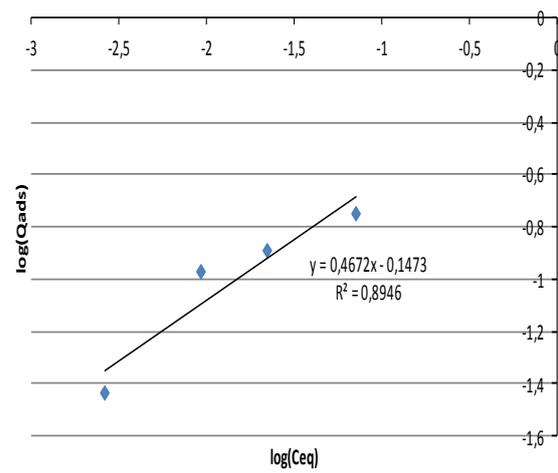
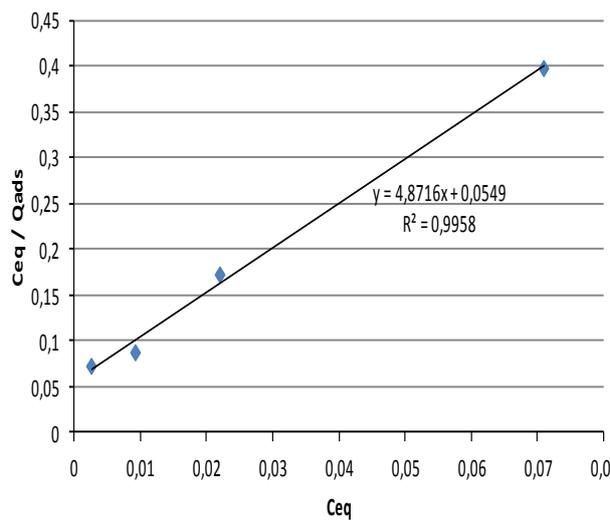


b) Aplicação da equação de Freundlich a M NJIL14 (Diuron).



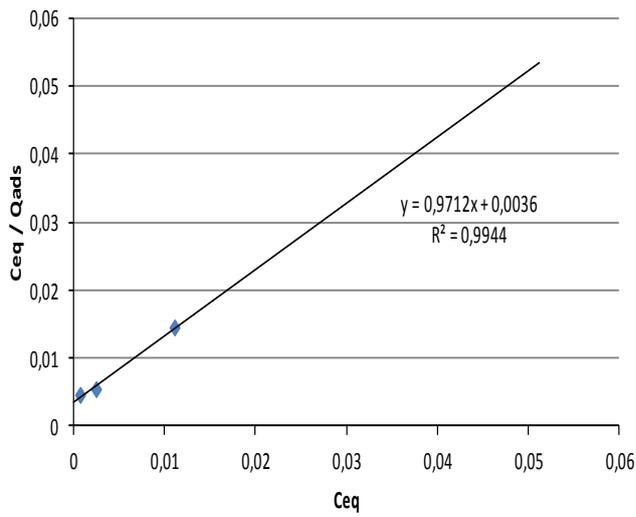
a) Aplicação da equação de Langmuir a M NJIL40 (Diuron).

b) Aplicação da equação de Freundlich a M NJIL40 (Diuron).

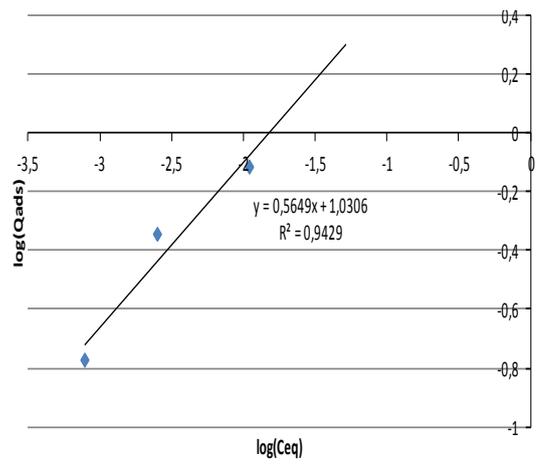


a) Aplicação da equação de Langmuir a M NUAT C (Diuron).

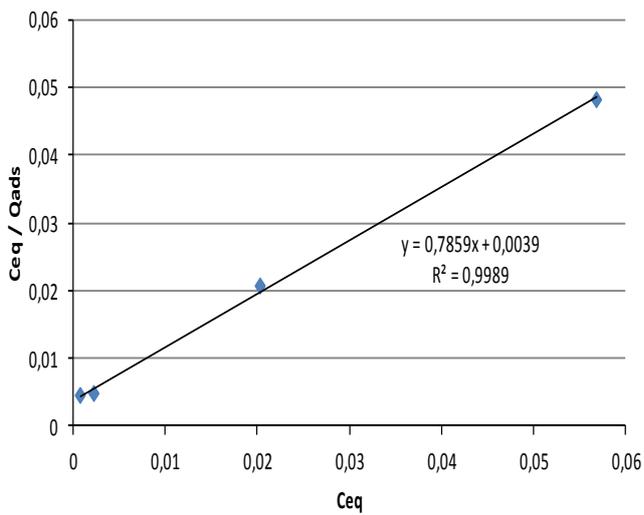
b) Aplicação da equação de Freundlich a M NUAT C (Diuron).



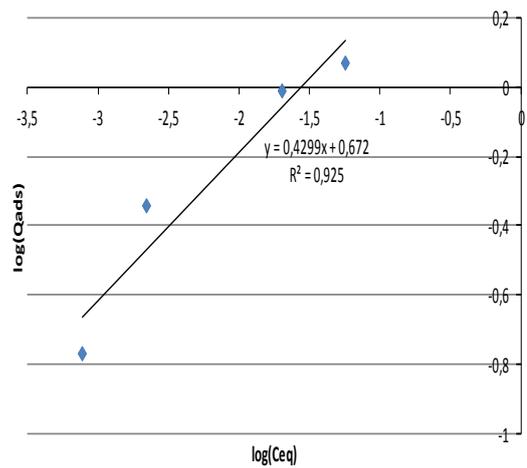
a) Aplicação da equação de Langmuir a M NUAT33 (Diuron).



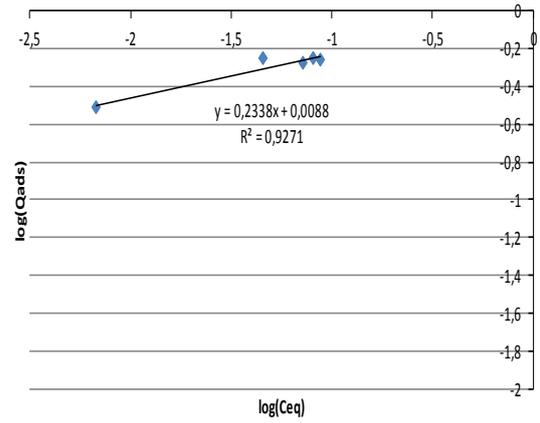
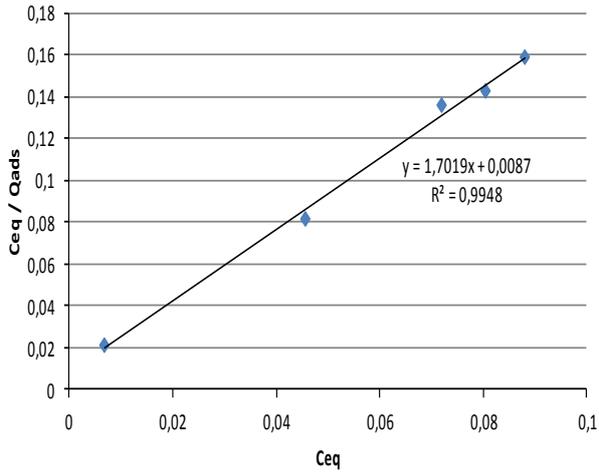
b) Aplicação da equação de Freundlich a M NUAT33 (Diuron).



a) Aplicação da equação de Langmuir a M NUAT59 (Diuron).

