



Preparação de materiais de carbono a partir de resíduos para a remoção de poluentes emergentes

DAVID JOSÉ GODINHO PINHO OLIVEIRA MARQUES

julho de 2019

Preparação de materiais de carbono a partir de resíduos para a remoção de poluentes emergentes

David José Godinho Pinho Oliveira Marques

Dissertação submetida como requisito parcial para a obtenção do grau de
Mestre em Engenharia Química, ramo opcional Qualidade

CIETI – Centro de Inovação em Engenharia e Tecnologia Industrial

Dra. Paula Cristina Silva

Dra. Maria Madalena Freitas

julho de 2019

Agradecimentos

É com muita satisfação que reconheço aqui todos os que me ajudaram, de uma forma ou de outra, durante o meu percurso académico.

Primeiramente gostaria de agradecer às minhas orientadoras, Dra. Paula Cristina e Dra. Madalena Freitas, por terem sido incansáveis na elaboração deste projeto, pelo facto de me transmitirem uma vasta gama de conhecimentos que me permitiram chegar a este ponto e pela dedicação e atenção que tiveram para com este trabalho.

Gostaria de agradecer ao CIETI por me ter acolhido durante este último semestre. Quero dar os maiores agradecimentos aos meus colegas de trabalho do CIETI que me acompanharam desde que entrei para este grupo de investigação, à cerca de um ano e meio, por me terem ensinado, explicado e acima de tudo por fazerem de mim um melhor profissional.

Em especial à minha família por me ter sempre suportado nas minhas decisões, por estarem lá para o que precisasse e por me tornarem na pessoa que sou hoje. Foi com os meus pais e com o meu irmão que aprendi valiosas lições que levo comigo para o resto da minha vida. E por fim por me terem ensinado a fazer sempre o melhor para todos e me transmitirem os seus conhecimentos.

Aos meus amigos quero agradecer por estarem sempre presentes nas boas e nas más circunstâncias, por termos partilhado muitos momentos e acima de tudo por demonstrarem a sua amizade. Também lhes queria agradecer por ajudarem a descontrair nos momentos mais exaustivos.

Resumo

Resíduos industriais são despejados em aterro, existindo a possibilidade de contaminação de solos e águas subterrâneas. Este é o caso de resíduos da indústria do couro. Os resíduos de origem lenhosa têm como destino a produção de energia elétrica por combustão. Assim, este trabalho teve como objetivo a valorização de resíduos provenientes da produção de couro e de resíduos lenhosos, para a produção de carvões ativados. Os carvões ativados produzidos foram aplicados na remoção de um antibiótico por adsorção em fase líquida.

Neste trabalho foram estudados a estilha de eucalipto, o caroço de azeitona e o resíduo *wet white* proveniente da indústria do couro como materiais precursores de carvão ativado. Os precursores foram caracterizados quanto aos teores de humidade, cinzas, voláteis e carbono fixo. A estilha de eucalipto foi pirolisada a 600°C e ativada por ativação física com dióxido de carbono a 900°C. O resíduo de *wet white* foi pirolisado a 800°C, sendo que o carbonizado obtido foi impregnado com hidróxido de potássio na razão mássica de 1:1 e ativado quimicamente a 900°C. O caroço de azeitona foi ativado do mesmo modo que o resíduo de *wet white*, no entanto, a impregnação foi efetuada com o precursor original. Os carvões foram caracterizados texturalmente. O melhor carvão foi obtido a partir do resíduo de *wet white* tendo uma área superficial específica de 1756 m²/g. Analisou-se a química superficial dos carvões por espectroscopia de infravermelho e pelo método de Boehm. Também foi analisada a composição elementar de uma forma qualitativa por fluorescência de raios-X.

Após caracterização, escolheu-se o carvão ativado com a maior área superficial específica (produzido a partir de resíduos de *wet white*) para testar a adsorção de ciprofloxacina a pH ácido e neutro. Utilizou-se também um carvão comercial (Norit ROW 0,8) para comparar o desempenho com o do carvão ativado preparado. Ajustaram-se os modelos de Langmuir e de Freundlich às isotérmicas de equilíbrio experimentais e observou-se que o melhor ajuste foi obtido com o modelo de Langmuir. Por este modelo calculou-se a capacidade de adsorção de ciprofloxacina, tendo-se verificado que esta varia com o pH. A maior capacidade de adsorção (373,7 mg/g) foi obtida com o carvão preparado a partir do resíduo de *wet white* a pH 3.

A partir dos materiais testados e dependendo do método de preparação produziram-se carvões ativados com áreas superficiais entre 720 e 1760 m²/g. Os carvões produzidos podem ser utilizados como adsorventes na remoção de poluentes em fase líquida.

Palavras-chave: resíduo de *wet white*, caroço de azeitona, estilha de eucalipto, carvão ativado, adsorção, ciprofloxacina.

Abstract

Wastes from various industries are dumped in landfills, with the possibility of contamination of soils and groundwater. This is the case of residues from the leather industry. Residues of wood origin are destined to the production of electric energy by combustion. Thus, this work had the objective of valorising residues from leather production and wood residues, to produce activated carbons. The activated carbons produced were applied in the removal of an antibiotic by liquid phase adsorption.

In this work, eucalyptus chips, olive stones and wet white residue from the leather industry were studied as precursor materials for activated carbon. The precursors were characterized for moisture, ash, volatile and fixed carbon contents. The eucalyptus chips were pyrolyzed at 600°C and activated by physical activation with carbon dioxide at 900°C. The wet white residues were pyrolyzed at 800°C, and resulting char was impregnated with potassium hydroxide at 1:1 mass ratio and chemically activated at 900°C. The olive stones were activated in the same manner as the wet white residue; however, impregnation was performed with the original material. The carbons were characterized texturally. The best activated carbon was obtained from wet white residues and has a specific surface area of 1756 m²/g. Activated carbons surface chemistry was analysed by infrared spectroscopy and by Boehm's method. The elemental composition was also analysed qualitatively using X-ray fluorescence.

After characterization, the activated carbon with the largest surface area (produced from wet white residues) was chosen to test the adsorption of ciprofloxacin at acid and neutral pH. A commercial activated carbon (Norit ROW 0,8) was also used to compare the performance with that of the prepared activated carbon. The Langmuir and Freundlich models were fitted to the experimental equilibrium isotherms and it was observed that the best fit was obtained with the Langmuir model. By this model the adsorption capacity of ciprofloxacin of the activated carbons was calculated, and it was found that the adsorption capacities varies with pH. The highest capacity (373,7 mg/g) was obtained with the activated carbon prepared from wet white residues at pH 3.

Activated carbons with surface areas between 720 and 1760 m²/g were produced from the tested materials and depending on the preparation method. The produced activated carbons can be used as adsorbents in the removal of pollutants in liquid phase.

Keywords: wet white residues, olive stones, eucalyptus chips, activated carbon, adsorption, ciprofloxacin.

Índice

1.	Enquadramento/Introdução	1
1.1.	Introdução	1
1.2.	Pirólise	2
1.3.	Carvões Ativados	2
1.4.	Adsorção	3
1.5.	Remoção de poluentes emergentes	6
1.6.	Objetivo.....	6
2.	Estado da Arte	7
2.1.	Produção de Carvões ativados a partir de resíduos.....	7
2.2.	Adsorção de poluentes emergentes	8
3.	Materiais e Métodos	11
3.1.	Humidade e teor em cinzas	11
3.2.	Análise imediata por termogravimetria	11
3.3.	Preparação do carvão ativado	12
3.4.	Caracterização textural.....	13
3.4.1.	Número de iodo	13
3.4.2.	Adsorção de Nitrogénio a 77 K.....	14
3.5.	Caracterização da química superficial	15
3.5.1.	Método de Boehm	15
3.5.2.	Espetroscopia de infravermelho	16
3.6.	Análise por fluorescência de raios-X.....	17
3.7.	Adsorção de ciprofloxacina	18
4.	Resultados e Discussão	19
4.1.	Caracterização dos precursores.....	19
4.2.	Caracterização dos carbonizados e dos carvões ativados	23

4.2.1. Rendimento em carbonizado	23
4.2.2. Ativação física	24
4.2.3. Ativação química	24
4.3. Caracterização textural dos carbonizados e dos carvões ativados	26
4.4. Química superficial	31
4.5. Análise elementar qualitativa.....	34
4.6. Adsorção de ciprofloxacina	44
5. Conclusões e Sugestões para Trabalho Futuro.....	51
6. Bibliografia.....	55
Anexo A – Número de Iodo	59
Anexo B – Rendimento em carbonizado e em carvão ativado	63
Massa de carbonizado (g)	64
Anexo C – Determinação do volume de microporos e da área superficial externa pelo método t.....	67
Anexo D – Isotérmicas de adsorção de ciprofloxacina	71

Índice de Figuras

Figura 3.1 – Representação esquemática dos grupos funcionais existentes na superfície de um carvão ativado (adaptado de [34]).	15
Figura 4.1 – Representação da massa (linha contínua) e da temperatura (linha a tracejado) em função do tempo de análise para a estilha de eucalipto.	20
Figura 4.2 – Representação da massa (linha contínua) e da temperatura (linha a tracejado) em função do tempo de análise para o <i>wet white</i> .	20
Figura 4.3 – Representação da massa (linha contínua) e da temperatura (linha a tracejado) em função do tempo de análise para o caroço de azeitona.	21
Figura 4.4 – Rendimento em carbonizado de estilha de eucalipto (base seca) em função da temperatura de carbonização.	23
Figura 4.5 – Isotérmicas de adsorção/dessorção de nitrogénio para os diferentes materiais obtidos.	26
Figura 4.6 – Representação gráfica do espectro obtido para o carbonizado de <i>wet white</i> .	32
Figura 4.7 – Comparação entre os espectros de <i>wet white</i> carbonizado (a laranja) e do seu carvão ativado (a azul).	33
Figura 4.8 – Representação gráfica do espectro obtido para o carvão comercial Norit.	33
Figura 4.9 – Espectros de fluorescência das amostras de estilha de eucalipto (azul), do seu carbonizado (vermelho) e do carvão ativado (verde) pelo perfil PW1.	35
Figura 4.10 – Espectros de fluorescência das amostras de estilha de eucalipto (azul), do seu carbonizado (vermelho) e do carvão ativado (verde) pelo perfil PW3.	36
Figura 4.11 – Espectros de fluorescência das amostras de <i>wet white</i> (azul), do seu carbonizado (vermelho) e do carvão ativado (verde) pelo perfil PW1.	37
Figura 4.12 – Espectros de fluorescência das amostras de <i>wet white</i> (azul), do seu carbonizado (vermelho) e do carvão ativado (verde) pelo perfil PW3.	38
Figura 4.13 – Espectros de fluorescência das amostras de caroço de azeitona (azul), do seu carvão ativado (vermelho) pelo perfil PW1.	39
Figura 4.14 – Espectros de fluorescência das amostras de caroço de azeitona (azul), do seu carvão ativado (vermelho) pelo perfil PW3.	40
Figura 4.15 – Espectro de fluorescência da amostra de carvão comercial pelo perfil PW1.	41
Figura 4.16 – Espectro de fluorescência da amostra de carvão comercial pelo perfil PW3.	42

Figura 4.17 – Espectros de fluorescência das amostras de couro acabado (azul), do seu carbonizado (vermelho) pelo perfil PW3.	43
Figura 4.18 – Espectros de fluorescência das amostras de couro acabado (azul), do seu carbonizado (vermelho) pelo perfil PW1.	43
Figura 4.19 – Evolução da concentração de ciprofloxacina em função do tempo a pH ácido, para o carvão ativado comercial Norit ROW.	45
Figura 4.20 – Evolução da concentração de ciprofloxacina em função do tempo a pH neutro, para o carvão ativado comercial Norit ROW.	45
Figura 4.21 – Evolução da concentração de ciprofloxacina em função do tempo a pH ácido, para o carvão ativado produzido a partir de <i>wet white</i>	46
Figura 4.22 – Isotérmicas de adsorção com os dados experimentais obtidos para o carvão ativado <i>wet white</i> (•) e Norit (▲) a pH=3, e a aplicação dos modelos de Langmuir (à esquerda) e Freundlich (à direita).	47
Figura 4.23 – Isotérmicas de adsorção com os dados experimentais obtidos para o carvão ativado <i>wet white</i> (•) e Norit (▲) a pH=7, e a aplicação dos modelos de Langmuir (à esquerda) e Freundlich (à direita).	48
Figura C.1 – Representação do volume adsorvido em função de t para o carbonizado de estilha de eucalipto (600°C).	67
Figura C.2 – Representação do volume adsorvido em função de t para o carvão ativado de estilha de eucalipto.	67
Figura C.3 – Representação do volume adsorvido em função de t para o carvão ativado de <i>wet white</i>	68
Figura C.4 – Representação do volume adsorvido em função de t para o carvão ativado de caroço de azeitona.	68

Índice de Tabelas

Tabela 3.1 – Bandas de infravermelho características de grupos ou funcionalidades na superfície de carvões ativados (adaptado de [34])	17
Tabela 4.1 – Teor de humidade e de cinzas para as amostras de estilha de eucalipto, resíduos de <i>wet white</i> e caroço de azeitona.	19
Tabela 4.2 – Análise próxima de amostras de estilha de eucalipto, <i>wet white</i> e caroço de azeitona.....	21
Tabela 4.3 – Registo dos resultados das determinações do n° de iodo e da área superficial pelo método de BET	28
Tabela 4.4 – Registo dos valores de volume de microporos (V_{mic}), volume total de poros (V_p), área externa (S_t), área correspondente a microporos (S_{micro}) e do valor da área superficial específica (S_{BET}) dos materiais obtidos.	29
Tabela 4.5 – Registo das quantidades dos grupos funcionais presentes no carvão pelo método de Boehm em mmol/g _{carvão}	31
Tabela 4.6 – Parâmetros obtidos para os modelos de Langmuir e Freundlich aplicados às isotérmicas de adsorção a pH ácido.	48
Tabela 4.7 – Parâmetros obtidos para os modelos de Langmuir e Freundlich aplicados às isotérmicas de adsorção a pH neutro.	48
Tabela A.1 - Tabela para determinação do fator de correção em função da concentração residual do filtrado [29].	61
Tabela B.1 – Registo das massas inicial de estilha de eucalipto e final de carbonizado deste material, e do rendimento em base seca (humidade =32,31%).	63
Tabela B.2 – Registo das massas de carbonizado e de carvão ativado produzidos a partir da estilha de eucalipto e do <i>burn-off</i> obtido na ativação.	64
Tabela B.3 - Registo das massas inicial de <i>wet white</i> e final de carbonizado deste material, e do rendimento em base seca (humidade =52,61%).	64
Tabela B.4 – Registo da massa de carbonizado de <i>wet white</i> antes e após impregnação, da massa do carvão ativado obtido antes e após lavagem e dos rendimentos calculados.	65
Tabela B.5 - Registo da massa de carbonizado de caroço de azeitona antes e após impregnação, da massa do carvão ativado obtido antes e após lavagem e dos rendimentos calculados.	65

Tabela D.1 – Dados experimentais relativos ao ensaio de adsorção da ciprofloxacina em Norit, a pH ácido.....	71
Tabela D.2 – Dados experimentais relativos ao ensaio de adsorção da ciprofloxacina em Norit, a pH neutro.....	72
Tabela D.3 – Dados experimentais relativos ao ensaio de adsorção da ciprofloxacina em carvão ativado de <i>wet white</i> , a pH ácido.....	72
Tabela D.4 – Dados experimentais relativos ao ensaio de adsorção da ciprofloxacina em carvão ativado de <i>wet white</i> , a pH neutro.	73

Lista de Abreviaturas

AFM-BAC – Carvão ativado de bambu modificado

ATR – Reflexão total atenuada

BAC – Carvão ativado de bambu

BET – Brunauer-Emmett-Teller

CA – Carvão ativado

DQA – Diretiva-Quadro da Água

FTIR – Espetroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry

NQA – Normas de qualidade ambiental

UNESCO – Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura

XRF – Fluorescência de raios-X

Nomenclatura

a_m – área ocupada pela molécula de adsorvato

b – ordenada na origem

C – constante de BET

C_e – concentração de equilíbrio da solução de ciprofloxacina

C_i – concentração inicial da solução de ciprofloxacina

C_r – normalidade do filtrado residual

D – fator de correção

K_A – constante de equilíbrio de adsorção do adsorvato

K_F – constante de Freundlich

m – declive da reta

$m_{\text{carvão}}$ – massa de carvão

MM_{N_2} - massa molar do nitrogénio

n – expoente de Freundlich

N_1 – normalidade da solução de iodo

N_2 – normalidade da solução de tiosulfato de sódio

N_A – número de Avogadro

q – quantidade adsorvida

$q_{\text{máx}}$ – capacidade da monocamada

S_{BET} – área superficial determinada pelo método de BET

S_{micro} – área de microporos

S_t – área externa

V_M – volume molar do nitrogénio

V_{mic} – volume de microporos

V_p – volume de poros

V_{sol} – volume de solução de ciprofloxacina

$V_{\text{tiosulfato de sódio}}$ – volume gasto de tiosulfato de sódio

W – massa de gás adsorvido à pressão relativa (P/P_0)

W_m – massa de adsorvato que cobre a superfície do sólido sobre a forma de uma monocamada

η_{KOH} – rendimento da ativação antes da lavagem

ρ_{N_2} - densidade do nitrogénio

σ – espessura da monocamada da molécula adsorvida

1. Enquadramento/Introdução

1.1. Introdução

A biomassa é um material muito utilizado para produção energética, mas apresenta algumas desvantagens que fazem com que este material não seja a primeira opção para a produção de energia. As suas desvantagens são a baixa densidade energética e o difícil armazenamento. Estes inconvenientes limitam a transição dos combustíveis fósseis para a biomassa. Neste sentido este recurso pode ser tratado de forma a melhorar as suas propriedades, tal como a densidade energética. Para tal são efetuados tratamentos de conversão energética, podendo estes serem de natureza bioquímica ou termoquímica. Deste modo, a partir da biomassa podem ser obtidos combustíveis líquidos ou gasosos ou produtos semelhantes à biomassa inicial, mas com maior densidade energética [1].

Os processos de conversão bioquímica recorrem ao uso de enzimas ou bactérias para reduzir o tamanho das moléculas, sendo estes processos mais lentos que os processos de conversão termoquímica, mas com a vantagem de haver uma menor necessidade de energia proveniente de fontes externas. A digestão e a fermentação são dois exemplos de conversão energética [1].

No caso dos processos de conversão termoquímica a conversão é efetuada recorrendo à temperatura. Os produtos obtidos na conversão termoquímica, na sua maioria, têm como finalidade a produção energética. Os processos de conversão termoquímica são [1]:

- Combustão
- Torrefação
- Pirólise
- Gaseificação
- Liquefação

A combustão é um dos processos mais antigos de conversão energética e é caracterizada como sendo uma reação exotérmica entre a biomassa e o oxigénio, havendo a libertação maioritária de dióxido de carbono e água [1].

A torrefação é o processo utilizado para pré tratar a biomassa, aumentando as características combustíveis do produto relativamente à biomassa original. A torrefação é efetuada numa atmosfera inerte ou na presença de uma quantidade limitada de oxigénio [1].

A gaseificação é utilizada para converter a biomassa em químicos ou gases úteis, sendo que é necessário a presença de alguns gases ou água supercrítica [1].

Na pirólise, gaseificação ou através de um processo hidrotérmico pode ocorrer liquefação, que é o processo de transformação da biomassa sólida num combustível líquido.

1.2. Pirólise

A pirólise é caracterizada por converter a biomassa, na ausência de ar ou oxigénio, a temperaturas entre 300 e 800 °C, degradando termicamente a biomassa. Acima destas temperaturas as moléculas grandes de hidrocarbonetos são transformadas em moléculas mais pequenas [1].

Os produtos de pirólise podem-se encontrar no estado sólido, líquido e gasoso. A pirólise convencional consiste numa decomposição térmica, lenta e irreversível, da biomassa e é normalmente efetuada para produção de carvão vegetal. A pirólise rápida é caracterizada por apresentar velocidades de aquecimento elevadas. Este processo tem uma elevada conversão em produtos na fase líquida [2].

Os produtos sólidos da pirólise ou carbonizados apresentam uma concentração mais elevada de metais pesados, com exceção de cádmio e mercúrio, relativamente à biomassa inicial, estando estes fixados na matriz de carbono. Deste modo o risco de lixiviação é reduzido, contrariamente ao que ocorre com as cinzas provenientes da combustão. O processo de pirólise é normalmente utilizado na valorização de resíduos, sendo que uma das formas de valorização é a produção de carvão ativado a partir dos produtos sólidos obtidos após pirolise [3].

1.3. Carvões Ativados

Os carvões ativados são materiais com uma porosidade bastante elevada e apresentam áreas superficiais elevadas. Estes materiais têm um uso diverso e são principalmente utilizados na remoção de compostos por adsorção, podendo ser em fase líquida ou em fase gasosa [4].

O carvão ativado pode ter origem numa variedade de materiais precursores como é o caso da madeira, carvão e resinas sintéticas. Para que ocorra a produção de carvão ativado os materiais sofrem um tratamento de forma a aumentar a sua área superficial. O objetivo na produção de carvão ativado é obter elevadas capacidades de adsorção para uma determinada aplicação. Um dos usos em que é empregue o carvão ativado é na remoção de contaminantes de águas residuais [4].

Uma forma de caracterizar o carvão ativado é pela sua área superficial específica. Esta pode ser definida como sendo a área acessível da superfície do sólido por unidade de massa do material. Normalmente as unidades utilizadas em carvões ativados são m^2/g [5].

A área superficial do carvão está relacionada com a capacidade de adsorção, pelo que normalmente, quanto maior for a área superficial específica, maior será a quantidade de composto que o carvão consegue adsorver [6]. No sentido de aumentar a área superficial existem duas vias pelas quais se pode produzir o carvão ativado, a ativação física e a ativação química.

A ativação física é um método de ativação que envolve dois passos. No primeiro passo o material precursor, normalmente com um elevado teor em carbono, é carbonizado. Posteriormente ocorre a ativação física do carbonizado, que é feita através da oxidação parcial da matriz de carbono numa atmosfera oxidante. Para tal, são utilizados gases de ativação, como é o caso do dióxido de carbono, do vapor de água, de ar ou até mesmo das misturas destes mesmos gases. No caso do vapor de água e do dióxido de carbono a ativação do carvão ocorre normalmente entre os 700 e os 1000 °C. Numa ativação com ar as temperaturas utilizadas são inferiores às temperaturas mencionadas para o vapor de água e dióxido de carbono [6].

Numa ativação química o processo só necessita de um passo para que ocorra a ativação. Neste sentido, o material precursor é impregnado com reagentes químicos e é carbonizado. Os reagentes químicos utilizados apresentam propriedades desidratantes, afetando deste modo a decomposição pirolítica e provocando a inibição da formação de alcatrões e de compostos voláteis, aumentando assim o rendimento em carbono. Este tipo de ativação requer temperaturas menores que a ativação física e possibilita um bom desenvolvimento da estrutura porosa. Os reagentes químicos utilizados podem ser de natureza alcalina ou ácida e, são constituídos na sua maioria por metais alcalinos ou alcalinoterrosos. Alguns exemplos dos reagentes químicos utilizados neste tipo de ativação são hidróxido de potássio, carbonato de potássio, hidróxido de sódio, carbonato de sódio, cloreto de zinco e ácido fosfórico [7].

No que diz respeito a carvões ativado preparados por ativação química, normalmente apresentam uma área superficial específica superior a carvões preparados por ativação física. Uma outra característica da ativação química é que esta requer temperaturas e tempos de ativação inferiores aos utilizados na ativação física [8].

1.4. Adsorção

Um dos usos mais frequentes do carvão ativado é a adsorção de compostos químicos com o intuito de os remover de uma matriz, sendo esta gasosa ou líquida. Neste sentido a adsorção consiste na formação de uma ou mais camadas superficiais do adsorvato (composto a adsorver) em fase gasosa ou líquida numa fase sólida (adsorvente) [9].