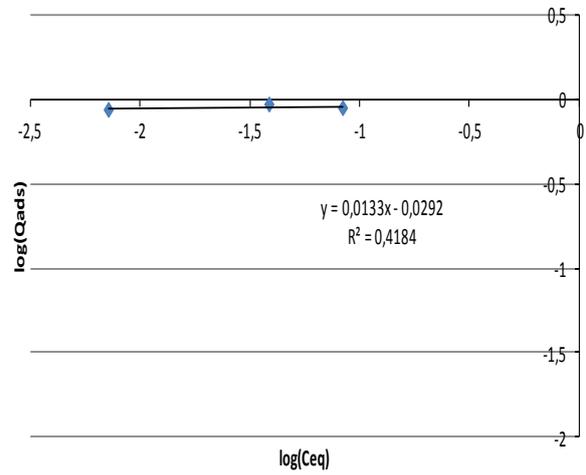
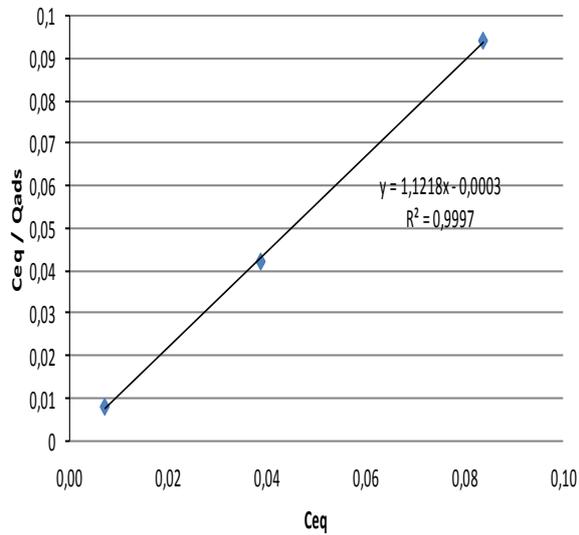


b) Aplicação da equação de Freundlich a M NUAT59 (Diuron).



a) Aplicação da equação de Langmuir a M HAMA57 (Diuron).

b) Aplicação da equação de Freundlich a M HAMA57 (Diuron).

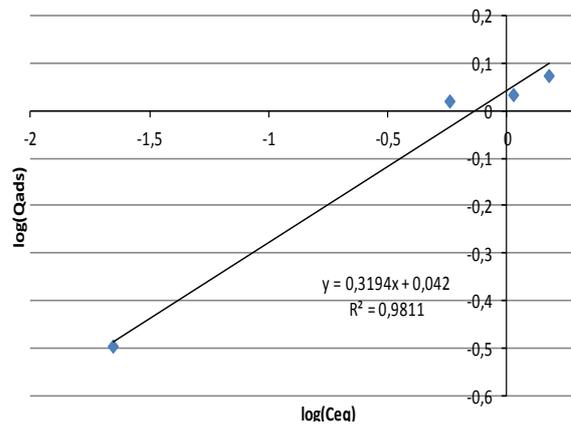
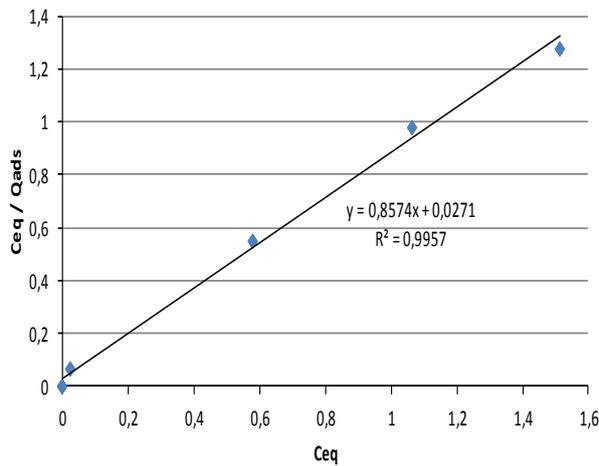


a) Aplicação da equação de Langmuir a M CAND47 (Diuron).

b) Aplicação da equação de Freundlich a M CAND47 (Diuron).

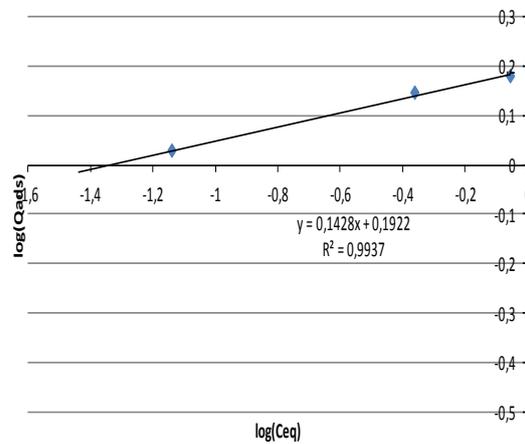
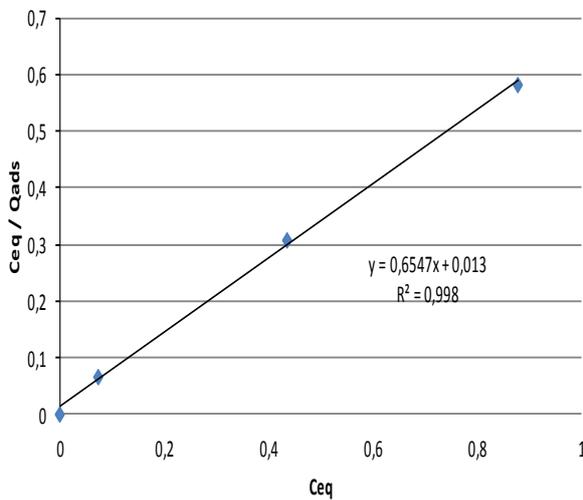
Anexo 23. Parámetros obtidos pela aplicação das equações de Langmuir e Freundlich (MCPA).

Figura A.23. 1. Parámetros obtidos pela aplicação das equações de Langmuir e Freundlich (MCPA).



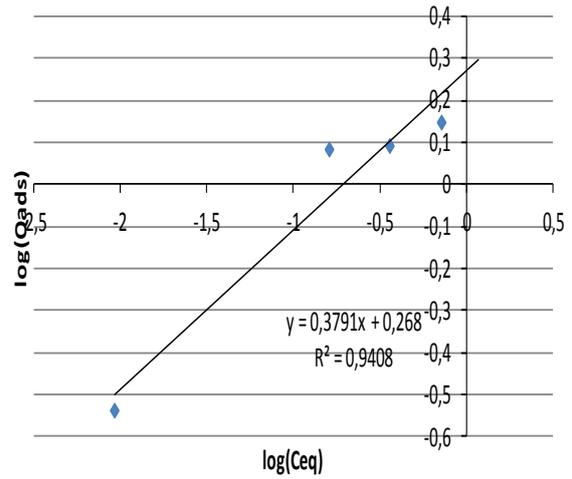
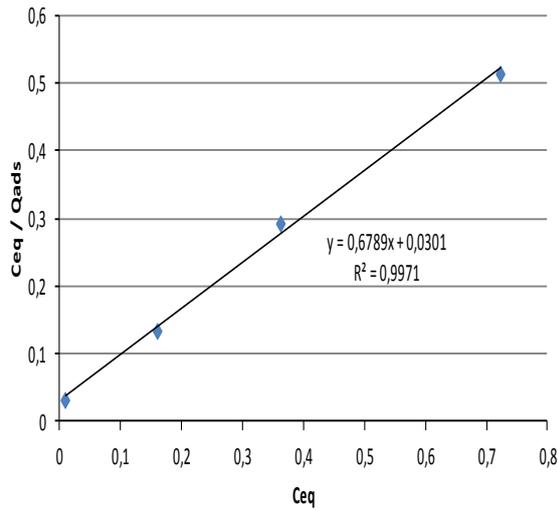
c) Aplicação da equação de Langmuir a M EMB42 (MCPA).

d) Aplicação da equação de Freundlich a M EMB42 (MCPA).