Como referido anteriormente, a quantidade adsorvida num carvão é usualmente superior para carvões ativados que apresentem uma área superficial específica mais elevada. Assim, sólidos com uma maior porosidade, tendem a adsorver uma maior quantidade de adsorvato, pois apresentam área superficiais elevadas.

A adsorção de alguns compostos está relacionada com a dimensão dos poros, isto é, a adsorção de determinadas moléculas de grandes dimensões só se dá em poros com dimensões iguais ou superiores às das moléculas. Neste sentido, a IUPAC caracteriza os poros pela sua forma, dimensão, disponibilidade para um fluído externo e conectividade entre os poros. A maioria dos poros não apresentam uma forma regular e deste modo a sua dimensão caracteriza-se por ser a menor distância entre superfícies opostas do material. Como tal os poros podem ser qualificados conforme a sua largura, podendo ser caracterizados como microporos (largura menor que 2 nm), mesoporos (largura entre 2 e 50 nm) e macroporos (largura maior que 50 nm) [5].

A adsorção pode ser física ou química. A adsorção física está dependente das forças de atração (forças de van der Waals, entre outras) entre o adsorvente e o adsorvato [10]. Neste tipo de adsorção ocorre a formação de uma multicamada do adsorvato sobre o adsorvente. A adsorção é também influenciada pela temperatura, pelo que com o aumento desta, a quantidade adsorvida diminui [11]. Na adsorção química ocorre a ligação química entre o composto adsorvido e a superfície. Neste tipo de adsorção ocorre a formação de uma monocamada sobre o adsorvente e com o aumento da temperatura este processo é favorecido até um ótimo e posteriormente é desfavorecido [11].

Com o intuito de estudar a adsorção recorre-se a gráficos denominados de isotérmicas de adsorção, onde são apresentadas as quantidades adsorvidas sobre a superfície do material em função da composição de equilíbrio da solução, a temperatura constante [11].

Existem vários modelos para representar as isotérmicas pelo que os mais utilizados são os modelos de Langmuir e de Freundlich. Um outro modelo também muito utilizado é o BET (Brunauer–Emmett–Teller).

A isotérmica de Langmuir assume que as moléculas não apresentam mobilidade na superfície do adsorvente, a adsorção dá-se em monocamada, não existe interação entre as moléculas adsorvidas e que o calor de adsorção é constante com a fração de cobertura. Este modelo pode ser descrito como sendo [12]:

$$q = \frac{q_{\text{máx}}K_A C_e}{1 + K_A C_e} \quad (1)$$

na qual q é a quantidade adsorvida, $q_{\text{máx}}$ é a capacidade da monocamada, K_A é a constante de equilíbrio de adsorção do adsorvato e C_e é a concentração de equilíbrio do adsorvato. No sentido de determinar os parâmetros $q_{\text{máx}}$ e K_A , os dados experimentais podem ser ajustados à expressão linearizada [12]. Com base nos parâmetros $q_{\text{máx}}$ e K_A é possível calcular R_L , que é uma constante adimensional e é denominada de fator de separação ou parâmetro de equilíbrio. Esta constante pode ser calculada a partir da equação [13]:

$$R_L = \frac{1}{1 + (1 + K_A C_0)} \quad (2)$$

em que C_0 é concentração inicial. No sentido de verificar se a adsorção é favorecida ou desfavorecida recorre-se a R_L . Assim, no caso do valor de R_L ser superior a 1, a adsorção é desfavorecida; se o valor igualar a unidade, a isotérmica de adsorção assume uma linha reta; no caso de o valor ser superior a 0, mas inferior a 1 a adsorção é favorecida e se o valor de R_L igualar 0, a adsorção é irreversível.

A isotérmica de Freundlich é um modelo empírico que correlaciona a quantidade adsorvida por unidade de massa de adsorvente e a concentração de equilíbrio do adsorvato, e pode ser descrito como sendo [12]:

$$q = K_F \times C_e^{1/n} \quad (3)$$

Nesta equação K_F é a constante de Freundlich e n é o expoente de Freundlich. Do mesmo modo que o modelo de Langmuir, a isotérmica de Freundlich também pode ser linearizada [12].

No que diz respeito à determinação da área superficial de um carvão, o método mais utilizado é o de Brunauer–Emmett–Teller (BET) que, recorre à adsorção de gases numa superfície de um sólido. Para proceder à determinação da área superficial de material a ser analisado pelo método, utiliza-se a equação BET, que pode ser expressa como sendo [14]:

$$\frac{1}{W((P_0/P) - 1)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C - 1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (4)$$

em que W é a massa do gás adsorvido à pressão relativa (P/P_0), W_m é a massa do adsorvato que cobre a superfície do sólido sob a forma de monocamada e C é a constante de BET, que está relacionada com a energia de adsorção da primeira camada adsorvida, pelo que, pelo valor desta constante é possível determinar a magnitude das interações entre o adsorvato e o adsorvente [14].

1.5. Remoção de poluentes emergentes

Segundo a UNESCO, o aparecimento de novos poluentes nos meios aquáticos pode apresentar um sério problema para o ambiente, bem como para a saúde humana. Os poluentes emergentes podem ser entendidos como sendo químicos naturais ou sintéticos, e microrganismos que não são normalmente monitorizados ou regulados, e podem apresentar efeitos adversos no ambiente e na saúde humana [15]. A Diretiva-Quadro da Água (DQA) tem como objetivo assegurar o bom estado químico da água, pelo que substâncias que apresentem um possível risco para os sistemas aquáticos, as substâncias prioritárias, não devem exceder, em concentração, as normas de qualidade ambiental (NQA). A Diretiva n.º 2013/39/UE, de 12 de agosto de 2013, altera as Diretivas n.º 2000/60/CE e n.º 2008/105/CE, revê a lista de substâncias prioritárias e identifica novas substâncias, estabelecendo e atualizando normas de qualidade ambiental [16]. A maioria dos químicos poluentes podem ter origem em produtos farmacêuticos, produtos de higiene pessoal, pesticidas, entre outros. Muitos destes poluentes são libertados de uma forma contínua e mesmo que a sua libertação seja reduzida, pode causar toxicidade crónica, disrupção endócrina (em humanos e na vida aquática) e ainda o desenvolvimento de bactérias patogénicas resistentes [15]. Assim, torna-se cada vez mais importante o desenvolvimento de métodos que permitam a remoção deste tipo de poluentes do meio aquático. Atualmente os processos que podem ser aplicados no tratamento de poluentes emergentes são a nanofiltração, osmose inversa, fotólise, ozonização, processos de oxidação avançada e, ainda, a adsorção [17].

1.6. Objetivo

Este trabalho foi elaborado com o objetivo de reaproveitar resíduos (materiais lenhosos e resíduos provenientes da indústria do couro) para a produção de carvões ativados. Com o intuito de remover poluentes emergentes da água, os carvões ativados produzidos serão aplicados no estudo da adsorção destes poluentes, especificamente em antibióticos. Deste modo, os resíduos serão valorizados e poderão ser empregues na remoção de compostos potencialmente nocivos para o ambiente e para a saúde humana.

2. Estado da Arte

2.1. Produção de Carvões ativados a partir de resíduos

Diversos estudos com o intuito de produzir carvões ativados foram realizados, pelo que se apresentam alguns mais relevantes para este trabalho. Um estudo efetuado com serrim avaliou as propriedades deste material como precursor de carvão ativado. Para tal o serrim foi impregnado com ácido fosfórico (H_3PO_4) numa razão mássica de 1:1 e ativado a $500\text{ }^\circ\text{C}$ durante 90 minutos, tendo sido obtidos valores para a área superficial específica elevados, cerca de $1642\text{ m}^2/\text{g}$ [8].

Um outro estudo também utilizou ácido fosfórico a diferentes concentrações (60, 70 e 80% (m/m)) para impregnar e posteriormente ativar caroços de azeitona. A ativação decorreu a $500\text{ }^\circ\text{C}$ e teve uma duração de duas horas. Os melhores resultados foram obtidos com a concentração mais elevada do ácido, tendo-se obtido um valor para a área superficial específica de $1218\text{ m}^2/\text{g}$ [18].

A ativação física também foi estudada em resíduos florestais e agrícolas (resíduos de carvalho, cascas e palha de milho), sendo que o agente oxidante utilizado foi o dióxido de carbono. Os resultados obtidos para a área superficial específica do carvão ativado encontram-se numa gama de 400 a $1000\text{ m}^2/\text{g}$. A temperatura utilizada durante a ativação apresenta grande influência no resultado obtido, uma vez que quanto maior esta temperatura maior a área superficial específica do material [6].

A produção de carvões ativados foi estudada tendo como base resíduos provenientes da indústria do couro. Um dos estudos envolveu o resíduo de aparas de couro curtido com crómio, denominado de *wet blue*. Este resíduo foi carbonizado e posteriormente ativado com recurso a dióxido de carbono, tendo sido obtida uma área superficial de $889\text{ m}^2/\text{g}$ [19].

Também relacionado com resíduos da indústria do couro, um outro estudo foi realizado recorrendo ao uso das aparas de *wet blue* e de couro tratado com taninos (*wet white*). Estes precursores foram tratados com cloreto de zinco e ácido fosfórico. Para o couro *wet white* tratado com cloreto de zinco obtiveram-se áreas superficiais na gama de 674 - $1274\text{ m}^2/\text{g}$, enquanto que para o *wet blue* se obtiveram áreas na gama de 5 - $821\text{ m}^2/\text{g}$. No tratamento com ácido fosfórico obtiveram-se respetivamente 262 - $670\text{ m}^2/\text{g}$ e 493 - $855\text{ m}^2/\text{g}$, para o *wet blue* e para o *wet white*. Com o *wet blue* também foram realizados ensaios em que se ativou fisicamente o carbonizado, tendo-se obtido valores de área superficial específica entre 290 - $796\text{ m}^2/\text{g}$ [20].

2.2. Adsorção de poluentes emergentes

No que diz respeito a poluentes emergentes, a remoção destes compostos de águas tem-se tornado uma preocupação crescente. A ciprofloxacina é um antibiótico pertencente à classe das quinolonas de segunda geração, que são utilizadas no tratamento de infeções bacterianas [21]. A presença deste composto em solução aquosa, ainda que em baixas concentrações, pode levar ao aumento da resistência das bactérias a antibióticos e até mesmo afetar a eficiência de outros compostos terapêuticos [22].

A ciprofloxacina e a norfloxacina foram objeto de estudos na adsorção em carvões ativados. Para tal os carvões ativados utilizados foram produzidos a partir de bambu, sendo que um dos carvões foi preparado por magnetização e modificação do carvão original de bambu. O ajuste dos dados à isotérmica de Langmuir indica que a quantidade máxima adsorvida por unidade de massa de carvão ativado para a ciprofloxacina foi de 131,6 mg/g para o carvão ativado de bambu (BAC) e de 245,6 mg/g para o carvão ativado modificado (AFM-BAC), à temperatura de 25°C. Quanto à norfloxacina os valores obtidos foram de 173,3 e 293,2 mg/g para o BAC e AFM-BAC respetivamente [21].

Num outro estudo o carvão ativado utilizado foi o carvão comercial Norit C-Gran NC01-125. Trata-se de um carvão granular com diâmetro de partícula de 0,5 a 2 mm preparado a partir de madeira e ativado com ácido fosfórico. A adsorção decorreu à temperatura de 25°C e a pH de 5. O carvão apresentava uma área superficial de 1237 m²/g e a capacidade de adsorção determinada usando o modelo de Langmuir foi de 231 mg/g [23].

A adsorção de ciprofloxacina foi também estudada num trabalho em que resíduos de bambu foram ativados com ácido fosfórico e carbonato de potássio. Dependendo da razão de impregnação obtiveram-se áreas superficiais de 1569 a 2237 m²/g. A adsorção da ciprofloxacina decorreu à temperatura de 25°C. Com o carvão com área superficial de 2237 m²/g obtiveram-se resultados de capacidade de adsorção, pelo modelo de Langmuir, de 613 mg/g [24].