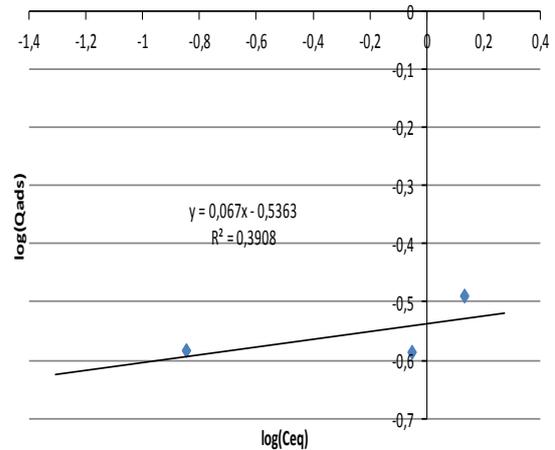
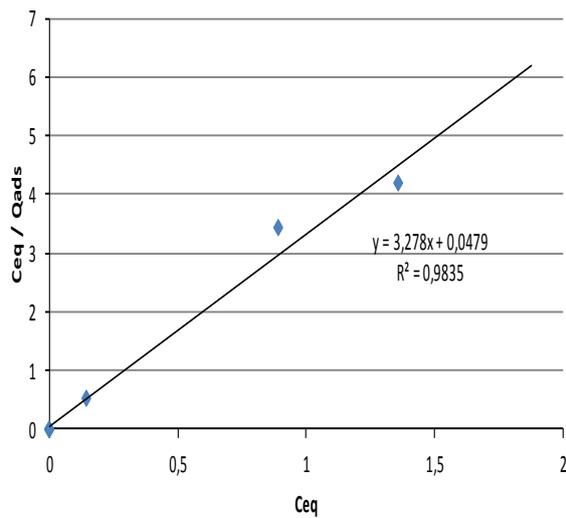
c) Aplicação da equação de Langmuir a C EMB33 (MCPA).

d) Aplicação da equação de Freundlich a C EMB33 (MCPA).



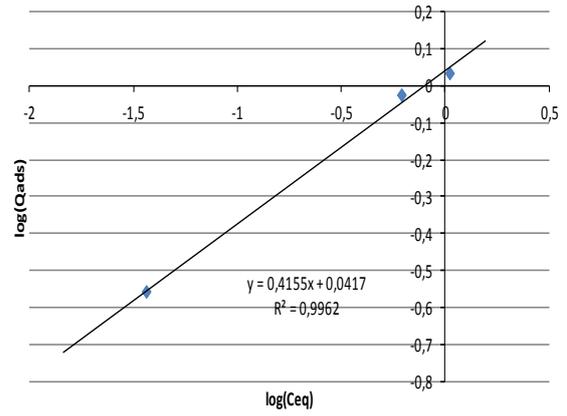
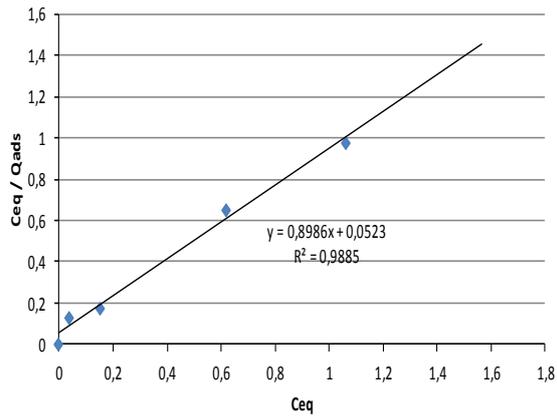
c) Aplicação da equação de Langmuir a S EMB29 (MCPA).

d) Aplicação da equação de Freundlich a S EMB29 (MCPA).



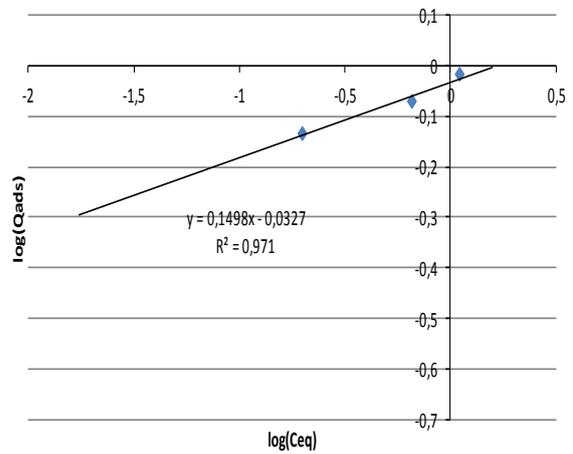
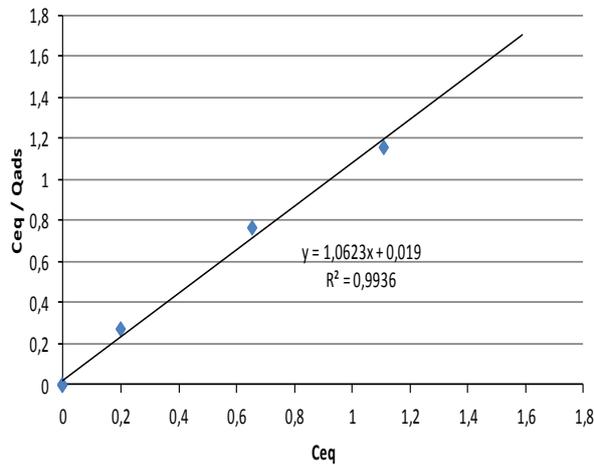
c) Aplicação da equação de Langmuir a M NJIL40 (MCPA).

d) Aplicação da equação de Freundlich a M NJIL40 (MCPA).



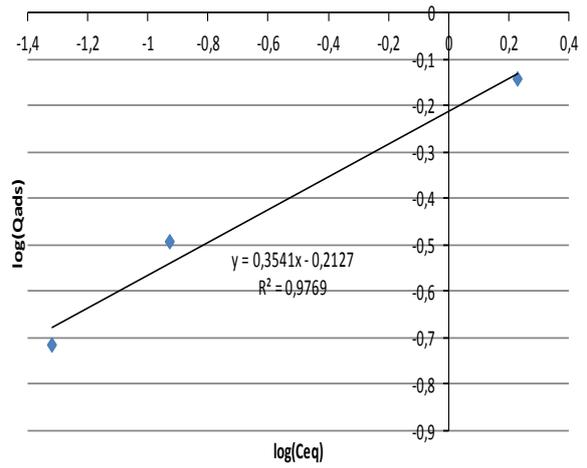
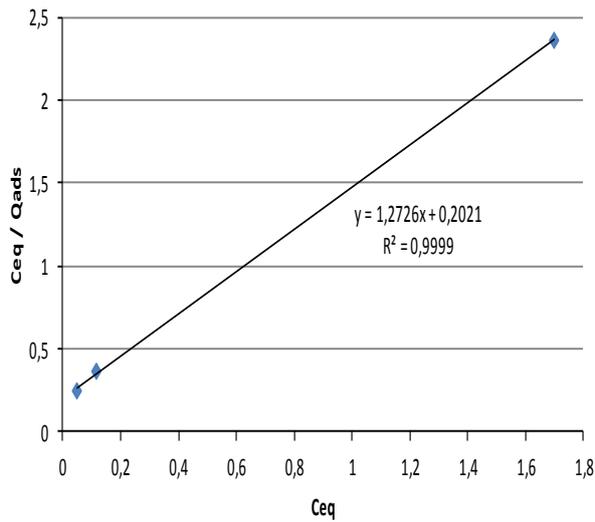
c) Aplicação da equação de Langmuir a M NUAT33 (MCPA).

d) Aplicação da equação de Freundlich a M NUAT33 (MCPA).