Na tese de Jordi Lladó Valero [25] foram aplicados carvões ativados, que tiveram como precursores resíduos da indústria do couro, na adsorção dos compostos acetanilida, anilina, benzaldeído, ácido benzoico, metil benzoato e fenol. Os carvões foram ativados quimicamente sendo que uma parte foi ativada com hidróxido de potássio e a restante com carbonato de potássio. Os melhores resultados foram obtidos com um carvão previamente pirolisado e ativado com KOH a 900°C, apresentando uma área superficial de 1664 m²/g. Este carvão

apresentou a maior capacidade de adsorção para os compostos acetanilida, anilina, benzaldeído e metil benzoato [25].

A adsorção de dois compostos poluentes foi estudada recorrendo a carvão ativado de origem vegetal com uma área superficial específica de $1328,3 \text{ m}^2/\text{g}$. Os compostos utilizados foram a carbamazepina e o citrato de sildenafil. Neste estudo, foram aplicados quatro modelos às isotérmicas de adsorção, contendo estes dois ou três parâmetros. Os modelos de dois parâmetros eram os de Freundlich e de Langmuir e os de três parâmetros eram o modelo combinado de Freundlich-Langmuir e o modelo Redlich-Peterson. O $q_{\text{máx}}$ obtido pela equação de Langmuir foi de 242 e de 395 mg/L para carbamazepina e o citrato de sildenafil, respetivamente. No entanto o modelo que melhor se aplicou foi o de Redlich-Peterson, contrariamente ao modelo combinado de Freundlich-Langmuir ao qual não foi possível aplicar aos dados obtidos [26].

Um estudo da adsorção de um outro antibiótico (tetraciclina) foi efetuado, utilizando diferentes lamas ativadas e em dois carvões comerciais para o efeito, sendo que também se utilizou lama não ativada. As ativações foram efetuadas com hidróxido de sódio, ou na presença de ácido húmico, de argilas ou de resinas fenólicas. Os dois carvões comerciais foram fornecidos pela Merck (carvão M) e pela Sorbo (carvão S). Relativamente às áreas superficiais específicas verificou-se que os carvões comerciais apresentavam valores para este parâmetro mais elevados ($1225 \text{ m}^2/\text{g}$ para o carvão S e $1301 \text{ m}^2/\text{g}$ para o carvão M quando comparado com a gama para as lamas $47\text{-}163 \text{ m}^2/\text{g}$). Os compostos utilizados nos ensaios adsorção com os carvões comerciais foram a tetraciclina, a oxitetraciclina e a clortetraciclina. Para as lamas o estudo foi efetuado somente com a tetraciclina. Relativamente aos resultados para os carvões comerciais, verificou-se que o carvão M adsorvia melhor os compostos, uma vez que a capacidade máxima determinada pelo modelo de Langmuir era superior para este carvão, tendo-se obtido resultados entre $309,9\text{-}471,1 \text{ mg/g}$. Para o carvão S os valores encontram-se entre $65,1\text{-}375,4 \text{ mg/g}$ para os diferentes compostos. No caso das lamas ativadas, estas, independentemente do modo de ativação, apresentaram capacidades superiores aos carvões comerciais, sendo que o valor mais baixo foi para a lama ativada na presença de argilas ($512,1 \text{ mg/g}$) e o mais elevado para a lama ativada com NaOH ($672,0 \text{ mg/g}$) [27].

A remoção de tetraciclina também foi objeto de estudo na adsorção em fase líquida com uso de carvão ativado preparado a partir de resíduos do processamento do tomate. Para obtenção do carvão ativado, os resíduos do processamento do tomate foram impregnados com cloreto de zinco e posteriormente ativados. A área superficial específica determinada pelo método de BET foi de $1093 \text{ m}^2/\text{g}$. A adsorção foi testada a várias temperaturas, sendo a temperatura mais

favorável de 308 K. A esta temperatura, pelo modelo de Langmuir a capacidade máxima de adsorção foi de 500 mg/g. O fator de separação foi calculado, juntamente com o parâmetro $1/n$ do modelo de Freundlich. Neste sentido os valores obtidos foram entre 0-1 para R_L e inferiores a 1 para $1/n$, o que indica que o processo de adsorção é favorável [28].

3. Materiais e Métodos

No decorrer deste estudo, utilizaram-se três materiais como precursores para o carvão ativado, sendo estes a estilha de eucalipto, a raspa *wet white* (proveniente da indústria dos curtumes) e o caroço de azeitona. É necessário referir que os óleos e gorduras foram previamente extraídos do caroço de azeitona.

No que diz respeito à caracterização dos diversos materiais, precursores, carbonizados e carvões ativados, determinaram-se diversos parâmetros como o teor de humidade, cinzas, carbono fixo e voláteis, entre outros.

Nos materiais foram analisados os elementos presentes por fluorescência de raios-X e a química superficial foi estudada por espectroscopia de infravermelho e pelo método de Boehm. Realizaram-se ensaios de adsorção de nitrogénio e a determinação do número de iodo de forma a caracterizar a textura do carvão. Por último estudou-se a adsorção de ciprofloxacina (CIP.HCl.H₂O) em carvão ativado.

3.1. Humidade e teor em cinzas

No que diz respeito ao teor de humidade, este parâmetro é determinado com recurso a uma estufa à temperatura de 105°C, aonde são colocadas as amostras em cadinhos durante um período de 3 horas. Os cadinhos com a amostra são pesados até se obter massa constante e por diferença calcula-se a quantidade de água perdida, isto é, a humidade da amostra.

Para proceder à determinação do teor em cinzas ou matéria inorgânica, os cadinhos contendo as amostras são colocadas numa mufla a 550°C durante 3 horas. Do mesmo modo que a determinação do teor em humidade, as amostras são pesadas até massa constante, sendo que entre pesagens as amostras são colocadas novamente na mufla e aquecidas até à temperatura de 550°C, mantendo-se esta temperatura por um período de 30 minutos. A razão da diferença das massas inicial e final, e a massa inicial é a fração do material que corresponde a matéria inorgânica, isto é, o teor em cinzas.

3.2. Análise imediata por termogravimetria

Para a determinação do teor de humidade, de voláteis, de carbono fixo e de cinzas de um material de carbono pode-se recorrer à termogravimetria. Este método determina a perda de massa de uma amostra em função da temperatura a que ela é sujeita. A amostra é aquecida na presença de uma atmosfera inerte até atingir 900°C e mantém-se a esta temperatura durante 20

minutos. Ao fim de 7 minutos, a 900°C a atmosfera é alterada para ar, permitindo assim que ocorra a queima da amostra.

Com os dados obtidos é possível obter a análise próxima ou imediata da biomassa, que contempla a humidade, o teor em cinzas, em voláteis e em carbono fixo. Também é possível observar o comportamento que a amostra teria quando submetida a uma pirólise, uma vez que o aquecimento até 900°C é efetuado em atmosfera inerte. Neste sentido, a partir de um termograma (representação gráfica da variação da massa em função da temperatura) é possível estimar qual o rendimento em carbonizado de uma qualquer amostra a uma determinada temperatura.

3.3. Preparação do carvão ativado

No sentido de preparar o material precursor para a produção do carvão ativado foi necessário efetuar uma pirólise. No caso da estilha de eucalipto, as amostras foram submetidas a 600 °C durante o período de uma hora. Relativamente ao resíduo da indústria do couro (*wet white*), as amostras foram sujeitas a uma temperatura de 800 °C, também durante um período de uma hora. Em ambas as amostras o aquecimento foi efetuado a 20 °C/min e na presença de atmosfera inerte, tendo sido usado para o efeito nitrogénio com um caudal de 200 mL/min. Inicialmente a amostra é pesada (cerca de 6g) e é colocada num cesto de malha de aço. No início do ensaio, o fluxo de nitrogénio é iniciado após o fecho da flange superior do reator, sendo que só se dá início ao ensaio após terem decorridos alguns minutos após o começo do fluxo de gás. Deste modo garante-se que o ar proveniente da abertura do reator seja expelido e assim efetuar todo o ensaio em atmosfera inerte. Após o ensaio, o reator é arrefecido ainda na presença de nitrogénio. Posteriormente o recipiente contendo a amostra foi pesado e determinou-se o rendimento obtido, sendo este calculado como sendo a razão entre a massa de carbonizado obtida após a pirólise e a massa de material precursor inicial.

No sentido de produzir carvão ativado a partir da estilha de eucalipto carbonizada, recorreu-se à ativação física. Para tal, o gás utilizado para tornar a atmosfera oxidante foi o dióxido de carbono. Os ensaios foram efetuados à temperatura de 900 °C, mantendo-se a velocidade de aquecimento dos ensaios de pirólise. O caudal de gás utilizado foi de 200 mL/min, diferindo na composição comparativamente aos ensaios de pirólise, tendo sido utilizado a mistura de dióxido de carbono e nitrogénio. O dióxido de carbono constituía 25% da mistura gasosa utilizada na ativação. O aquecimento foi efetuado em atmosfera inerte, e após a temperatura do reator atingir a temperatura desejada é que se introduz o dióxido de carbono.

A amostra é mantida à temperatura de ativação durante um período de 2 horas. No final do ensaio o reator foi arrefecido em atmosfera inerte tendo-se procedido à pesagem da amostra calculando-se o *burn-off* ou grau de queima. Este indicador é a razão entre a massa perdida durante a ativação e a massa inicial de carbonizado.

No caso da produção de carvão ativado tendo como origem o carbonizado do *wet white* o método de ativação utilizado foi a ativação química. A ativação foi efetuada com hidróxido de potássio. Para impregnar o carbonizado de *wet white*, foram pesadas quantidades iguais de hidróxido de potássio e de carbonizado e, posteriormente adicionou-se água em quantidade suficiente para submergir os dois compostos. Após agitação o material impregnado foi seco numa estufa a 105 °C durante 24 horas. Decorrido o período definido, o carbonizado foi ativado, aquecendo-o até 900 °C a uma velocidade de 5 °C/min e mantendo-se a esta temperatura durante 1 hora, sempre na presença de atmosfera inerte, usando um caudal de 200 mL/min de nitrogénio. Seguidamente, o carvão ativado obtido foi lavado com uma solução de ácido clorídrico e depois foi lavado com água desionizada até se obter pH próximo de 7. Terminadas as lavagens o carvão foi seco na estufa a 105 °C durante 24 horas, pesando-se no final, no sentido de calcular o rendimento. Neste caso, o rendimento da ativação química pode ser calculado de duas formas. O rendimento pode-se calcular com sendo a razão da massa obtida após ativação e a massa de impregnado (contempla a quantidade do catalisador) ou como sendo a razão da massa do carvão ativado lavado (após secagem) e a massa inicial de precursor.

Para o caroço de azeitona, o método de ativação foi a ativação química. Neste material, a impregnação, ao contrário do resíduo *wet white*, foi efetuada no material precursor, não tendo este sofrido nenhum tratamento térmico. Comparativamente ao resíduo de *wet white*, a impregnação do caroço de azeitona decorreu do mesmo modo, tendo sido adicionado KOH na proporção mássica de 1:1 ao material precursor. Relativamente à ativação e posteriormente à lavagem, procedeu-se de igual modo à ativação do *wet white*.

3.4. Caracterização textural

3.4.1. Número de iodo

Para determinar a área superficial dos carvões ativados recorreu-se à determinação do número de iodo. O número de iodo é definido como sendo a quantidade de iodo, em miligramas, adsorvido por uma grama de carbono, quando a concentração residual é 0,02 N [29]. O valor de número de iodo equivale à área superficial em m²/g. O procedimento utilizado para a determinação do número de iodo encontra-se no Anexo A.

3.4.2. Adsorção de Nitrogénio a 77 K

No sentido de caracterizar a estrutura porosa dos vários carvões ativados, procedeu-se à determinação das isotérmicas de adsorção de nitrogénio à temperatura de 77 K num equipamento Quantachrome Nova 2200e. É necessário referir que as amostras antes de serem submetidas aos testes de adsorção foram secas numa estufa a 105°C e posteriormente desgaseificadas segundo a curva de temperaturas presente no manual de instruções, atingindo a temperatura de 350°C mantendo-se durante um período de 3 horas. Antes da desgaseificação são pesados rigorosamente cerca de 0,12 g do carvão para uma célula de vidro. A célula é então colocada no equipamento onde ocorre a desgaseificação. Findada a desgaseificação, é necessário deixar o carvão arrefecer para proceder ao processo de adsorção e dessorção do nitrogénio a 77 K.