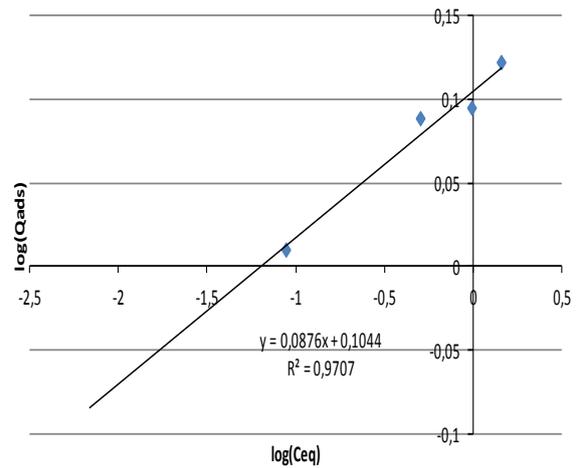
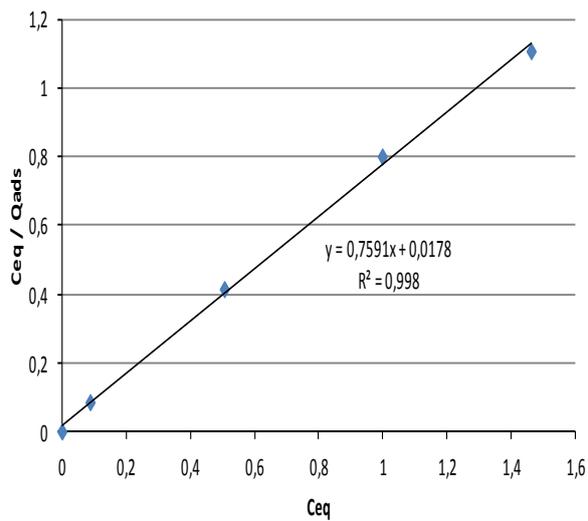
c) Aplicação da equação de Langmuir a M TCHIT55 (MCPA).

d) Aplicação da equação de Freundlich a M TCHIT55 (MCPA).



c) Aplicação da equação de Langmuir a M HAMA57 (MCPA).

d) Aplicação da equação de Freundlich a M HAMA57 (MCPA).

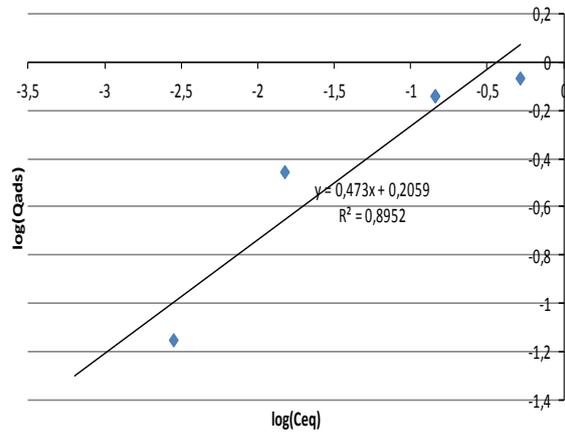
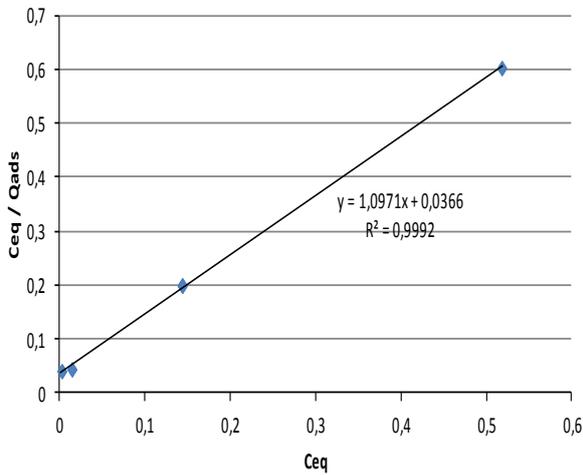


c) Aplicação da equação de Langmuir a M CAND47 (MCPA).

d) Aplicação da equação de Freundlich a M CAND47 (MCPA).

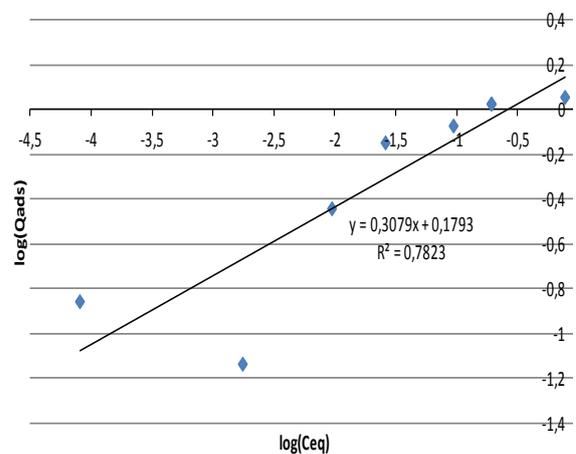
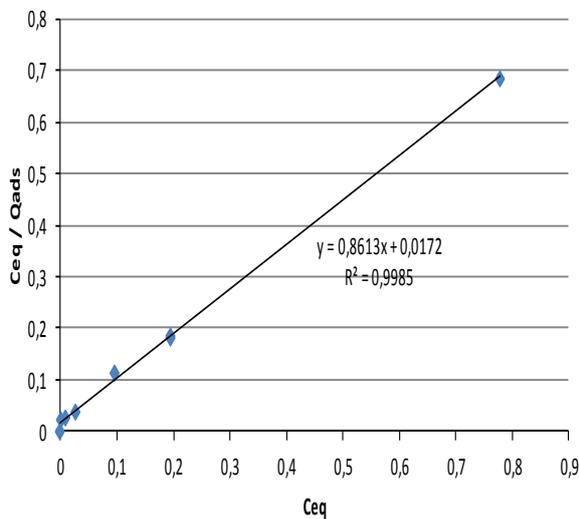
Anexo 24. Parâmetros obtidos pela aplicação das equações de Langmuir e Freundlich (Metomil).

Figura A.24. 1. Parâmetros obtidos pela aplicação das equações de Langmuir e Freundlich (Metomil).



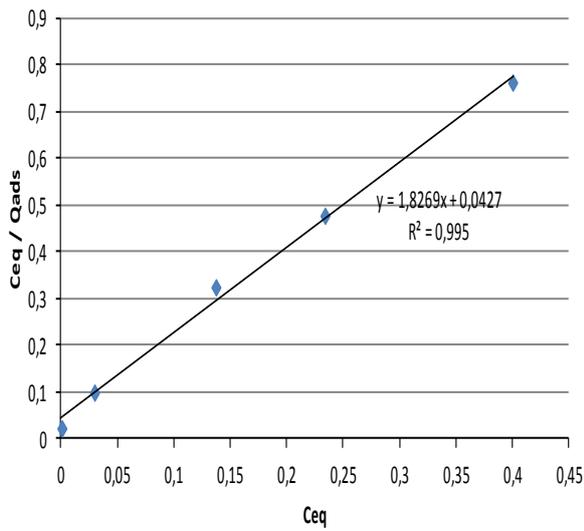
e) Aplicação da equação de Langmuir a M EMB42 (Metomil).

f) Aplicação da equação de Freundlich a M EMB42 (Metomil).

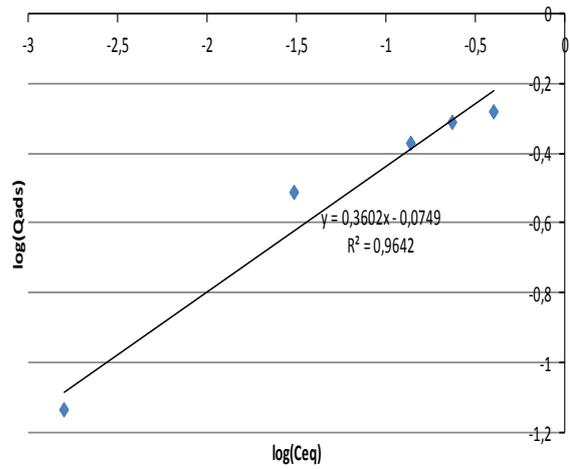


e) Aplicação da equação de Langmuir a S EMB29 (Metomil).

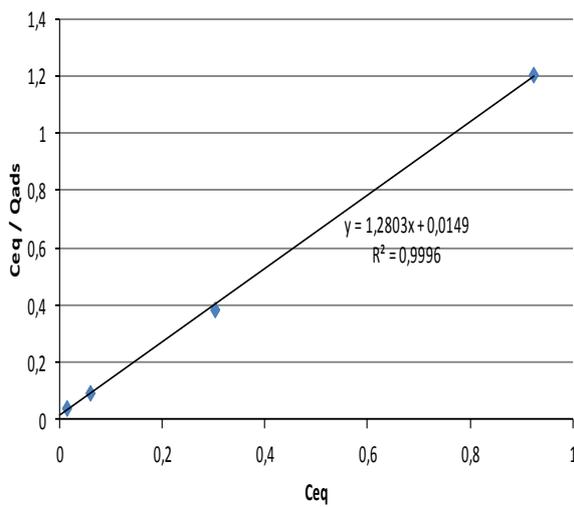
f) Aplicação da equação de Freundlich a S EMB29 (Metomil).



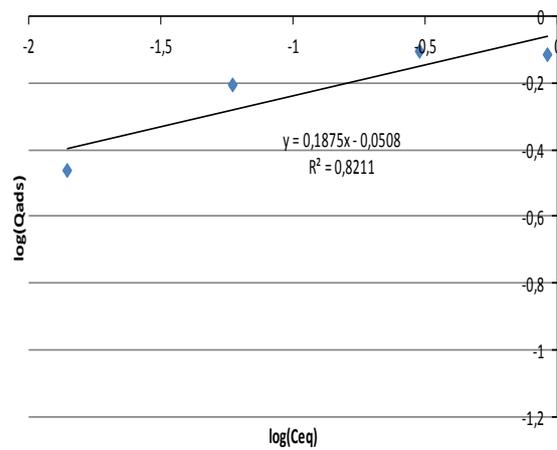
e) Aplicação da equação de Langmuir a M NJIL40 (Metomil).



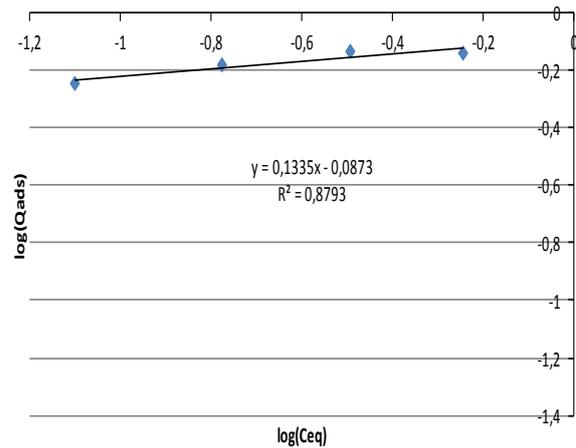
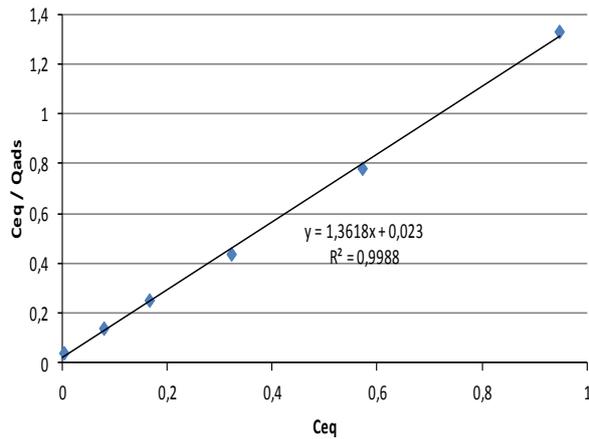
f) Aplicação da equação de Freundlich a M NJIL40 (Metomil).



e) Aplicação da equação de Langmuir a M NUAT33 (Metomil).



f) Aplicação da equação de Freundlich a M NUAT33 (Metomil).

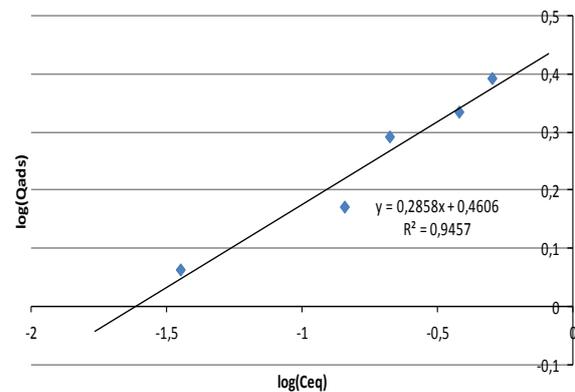
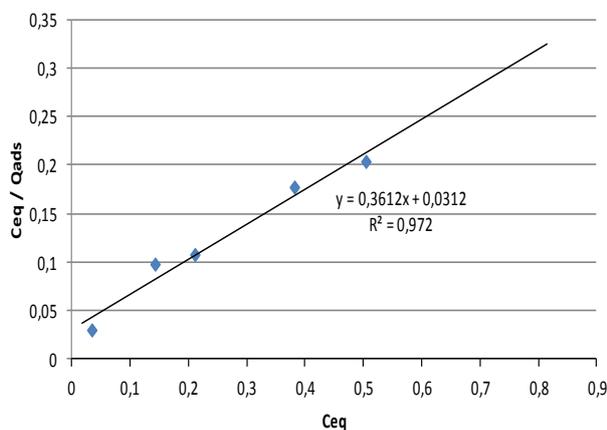


e) Aplicação da equação de Langmuir a M HAMA57 (Metomil).

f) Aplicação da equação de Freundlich a M HAMA57 (Metomil).

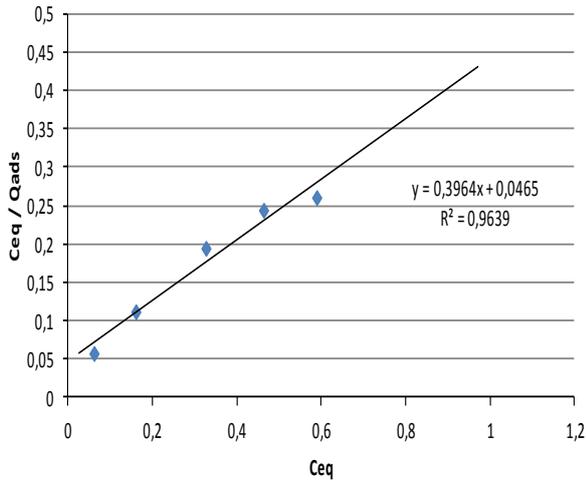
Anexo 25. Parâmetros obtidos pela aplicação das equações de Langmuir e Freundlich (MCPA) H_3PO_4 .