Para dar início ao ensaio de adsorção e dessorção é necessário encher o *dewar* (recipiente termicamente isolado) com nitrogénio líquido e colocar a célula de vidro com o carvão desgaseificado no equipamento e programar segundo o manual de instruções. É necessário ter em atenção se o carvão se encontra sobre a forma de pellets ou de pó, uma vez que os parâmetros inseridos no programa são alterados conforme a granulometria do carvão.

Após a obtenção das isotérmicas do carvão analisado, recorrendo ao *software* do equipamento, foi possível calcular a área superficial específica pelo método BET (S_{BET}). Os dados de adsorção utilizados para os cálculos estão na gama de pressões relativas 0,05 a 0,3 e utilizou-se o assistente presente no *software* do equipamento para obter o melhor ajuste com o valor da constante C da equação BET positivo.

Tendo-se obtido os resultados da adsorção do nitrogénio, com base nas pressões relativas e volumes adsorvidos nas condições normais de pressão e temperatura por grama de carvão, foram determinados os valores correspondentes ao volume de microporos (V_{mic}) e a área correspondente aos não microporos (S_t). Por diferença entre a área superficial específica e a área determinada de mesoporos e de macroporos, calculou-se a área correspondente a microporos (S_{micro}).

Para proceder a estes cálculos foi utilizada uma isotérmica padrão de um carvão em que se verifica a ausência de microporos [30]. Deste modo, com base nas pressões relativas, calculou-se t (espessura da multicamada de adsorvato) e procedeu-se à construção do gráfico na qual o volume adsorvido nas condições normais de pressão e temperatura por grama de carvão se encontrava em função dos valores de t . Como tal, acima do joelho da curva obtida, é

traçada uma reta, de cuja equação é retirado o volume dos microporos a partir da ordenada na origem e a área superficial externa a partir do declive.

3.5. Caracterização da química superficial

Para avaliar a química superficial dos materiais foram utilizados dois métodos: o método de Boehm e a espectroscopia de infravermelho. Para melhor compreender quais os grupos que podem ser encontrados à superfície do carvão, na Figura 3.1 encontra-se a representação esquemática dos grupos funcionais.

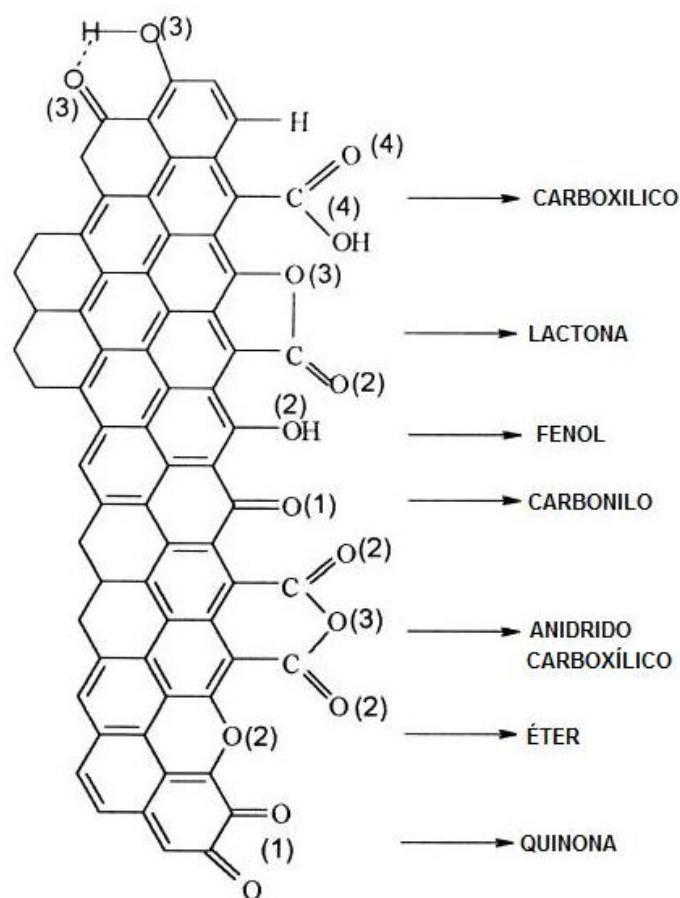


Figura 3.1 – Representação esquemática dos grupos funcionais existentes na superfície de um carvão ativado (adaptado de [34]).

3.5.1. Método de Boehm

De forma a estudar a química superficial do carvão ativado, utilizou-se o método de Boehm. Este método recorre ao uso de vários reagentes com diferentes basicidades para neutralizar determinados grupos ácidos. Do mesmo modo é utilizado ácido clorídrico para neutralizar os grupos básicos. Os reagentes básicos são o hidrogenocarbonato de sódio

(NaHCO_3), o carbonato de sódio (Na_2CO_3) e o hidróxido de sódio (NaOH), sendo que o hidrogenocarbonato de sódio é o menos básico e o hidróxido de sódio é o que apresenta maior basicidade. A base mais fraca reage com os grupos funcionais de carácter ácido mais fortes, os grupos ácidos carboxílico. O carbonato de sódio, sendo mais básico que o hidrogenocarbonato de sódio, vai reagir com grupos funcionais menos ácidos, que é o caso dos grupos lactonas. Assim, o Na_2CO_3 reage com os grupos lactonas e carboxílicos. O reagente mais alcalino (NaOH) é o que reage com a maior quantidade de grupos funcionais, pelo que, para além dos grupos carboxílicos e lactonas, o hidróxido de sódio reage com os grupos fenólicos. Para o caso dos grupos básicos é utilizado o ácido clorídrico (HCl) [31].

Inicialmente são pesados rigorosamente 0,50 g do carvão para um matraz. Seguidamente são adicionados 50,00 mL dos reagentes, previamente padronizados, com uma concentração de 0,1N. O matraz é tapado e colocado num agitador orbital durante 24 horas. Findado o período de agitação, a solução é filtrada e desta são retirados 10,00 mL, sendo que no caso das soluções básicas, titula-se com ácido clorídrico. A solução ácida é titulada com hidróxido de sódio. O final da titulação é indicado pela mudança de cor da fenolftaleína.

3.5.2. Espetroscopia de infravermelho

Uma das formas de caracterização de compostos orgânicos e inorgânicos é a espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). A radiação infravermelha utilizada não é energética o suficiente para causar transições eletrónicas numa molécula. No entanto, esta radiação provoca transições vibracionais e rotacionais em moléculas. Dependendo da composição da molécula, a energia necessária para que ocorram estas transições vai variando, pelo que a cada número de onda (inverso do comprimento de onda) está associada uma quantidade energética. Assim, sabendo a que número de onda ocorreu a absorção de energia, é possível determinar que tipos de ligações estão presentes e, como consequência, determinar os grupos funcionais. Esta técnica, quando aplicada a um carvão, permite verificar a presença e ausência de grupos funcionais à superfície. As vantagens deste método são a sua facilidade de execução e a possibilidade de analisar uma elevada diversidade de amostras, independentemente do estado físico em que elas se encontram [32, 33]. Na Tabela 3.1 estão apresentadas as bandas associadas a cada grupo funcional presentes na superfície do carvão.

Tabela 3.1 – Bandas de infravermelho características de grupos ou funcionalidades na superfície de carvões ativados (adaptado de [34])

Grupo ou Funcionalidade	Regiões características (cm ⁻¹)		
	1000-1500	1500-2050	2050-3700
C-O em éteres (alongamento)	1000-1300		
Álcoois	1049-1279		3200-3640
Grupos fenólicos:			
C-OH (alongamento)	1000-1220		
O-H	1160-1200		2500-3620
Carbonatos	1100-1500	1590-1600	
C = C aromático (alongamento)		1585-1600	
Quinonas		1550-1680	
Ácidos carboxílicos	1120-1200	1665-1760	2500-3300
Lactonas	1160-1370	1675-1790	
Anidridos carboxílicos	980-1300	1740-1880	
C-H (alongamento)			2600-3000

O carvão pode ser analisado recorrendo a células de brometo de potássio (KBr). Para tal, o sal de KBr é moído juntamente com uma pequena quantidade do carvão e são triturados até obter um pó muito fino. Seguidamente a mistura é colocada numa prensa onde se produz a célula. É necessário ter em atenção a quantidade de carvão utilizada, visto que este é opaco, pelo que impediria a transmissão da radiação. De seguida a amostra é colocada no equipamento (Espectrofotómetro Nicolet 6700) e analisada, obtendo-se os espectros de transmitância em função de número de onda.

3.6. Análise por fluorescência de raios-X

No sentido de estudar a composição elementar dos precursores, carbonizados e carvões ativados, recorreu-se à fluorescência de raios-X. Nesta técnica a amostra é excitada por raios-X, causando a libertação de eletrões dos átomos, normalmente de orbitais mais internas (K, mais próxima do núcleo, e L, orbital seguida à K). A transição dos eletrões de camadas mais externas para as mais internas vai libertar energia sobre a forma de raio-X e a quantidade de energia libertada é característica de cada átomo e é independente do tipo de ligação. A intensidade da radiação está relacionada com a concentração do elemento na amostra [35].

Para este tipo de análise, a amostra normalmente não precisa de nenhum tratamento prévio, pelo que é colocada numa célula, na qual o fundo é composto por um filme polimérico, transparente aos raios-X. Após colocar a amostra no equipamento, Oxford Instruments X Supreme 8000, é selecionado o método de análise, obtendo-se após alguns segundos o espetro de fluorescência. Podem ser aplicados dois perfis, sendo que cada um necessita de uma atmosfera específica. O primeiro perfil (PW1) utiliza hélio e pode ser utilizado para determinar maioritariamente sódio, cloro, paládio, cádmio e estanho. Este perfil não requer o uso de um

filtro. O segundo perfil utilizado (PW3) requer a presença de um filtro em atmosfera de ar. É utilizado principalmente para determinar potássio, titânio, crómio, ferro, cobalto, níquel, zinco, entre outros. Utilizando as ferramentas do *software* é possível identificar os picos correspondentes a cada elemento. Após o ensaio a amostra é reaproveitada, pois este método é não destrutivo.

3.7. Adsorção de ciprofloxacina

Tendo-se caracterizado os carvões ativados, estes foram utilizados no estudo da adsorção de ciprofloxacina (CIP.HCl.H₂O, TCI, pureza: >98%).

Inicialmente efetuaram-se ensaios para a determinação do tempo de equilíbrio, colocando-se 350,0 mL de solução contendo a ciprofloxacina dissolvida em contacto com 0,1 g de carvão ativado, rigorosamente pesado. Periodicamente foram retiradas amostras, medindo-se a sua absorvância a 277 nm, com o intuito de calcular a concentração da solução. Para este efeito utilizou-se o espectrofotómetro de duplo feixe PerkinElmer Lambda25. Com base nas concentrações e no tempo de contacto, traçou-se um gráfico a partir do qual se retirou o tempo de equilíbrio.

Para a determinação das isotérmicas de adsorção para os diferentes carvões, colocou-se uma solução do fármaco com concentração conhecida (gama de 116-272 mg/L) em contacto com diferentes quantidades do adsorvente (0,01 a 0,17 g_{carvão}). Foram realizados ensaios a diferentes valores de pH (solução ácida com pH igual a 3 e solução neutra com pH de 7). As soluções foram colocadas num agitador orbital a 150 rotações por minuto, à temperatura de 25°C. Após o equilíbrio, a ciprofloxacina foi quantificada recorrendo à espectrofotometria de UV-Vis. O comprimento de onda utilizado para a medição a pH ácido foi de 277 nm e a pH neutro de 276 nm.

4. Resultados e Discussão

Este trabalho teve o intuito de avaliar a viabilidade de alguns resíduos sólidos (estilha de eucalipto, *wet white* e caroço de azeitona) para a produção de carvões ativados e posteriormente avaliar a sua aplicação como adsorvente. Para tal, caracterizou-se o material inicial e os produtos obtidos após os diferentes tratamentos efetuados (carbonizado e carvão ativado). A adsorção de farmacêuticos, em específico a ciprofloxacina, foi estudada utilizando os carvões ativados produzidos. Foi também testado e caracterizado o carvão ativado comercial Norit ROW 0,8.