Figura A.25. 1. Parâmetros obtidos pela aplicação das equações de Langmuir e Freundlich (MCPA) H_3PO_4 .

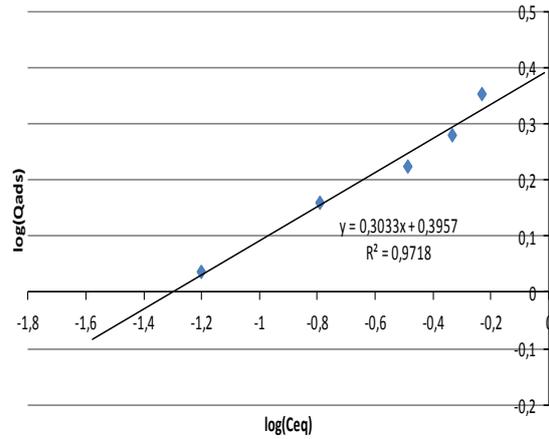


g) Aplicação da equação de Freundlich a M EMB H_3PO_4 (MCPA).

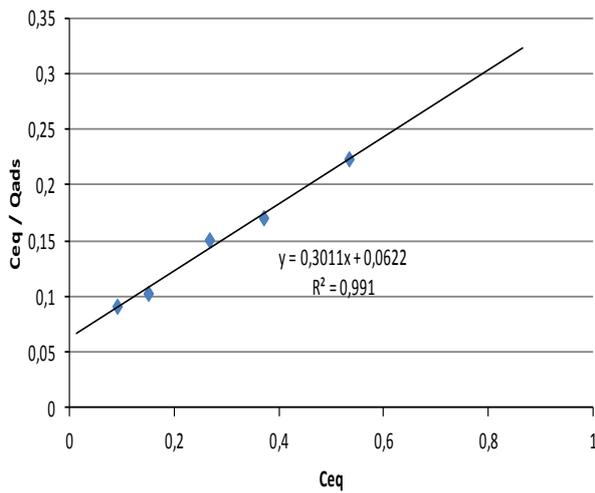
h) Aplicação da equação de Freundlich a M EMB H_3PO_4 (MCPA).



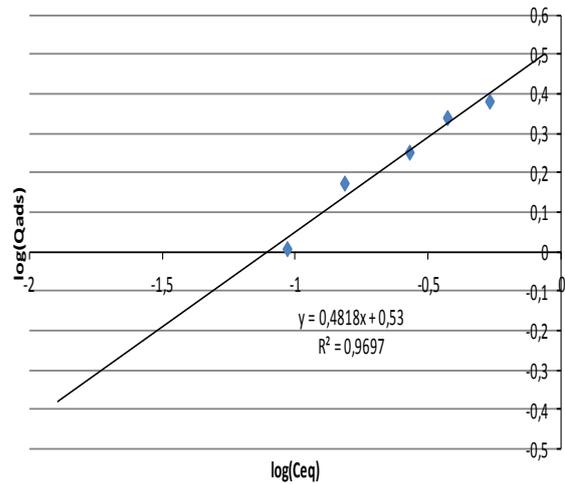
g) Aplicação da equação de Langmuir a S EMB H₃PO₄ (MCPA).



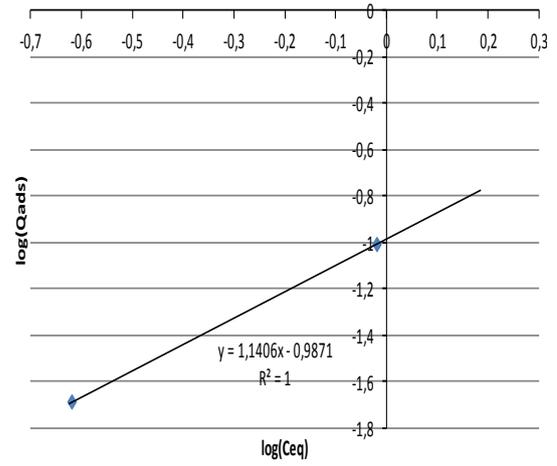
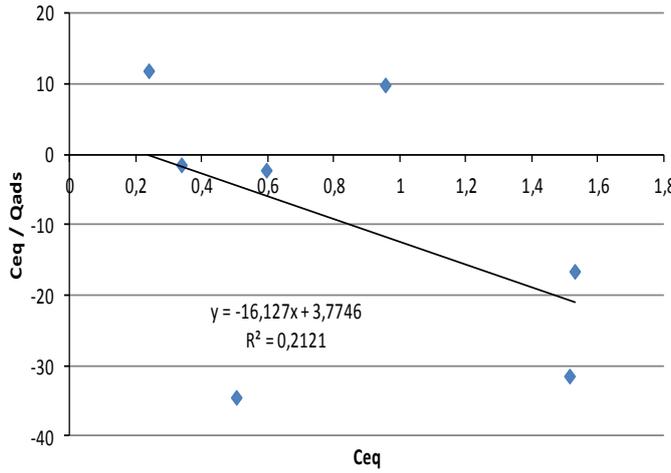
h) Aplicação da equação de Freundlich a S EMB H₃PO₄ (MCPA).



g) Aplicação da equação de Langmuir a M NUAT H₃PO₄ (MCPA).

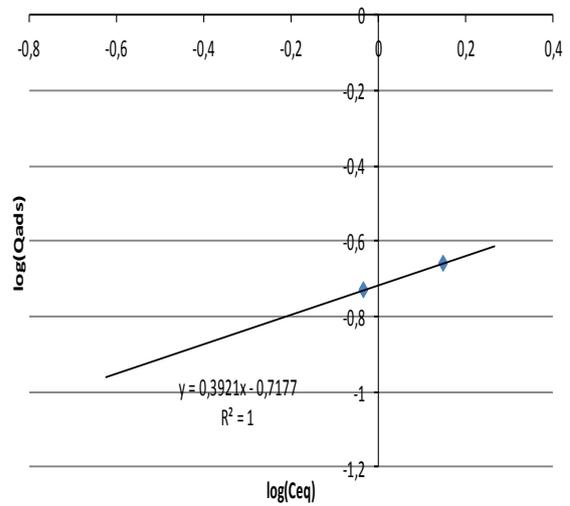
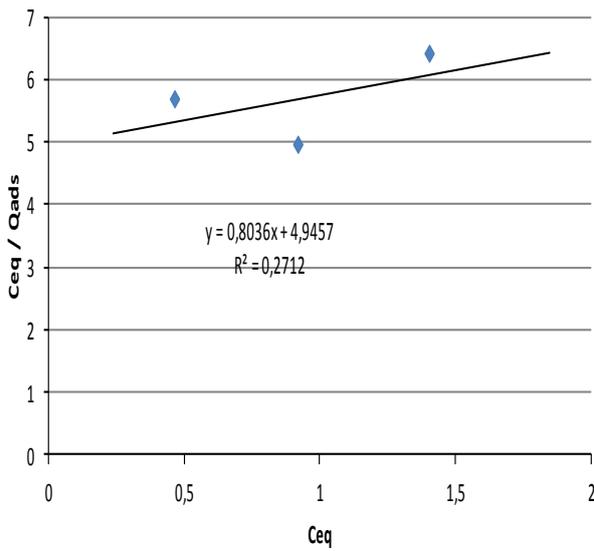


h). Aplicação da equação de Freundlich a M NUAT H₃PO₄ (MCPA).



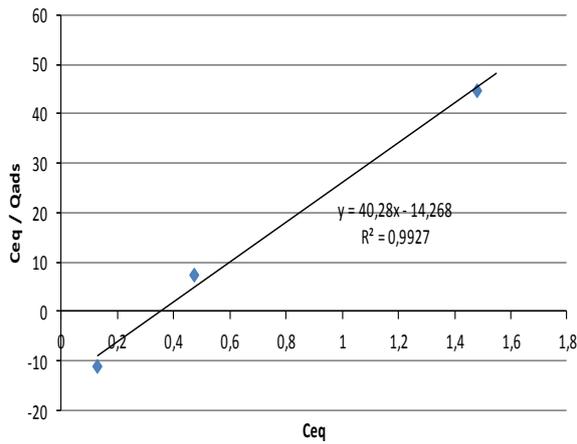
g) Aplicação da equação de Langmuir a M EMB KOH (MCPA).

h). Aplicação da equação de Freundlich a M EMB KOH(MCPA).

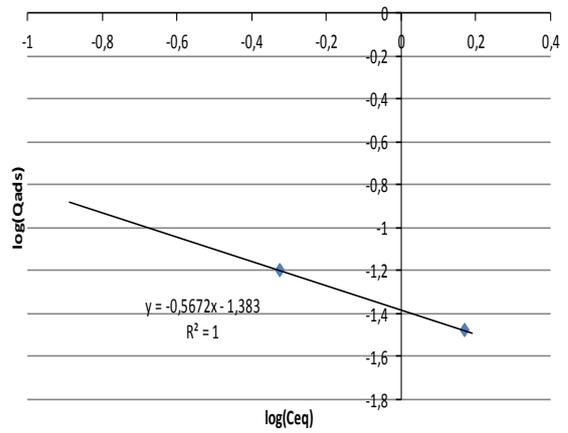


g). Aplicação da equação de Langmuir a S EMB KOH (MCPA).

h) Aplicação da equação de Freundlich a S EMB KOH (MCPA).



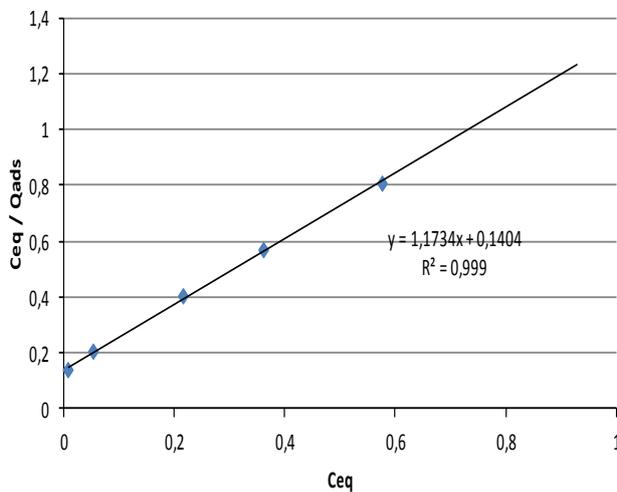
g). Aplicação da equação de Langmuir a M NUAT KOH (MCPA).



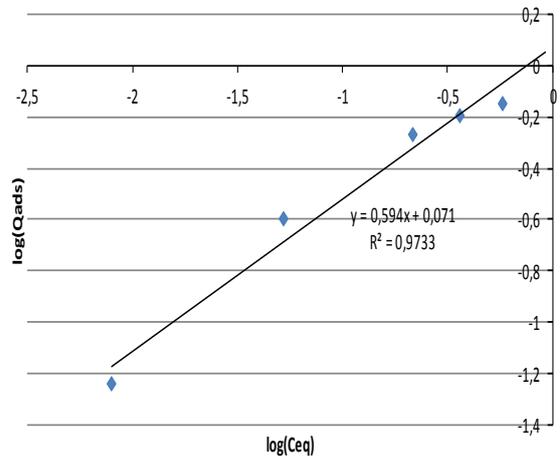
h) Aplicação da equação de Freundlich a M NUAT KOH (MCPA).

Anexo 26. Parâmetros obtidos pela aplicação das equações de Langmuir e Freundlich(Metomil) H₃PO₄ e KOH.

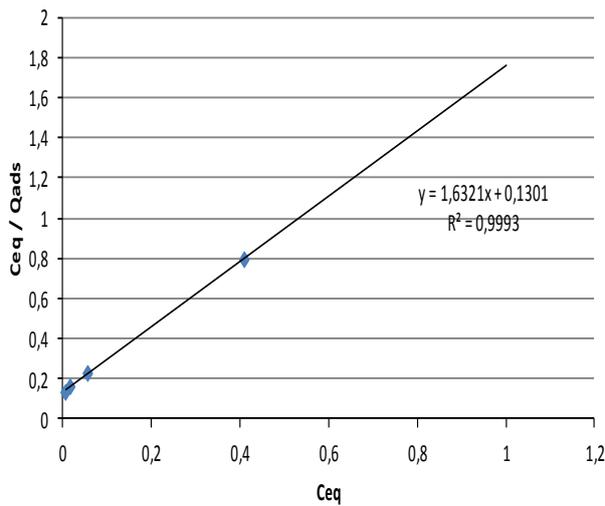
Figura A.26. 1. Parâmetros obtidos pela aplicação das equações de Langmuir e Freundlich (Metomil) H₃PO₄ e KOH.



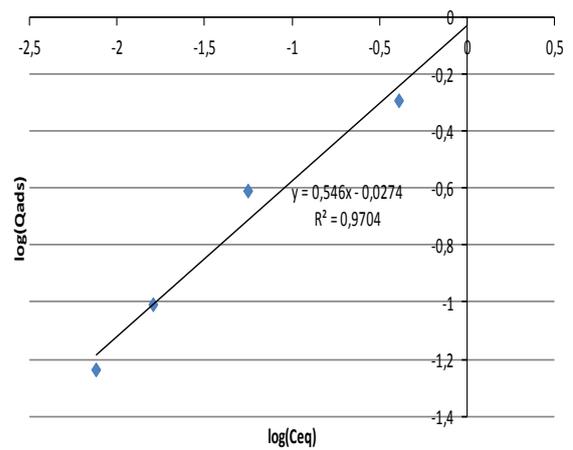
i) Aplicação da equação de Langmuir a M EMB H₃PO₄ (Metomil).



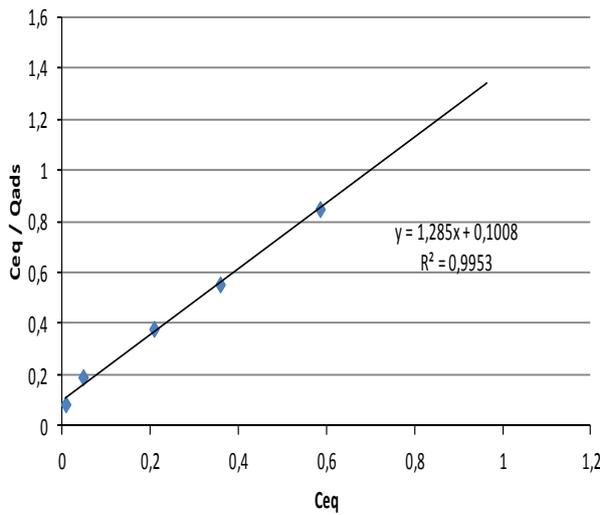
j) Aplicação da equação de Freundlich a M EMB H₃PO₄ (Metomil).