4.1. Caracterização dos precursores

Inicialmente procedeu-se à caracterização dos materiais utilizados para a produção de carvão ativado. Para tal, foram determinados os teores de humidade e de cinzas, pelo método tradicional (recorrendo ao uso de estufa e mufla) e determinada a análise imediata por termogravimetria. Na Tabela 4.1 estão apresentados os valores obtidos para o teor em humidade e em cinzas dos precursores usados.

Tabela 4.1 – Teor de humidade e de cinzas para as amostras de estilha de eucalipto, resíduos de *wet white* e caroço de azeitona.

Amostra	Humidade (%)	Teor em cinzas (%) ¹
Estilha de Eucalipto	32,31	0,08
<i>Wet white</i>	34,88	2,56
Caroço de Azeitona	-	4,06

Pode-se afirmar que o teor em cinzas da estilha de eucalipto é bastante reduzido, bem como das aparas de *wet white*. Deste modo, como a quantidade de matéria mineral é baixa, os materiais precursores são constituídos na sua maioria por matéria orgânica (carbono fixo e voláteis). No caso do caroço de azeitona não se determinou a humidade pois a amostra já se encontrava seca. Assim, tendo-se analisado somente o teor em cinzas, observa-se que para este parâmetro, o caroço de azeitona é o material que apresenta o maior valor para o teor em cinzas.

¹ Valor apresentado em base seca

A análise próxima foi efetuada para os materiais precursores estilha de eucalipto, caroço de azeitona e *wet white*. Tal como explicado no Ponto 3.2, na análise termogravimétrica obtém-se um gráfico onde é apresentada a variação de massa, em função da temperatura. Deste modo, nas Figura 4.1 a Figura 4.3 são apresentados os termogramas obtidos para os três percursos utilizados.

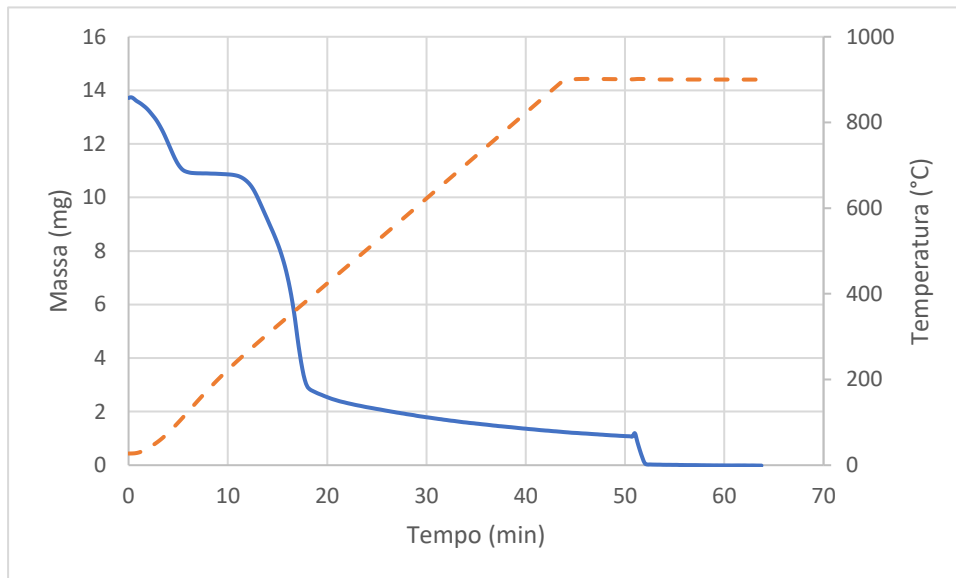


Figura 4.1 – Representação da massa (linha contínua) e da temperatura (linha a tracejado) em função do tempo de análise para a estilha de eucalipto.

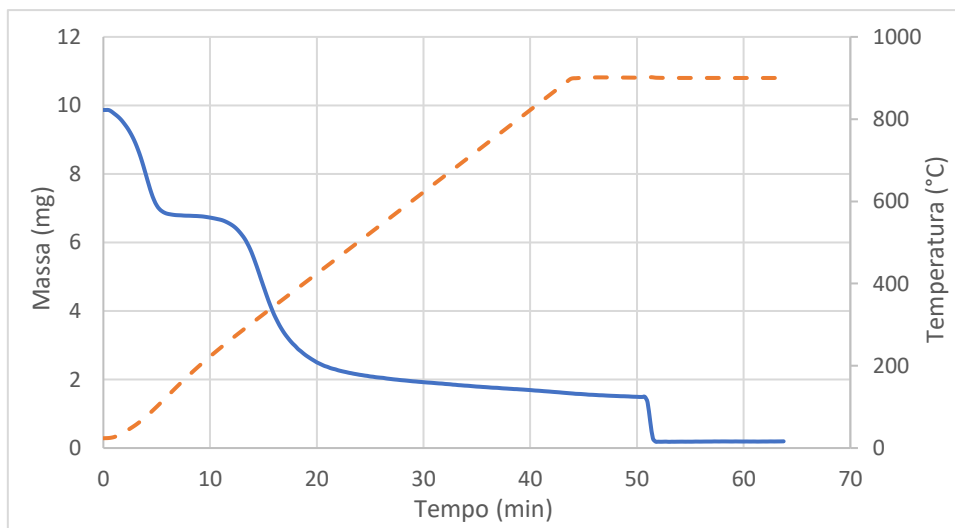


Figura 4.2 – Representação da massa (linha contínua) e da temperatura (linha a tracejado) em função do tempo de análise para o *wet white*.

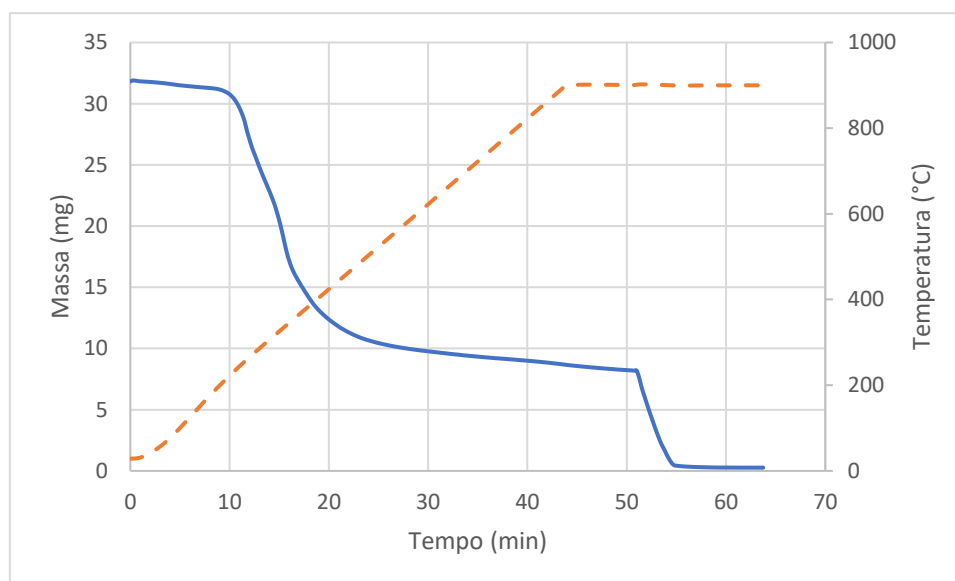


Figura 4.3 – Representação da massa (linha contínua) e da temperatura (linha a tracejado) em função do tempo de análise para o caroço de azeitona.

Tendo como base os dados obtidos, foi possível calcular o valor dos parâmetros do teor em humidade, voláteis, carbono fixo e cinzas. Na Tabela 4.2 encontram-se os valores determinados para a estilha de eucalipto, *wet white* e caroço de azeitona expressos em base seca, com exceção do teor de humidade.

Tabela 4.2 – Análise próxima de amostras de estilha de eucalipto, *wet white* e caroço de azeitona.

Amostra	Humidade (%)	Cinzas (%)	Voláteis (%)	Carbono Fixo (%)
Estilha de Eucalipto	19,00	0,03	90,25	9,72
<i>Wet White</i>	28,29	2,75	78,49	18,76
Caroço de Azeitona	1,00	0,90	73,92	25,18

Quando comparando os resultados obtidos pelos dois métodos para o teor em cinzas e em humidade, que se encontram na Tabela 4.1 e Tabela 4.2, verifica-se uma discrepância entre os valores obtidos para as amostras. Relativamente ao teor de humidade, este parâmetro é dependente das condições de armazenamento do material, e uma vez que os ensaios não foram efetuados em simultâneo explica o facto de existir tal discrepância. Para explicar a diferença observada no teor em cinzas, é necessário referir que as quantidades de amostra utilizadas no

ensaio convencional e na análise próxima diferem significativamente na ordem de grandeza, sendo que no ensaio convencional a quantidade de amostra usada é de 1 g e na análise próxima é aproximadamente 10 mg. Como tal, dada a quantidade de amostra usada na análise próxima, existe a possibilidade de esta não corresponder a uma amostra representativa da matéria prima. Assim, uma amostra heterogénea, e dependendo da quantidade usada, pode apresentar comportamentos diferentes entre ensaios.

Para a amostra de estilha de eucalipto, verifica-se que a humidade e o teor em cinzas determinados por termogravimetria são inferiores ao obtidos pelo método convencional. Como referido anteriormente, a humidade é dependente das condições de armazenamento da amostra, e visto que decorreu algum tempo entre análises, houve uma evaporação da água na amostra. Quanto ao teor em cinzas, verifica-se que os valores são inferiores a 0,1%.

Comparando os valores da Tabela 4.1 e da Tabela 4.2, observa-se que para o *wet white* há uma diferença na humidade da amostra e do teor de cinzas. Verifica-se que nos resultados obtidos por termogravimetria quando comparados ao método tradicional, que o valor da humidade é inferior e o valor de cinzas é superior quando calculados a partir de um termograma.

Analisando os resultados da análise próxima do caroço de azeitona, observa-se que a quantidade de água presente na amostra é reduzida, dado o facto da amostra ter sido seca. Também por análise do termograma verifica-se que no caso do caroço de azeitona, a massa diminui num valor próximo dos 200°C. Comparativamente com o *wet white*, a massa deste precursor diminui rapidamente após um ligeiro aumento da temperatura. Quanto ao teor em cinzas verifica-se que este é bastante reduzido, indicando uma baixa presença de compostos inorgânicos. Uma outra explicação para a diferença observada para o teor em cinzas pode estar relacionada com a temperatura a que foram produzidas. Neste sentido na análise próxima determinam-se as cinzas à temperatura de 900°C enquanto que no método tradicional são obtidas a 550°C. A temperatura mais elevada pode levar à degradação de alguns compostos inorgânicos presentes nas cinzas, reduzindo assim o conteúdo deste parâmetro na amostra.

Os diferentes materiais precursores apresentam diferentes valores de carbono fixo. Seria de esperar que os materiais de origem lenhosa apresentassem uma maior quantidade para este parâmetro. No entanto a estilha de eucalipto apresenta o menor valor de carbono fixo (9,72%). O *wet white* apresenta 18,76% de carbono fixo e o caroço de azeitona 25,18%.

4.2. Caracterização dos carbonizados e dos carvões ativados

Após as caracterizações dos materiais precursores, estes foram carbonizados e posteriormente ativados. Foram avaliados os rendimentos obtidos na pirólise (em base seca) e na ativação, bem como as características do carvão ativado final. Os dados referentes às carbonizações e ativações encontram-se no Anexo B.

4.2.1. Rendimento em carbonizado

Após a pirólise dos materiais (estilha de eucalipto e *wet white*) é possível calcular a perda de massa e consequentemente, o rendimento dos carbonizados.

No caso da estilha de eucalipto, efetuaram-se ensaios a temperaturas de carbonização diferentes de modo a verificar de que forma varia o rendimento em carbonizado com o aumento da temperatura. Assim, na Figura 4.4 pode-se observar o comportamento que a estilha tem quando submetida a diferentes temperaturas.

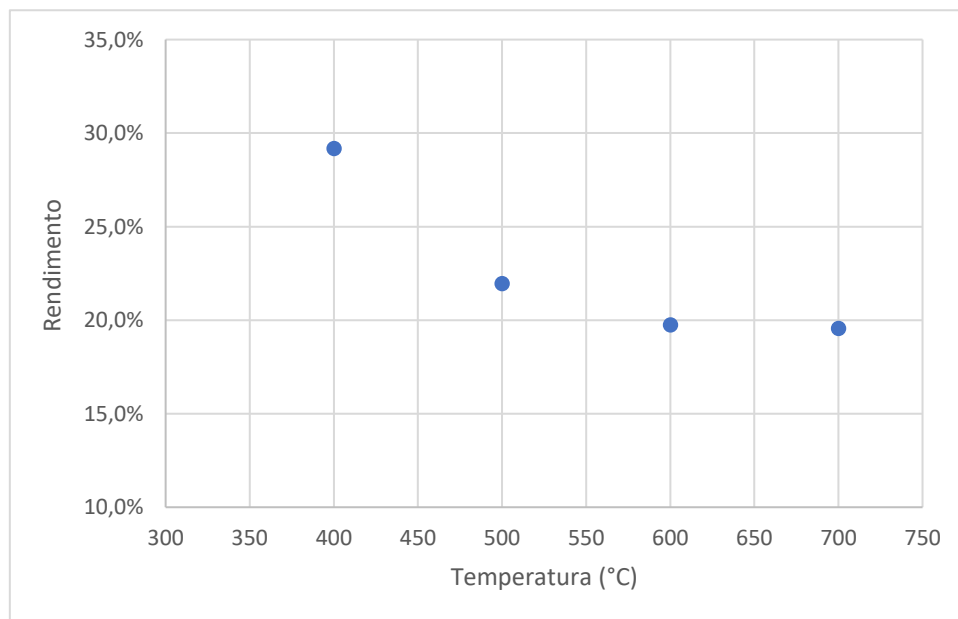


Figura 4.4 – Rendimento em carbonizado de estilha de eucalipto (base seca) em função da temperatura de carbonização.

Por análise da Figura 4.4 verifica-se que o rendimento em carbonizado baixa com a temperatura. No entanto, existe uma tendência para a estabilização, isto é, para temperaturas mais elevadas, o rendimento tende a manter-se constante a partir dos 600°C. Como tal, com base neste parâmetro, decidiu-se utilizar a temperatura de 600°C para proceder à carbonização da estilha de eucalipto.

Efetuarão-se também ensaios variando o tempo de permanência à temperatura de carbonização. Neste sentido, a estilha de eucalipto foi submetida a uma temperatura de 400°C, e alterou-se o tempo de carbonização de uma para duas horas. Após o final do ensaio calculou-se o rendimento obtido, sendo que para o tempo de 1 hora o rendimento foi de 29,2% e para o período de 2 horas o rendimento obtido foi de 28,7%. Com base nestes valores é possível afirmar que quanto maior o tempo de permanência à temperatura de carbonização, maior a perda de massa. No entanto, esta perda não é considerável para o aumento do período em 1 hora. Cerca de 35 ensaios foram efetuados à temperatura de 600°C, tendo-se obtido um rendimento médio de carbonizado de $20,6 \pm 1,13\%$. Pelo termograma apresentado na Figura 4.1 era de esperar obter um rendimento de 15,2%. No entanto o rendimento obtido foi superior, pelo que a amostra analisada por termogravimetria pode não ser significativa.

Relativamente à carbonização do *wet white*, também foi avaliado o rendimento com o aumento da temperatura. Para este efeito, utilizaram-se as temperaturas de 500 e 800°C, tendo-se obtido valores de rendimento de 28,6% e 25,1%, respetivamente. Como foi verificado com a estilha de eucalipto que o tempo de residência pouco influencia o rendimento, decidiu-se pirolisar o *wet white* à temperatura de 800°C e com um tempo de residência de 1 hora. Em média, na carbonização do *wet white* a 800°C, obteve-se um rendimento de $25,1 \pm 2,08\%$. Comparando com a análise termogravimétrica, por leitura no gráfico à temperatura de 800°C obter-se-ia um rendimento de 24,6%. Este valor é concordante com rendimento obtido para a amostra.

4.2.2. Ativação física

Após a caracterização e carbonização dos materiais precursores, procedeu-se à sua ativação. Como referido anteriormente, somente o carbonizado produzido a partir da estilha de eucalipto foi ativado fisicamente, com recurso ao uso de dióxido de carbono. No final da ativação, sabendo a massa introduzida e a massa final de carvão ativado, calculou-se o grau de queima. Para o material em estudo com a temperatura de ativação de 900°C obteve-se em média um *burn-off* de $27,9 \pm 1,49\%$. Este valor indica que existe uma perda de massa correspondente a mais de um quarto da amostra.

4.2.3. Ativação química

Para os materiais que foram ativados quimicamente com KOH calculou-se o rendimento da ativação antes e após lavagem do carvão ativado. O rendimento da ativação antes da lavagem

(η_{KOH}) foi calculado a partir da massa inicial do material impregnado (contém o catalisador) e a massa do material ativado após sair do reator.

Para o precursor *wet white* carbonizado obteve-se média para η_{KOH} um valor de $59,8 \pm 3,82\%$, ou seja, houve uma perda de massa correspondente a quase metade da massa da amostra. Se o cálculo do rendimento for efetuado com base na massa de carvão obtido após a lavagem (contempla todas as perdas) obtém-se um valor médio de $50,8 \pm 5,50\%$.

Relativamente ao caroço de azeitona, a impregnação foi efetuada com o material seco. Deste modo os rendimentos calculados são apresentados em função da massa do precursor sem sofrer tratamento térmico. Obtido o carvão ativado, o valor de η_{KOH} foi, em média, de $47,1 \pm 3,33\%$, sendo o rendimento após lavagem de $14,8 \pm 4,90\%$.

No rendimento após lavagem os valores diferem bastante, mas é necessário referir que o carvão ativado de *wet white* foi produzido a partir do carbonizado pelo que houve uma perda de massa prévia no processo de carbonização. Se considerar esta perda de massa, o rendimento em carvão ativado de *wet white* baixa significativamente para $12,8\%$, um valor próximo do obtido para o caroço de azeitona.

4.3. Caracterização textural dos carbonizados e dos carvões ativados

Os materiais obtidos por carbonização e por ativação dos diferentes precursores foram caracterizados texturalmente.

Determinaram-se as isotérmicas de adsorção/dessorção de nitrogénio à temperatura de 77 K para os diferentes materiais, apresentando-se na Figura 4.5 as isotérmicas obtidas. Para comparação, foi também determinada a isotérmica do carvão comercial Norit ROW 0,8.

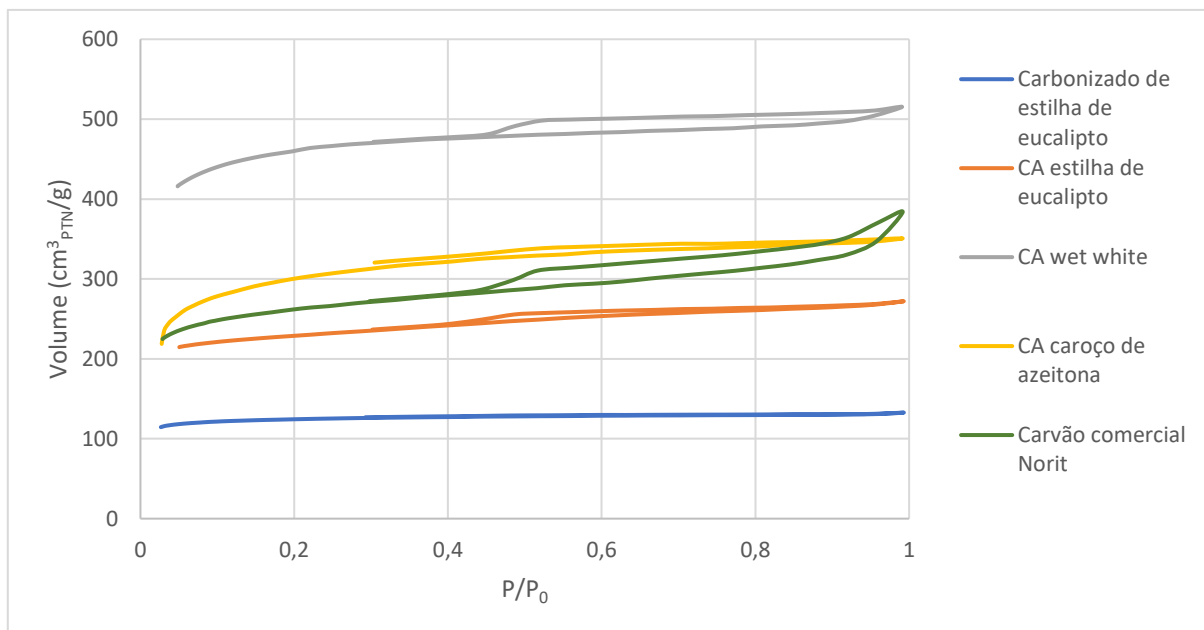


Figura 4.5 – Isotérmicas de adsorção/dessorção de nitrogénio para os diferentes materiais obtidos.

As isotérmicas representadas na Figura 4.5 são semelhantes a isotérmicas do tipo I, que são características de sólidos microporosos com uma área superficial externa reduzida. As isotérmicas de tipo I também são caracterizadas pelo facto de quando a pressão relativa tende para 1, a quantidade adsorvida tende para um valor limite, sendo este influenciado pelo volume de microporos [36]. No entanto as isotérmicas apresentadas apresentam alguma inclinação, principalmente a isotérmica do carvão ativado comercial, o que indica a presença de área externa. Quanto mais inclinada a isotérmica maior é a contribuição dos poros diferentes de microporos para a área superficial específica do material.

Por análise da Figura 4.5 verifica-se que para pressões relativas inferiores a 0,1 as curvaturas das isotérmicas são mais acentuadas para os carvões ativados (CA) obtidos a partir do resíduo de *wet white* e de caroço de azeitona. Esta curvatura é devida à presença microporos

e quanto mais acentuada for, mais larga é a distribuição de microporos. Neste sentido, pode-se afirmar que o carvão ativado obtido a partir de caroço de azeitona e o carvão ativado obtido a partir do resíduo de *wet white* apresentam uma distribuição de tamanho de microporos mais larga.

Também se observa que as isotérmicas dos carvões ativados e do carvão ativado comercial apresentam histerese, ou seja, a curva de dessorção não coincide com a curva de adsorção, o que indica uma irreversibilidade. A histerese é um fenómeno associado com a condensação capilar em estruturas mesoporosas [36].

Observa-se que os ramos de dessorção e adsorção são paralelos durante uma elevada gama de valores de pressões relativas e apresentam uma orientação quase horizontal. As histereses identificadas para os carvões são do tipo H4. Neste tipo de histerese, a isotérmica é do tipo I característica de materiais microporosos. O tipo H4 é associado a poros estreitos com o formato de fenda [36].

Com base na Figura 4.5, pode-se afirmar que os carvões com a maior quantidade adsorvida apresentam uma maior área superficial específica. Assim, ordenando por ordem decrescente de áreas superficiais, obteve-se: CA de *wet white*, CA de caroço de azeitona, carvão ativado comercial Norit, CA de estilha de eucalipto e por fim o carbonizado de estilha de eucalipto. No caso da inclinação da isotérmica, o carvão comercial apresenta uma maior quantidade de poros diferentes de microporos quando comparado aos restantes materiais. Analisando a histerese das diferentes isotérmicas, pode-se admitir uma presença mais acentuada de mesoporos no carvão comercial Norit, uma vez que a curva de dessorção é mais afastada da curva de adsorção.

A partir das isotérmicas de adsorção e por aplicação do método BET determinaram-se as áreas superficiais específicas dos carvões ativados. Os valores obtidos foram comparados com os obtidos na determinação do número de iodo. Para além dos carvões preparados, a determinação da área superficial específica também foi efetuada para o carvão comercial Norit ROW 0.8.