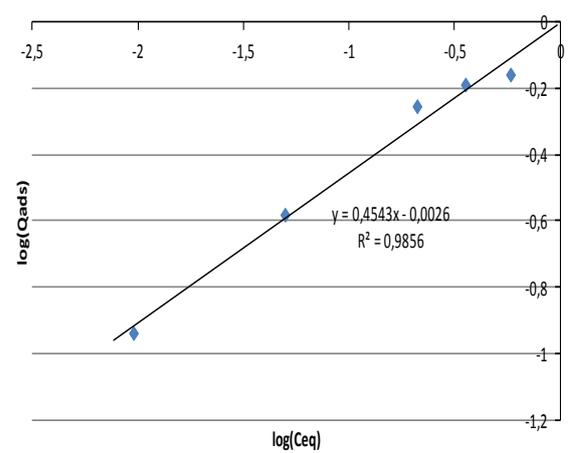
i) Aplicação da equação de Langmuir a S EMB H₃PO₄ (Metomil).



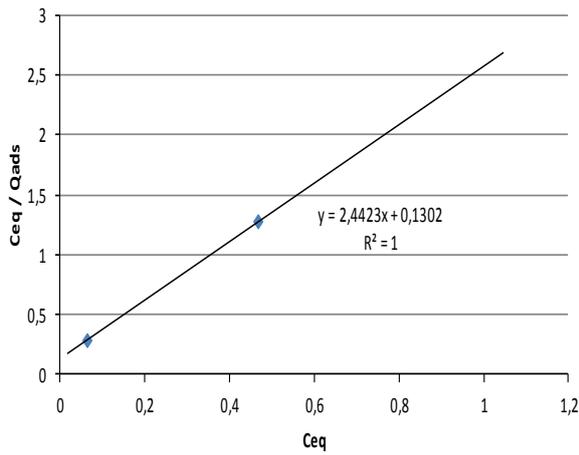
j) Aplicação da equação de Freundlich a S EMB H₃PO₄ (Metomil).



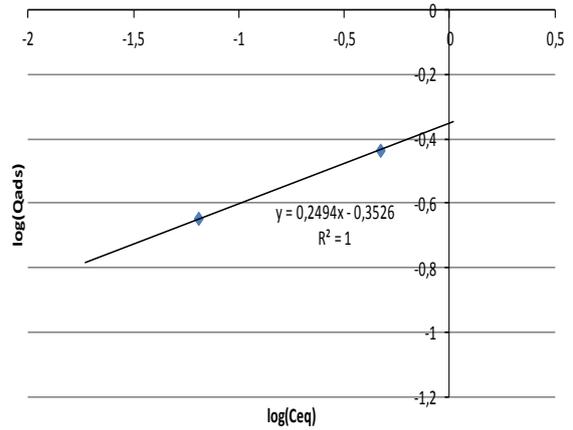
i) Aplicação da equação de Langmuir a M NUAT H₃PO₄ (Metomil).



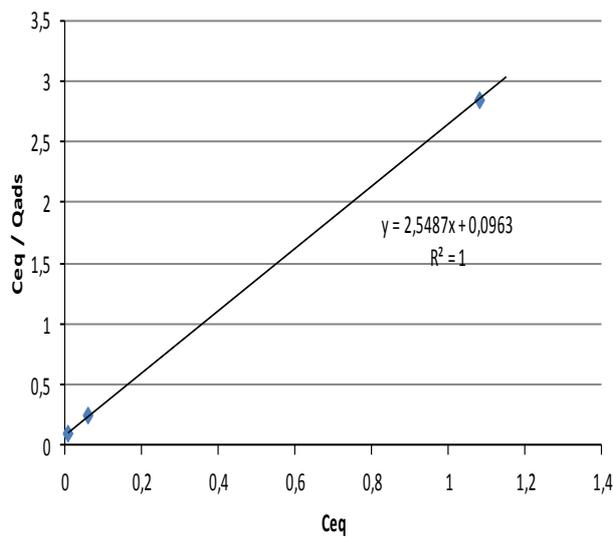
j) Aplicação da equação de Freundlich a M NUAT H₃PO₄ (Metomil).



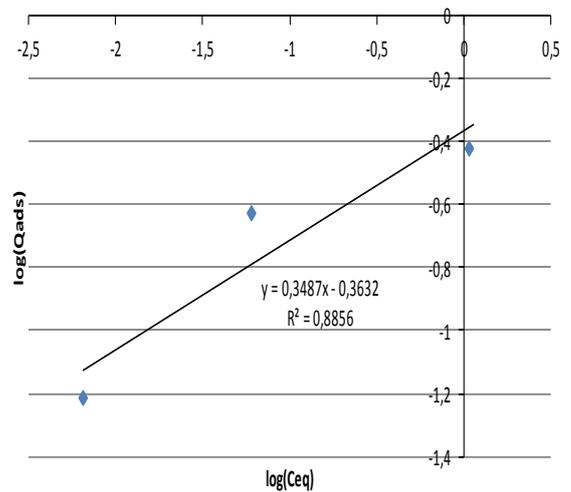
i) Aplicação da equação de Langmuir a M EMB KOH (Metomil).



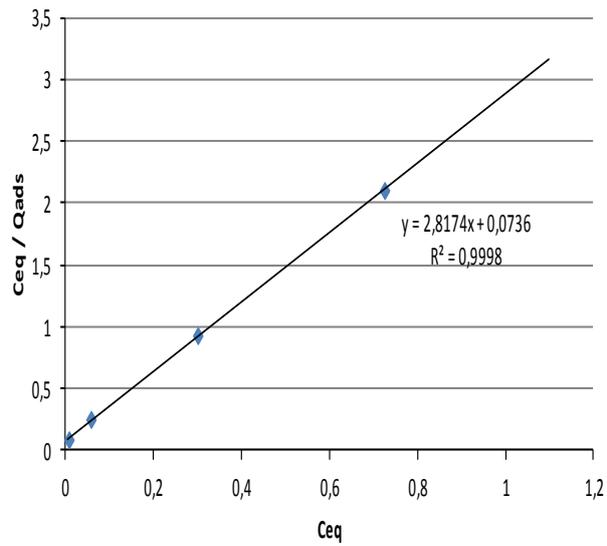
j) Aplicação da equação de Freundlich a M EMB KOH (Metomil).



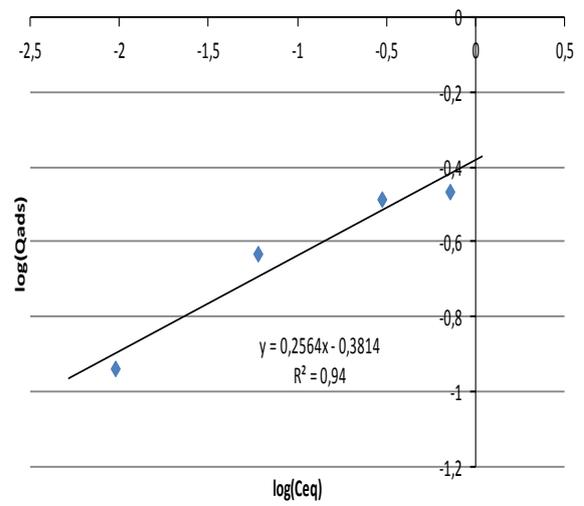
i) Aplicação da equação de Langmuir a S EMB KOH (Metomil).



j).Aplicação da equação de Freundlich a S EMB KOH (Metomil).



i) Aplicação da equação de Langmuir a M NUAT KOH (Metomil).



j) Aplicação da equação de Freundlich a M NUAT KOH (Metomil).



UNIVERSIDADE DE ÉVORA
INSTITUTO DE INVESTIGAÇÃO
E FORMAÇÃO AVANÇADA

Contactos:

Universidade de Évora
Instituto de Investigação e Formação Avançada - IIFA
Palácio do Vimioso | Largo Marquês de Marialva, Apart. 94
7002-554 Évora | Portugal
Tel: (+351) 266 706 581
Fax: (+351) 266 744 677
email: iifa@uevora.pt