Inicialmente verificou-se o nº de iodo para o carbonizado de estilha de eucalipto preparado à temperatura de 400 e 700°C. O nº de iodo obtido para o carbonizado preparado a 400°C foi de 137,0 m²/g e para o preparado a 700°C foi de 303,5 m²/g. Deste modo pode-se afirmar que a temperaturas mais elevadas ocorre o desenvolvimento da estrutura porosa do carbonizado.

Para termos de comparação foram efetuados ensaios de determinação do nº de iodo e da área superficial pelo método de BET para o carbonizado e o carvão ativado de estilha de

eucalipto, para o carvão ativado produzido a partir de *wet white* e de caroço de azeitona e para o carvão comercial Norit. Neste sentido encontram-se os resultados destas determinações na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Registo dos resultados das determinações do nº de iodo e da área superficial pelo método de BET ².

Determinação	Carbonizado estilha de eucalipto (600°C)	CA Estilha de Eucalipto	CA <i>wet white</i>	CA caroço de azeitona	Carvão comercial Norit
Nº de iodo (m ² /g)	-	574,6	1369,2	-	-
S _{BET} (m ² /g)	496,5	725,6	1442,6	1120,2	992,3

Na determinação da área superficial específica do carbonizado foi utilizado o material produzido a 600°C, tendo-se obtido uma área superficial de 496,5 m²/g.

Relativamente ao carvão ativado obtido a partir de estilha de eucalipto o valor obtido para o nº de iodo foi de 574,6 m²/g, enquanto que para S_{BET} o valor foi de 725,6 m²/g. Comparando os dois valores, verifica-se a existência de uma diferença de 151 m²/g. Normalmente esta diferença pode ser explicada pela existência de microporos de menores dimensões.

Para o resíduo de *wet white* carbonizado determinou-se o número de iodo e para o carvão ativado produzido a partir deste, analisou-se por ambos os métodos. Para o carbonizado, o valor da determinação do número de iodo foi baixo, cerca de 24,5 m²/g, ou seja, este carbonizado apresenta um baixo desenvolvimento textural. No caso do carvão ativado de *wet white*, a determinação do nº de iodo resultou num valor de 1369,2 m²/g, enquanto que pelo método de BET o valor foi de 1442,6 m²/g para o carvão do mesmo lote. No entanto foram preparados mais lotes de carvão ativado, tendo sido todos caracterizados, e o melhor carvão ativado em termos de S_{BET} de apresenta um valor de 1756,3 m²/g.

No que diz respeito ao carvão ativado preparado a partir de caroço de azeitona isento de óleos e gorduras, a determinação da área superficial específica só foi determinada por adsorção de nitrogénio. Visto que para este material não houve a produção de um carbonizado, pois a ativação foi feita num só passo, a análise efetuada incidiu sobre o produto final. Deste modo, para o carvão obtido a área superficial determinada foi de 1120,2 m²/g.

² Nota: Quando a determinação não foi efetuada o resultado é apresentado sobre a forma de “-“.

Para efeitos de comparação, também foi analisado o carvão comercial Norit ROW 0,8 e a área superficial específica obtida pelo método BET foi de 992,3 m²/g.

Comparando os diversos materiais de carbono obtidos, verifica-se que carvão ativado o produzido a partir do carbonizado de *wet white* por ativação química apresenta a área superficial mais elevada, seguido do carvão ativado obtido a partir de caroço de azeitona. É de referir que ambas as ativações foram de natureza química, estando de acordo com o que foi referenciado no Ponto 1.3, pois apresentam uma área superficial específica mais elevada do que o carvão ativado por ativação física.

Para determinar o volume de microporos e a área externa (relativa a mesoporos e a macroporos), recorreu-se á análise das isotérmicas de adsorção de N₂ pelo método t, usando a isotérmica de adsorção padrão para um carvão não poroso [30]. Foram calculados os valores do volume de microporos e área externa, e por diferença calculou-se a área superficial correspondente aos microporos. Na Tabela 4.4 encontram-se os valores determinados para o volume de microporos (V_{mic}), volume total de poros (V_p), área externa (S_t), área correspondente a microporos (S_{micro}) e o valor da área superficial específica da amostra (S_{BET}). Os cálculos efetuados e as representações do volume adsorvido em função de t encontram-se no Anexo C.

Tabela 4.4 – Registo dos valores de volume de microporos (V_{mic}), volume total de poros (V_p), área externa (S_t), área correspondente a microporos (S_{micro}) e do valor da área superficial específica (S_{BET}) dos materiais obtidos.

Amostra	Carbonizado de Estilha de Eucalipto	CA Estilha de Eucalipto	CA Caroço de Azeitona	CA <i>Wet white</i>	Carvão comercial Norit
V_{mic} (cm ³ _{PTN} /g)	0,20	0,37	0,49	0,69	0,38
V_p (cm ³ /g)	0,20	0,41	0,54	0,78	0,54
S_t (m ² /g)	4,3	33,3	43,0	80,3	106,0
S_{micro} (m ² /g)	492,2	691,9	1077,2	1676,0	886,3
S_{BET} (m ² /g)	496,5	725,3	1120,2	1756,3	992,3

Comparando o carbonizado e o carvão ativado obtidos a partir da estilha de eucalipto, verifica-se que existe um aumento do valor de todos os parâmetros, pelo que se destaca o volume de microporos e a área externa. Neste sentido o volume de microporos aumentou, isto é, houve o desenvolvimento dos microporos presentes no carvão. O facto de a área externa ter aumentado advém do alargamento dos microporos durante o processo de ativação. Com base

nestes dados, pode-se afirmar que a presença da atmosfera oxidante desenvolve a textura do carvão, por aumento da quantidade de microporos e por alargamento dos mesmos.

Tendo em conta os resultados expressos na Tabela 4.4 e por comparação com as deduções retiradas da Figura 4.5, confirma-se que a área externa do carvão comercial é a mais elevada. Também se pode observar que os carvões ativados quimicamente apresentam um valor superior de área externa quando comparados com o carvão ativado de estilha de eucalipto por ativação física. Apesar destes valores serem superiores, só representam uma pequena percentagem da área superficial específica. No caso do carvão *wet white* a área externa corresponde a 4,6% da área total, enquanto que para o caroço de azeitona, esta só corresponde a 3,8%. Para o carvão de estilha de eucalipto, a área diferente de microporos corresponde a 4,6%, igualando percentagem do carvão *wet white*. No caso do carvão comercial Norit, a percentagem de área externa é mais elevada que nos outros carvões e corresponde a 10,7% da área superficial específica do material. Comparando a estilha carbonizada e ativada, novamente se verifica um aumento da área externa, pois no carbonizado esta corresponde a 0,9% da área total.

Nos carbonizados e nos carvões ativados foi também determinado o volume total de poros (V_p). O volume total de poros foi determinado a partir das isotérmicas de adsorção, utilizando o volume adsorvido ($\text{cm}^3_{\text{PTN/g}}$) à pressão relativa de 0,95 e convertido para volume de líquido (nitrogénio) adsorvido. Assim, na Tabela 4.4 pode-se encontrar os valores para o volume total de poros determinados para os diferentes carvões.

Tal como era de esperar, o carvão ativado de *wet white* apresenta o maior valor para o volume de poros, uma vez que apresenta a maior área superficial e o maior volume de microporos. Do mesmo modo, o carbonizado de estilha de eucalipto, que não apresenta as suas características texturais desenvolvidas, é o que apresenta o menor volume de poros. Com o tratamento que foi aplicado para obter o carvão ativado a partir do carbonizado de estilha de eucalipto, nota-se que houve o desenvolvimento da estrutura porosa. Comparando o carvão comercial com o caroço de azeitona, verifica-se que os valores do volume de poros são iguais. Assim, a diferença apresentada na área superficial específica é função da quantidade de microporos, pois o carvão ativado do caroço de azeitona dispõe de um volume mais elevado de microporos.

4.4. Química superficial

A presença de grupos funcionais pode afetar a adsorção no carvão, pelo que se analisou a química superficial. Para tal, foram aplicados dois métodos para a sua determinação: o método de Boehm e a espectroscopia de infravermelho (FTIR).

O método de Boehm permite quantificar alguns grupos funcionais ácidos e a basicidade total do carvão. Para proceder à determinação dos grupos funcionais foram utilizadas titulações ácido-base. Os resultados referentes a esta determinação encontram-se na Tabela 4.5. Os carvões caracterizados por este método foram o Norit e o carvão *wet white*.

Tabela 4.5 – Registo das quantidades dos grupos funcionais presentes no carvão pelo método de Boehm em mmol/g_{carvão}.

Amostra	Carboxílicos	Lactonas	Fenólicos	Basicidade Total
Carvão comercial Norit	0,676	ND	0,203	0,555
Carvão ativado <i>wet white</i>	0,394	0,474	2,06	2,17

Observando a Tabela 4.5 verifica-se que a presença de grupos funcionais é mais elevada no carvão ativado de *wet white*. Um elevado conteúdo em oxigénio leva a uma maior acidez e torna a superfície do carvão mais catiónica [37]. Com base nos resultados obtidos, pode-se afirmar que o carvão produzido por ativação química com KOH do carbonizado de *wet white* apresenta uma maior quantidade de grupos ácidos que o carvão comercial. Deste modo, o conteúdo em oxigénio do carvão *wet white* é mais elevado. Uma vez que a ativação recorreu a hidróxido de potássio (KOH), é possível que a formação dos grupos funcionais tenha ocorrido na presença do KOH, pois esta molécula contém oxigénio. Comparando os dois carvões, é de notar que no carvão *wet white* a presença de grupos fenólicos é cerca de 10 vezes superior quando comparado com o carvão ativado comercial Norit. No entanto, a quantidade de grupos carboxílicos é inferior à determinada para o carvão comercial.

Para o caso da basicidade total, na Tabela 4.5 verifica-se um valor superior para o carvão *wet white*. A basicidade total tem origem na presença dos seguintes grupos: pironas, cromenos, éteres e carbonilos [37]. O método de Boehm não permite a identificação destes grupos, mas dá uma indicação que o carvão *wet white* apresenta uma maior quantidade de grupos básicos do que o carvão ativado Norit.

Uma vez que a análise pelo método de Boehm não permite a identificação de alguns grupos funcionais, recorreu-se ao uso da espectroscopia de infravermelho, pois permite a

identificação de ligações entre os átomos e deste modo é possível identificar os grupos presentes. Assim, foram analisadas amostra de carbonizado e carvão ativado de *wet white* e do carvão comercial.

Na Figura 4.6 encontra-se o espectro obtido para o carbonizado de *wet white*.



Figura 4.6 – Representação gráfica do espectro obtido para o carbonizado de *wet white*.

Por análise do espectro que se encontra na Figura 4.6 verifica-se a presença de um pico próximo dos 2400 cm⁻¹. Este pico normalmente está associado ao dióxido de carbono. Uma vez que o dióxido de carbono é um gás à temperatura ambiente, o pico do espectro indica a presença de CO₂ atmosférico aquando a aquisição dos dados. Excluindo este pico, o restante espectro pode apresentar algumas bandas pouco pronunciadas.

A quantidade de carbonizado utilizado foi extremamente reduzida (algumas mg), pois este material é opaco e a célula de brometo de potássio (KBr) tem de ser transparente o suficiente para a radiação atravessar. Neste sentido, a presença dos grupos funcionais pode não ser evidente, pois o equipamento não apresenta sensibilidade suficiente para detetar quantidades tão reduzidas. No entanto verifica-se a presença de algumas bandas que, segundo a Tabela 3.1, são correspondentes a grupos fenólicos (alongamento da ligação C-OH na gama 1000-1220 cm⁻¹ e ligação O-H na gama de 1160-1200 cm⁻¹). A banda na zona de 2500-3620 cm⁻¹ pode corresponder à presença de humidade no carvão.

Para tentar ultrapassar a falta de sensibilidade do equipamento, utilizou-se um equipamento de ATR (reflexão total atenuada) e uma maior quantidade de amostra. No entanto a quantidade de ruído obtida por este método era demasiado elevada, pelo que não se obteve espectros para as amostras por ATR.

O carvão de *wet white* também foi analisado por FTIR. Neste sentido, na Figura 4.7 encontra-se a comparação entre os espectros do carbonizado e do carvão ativado.

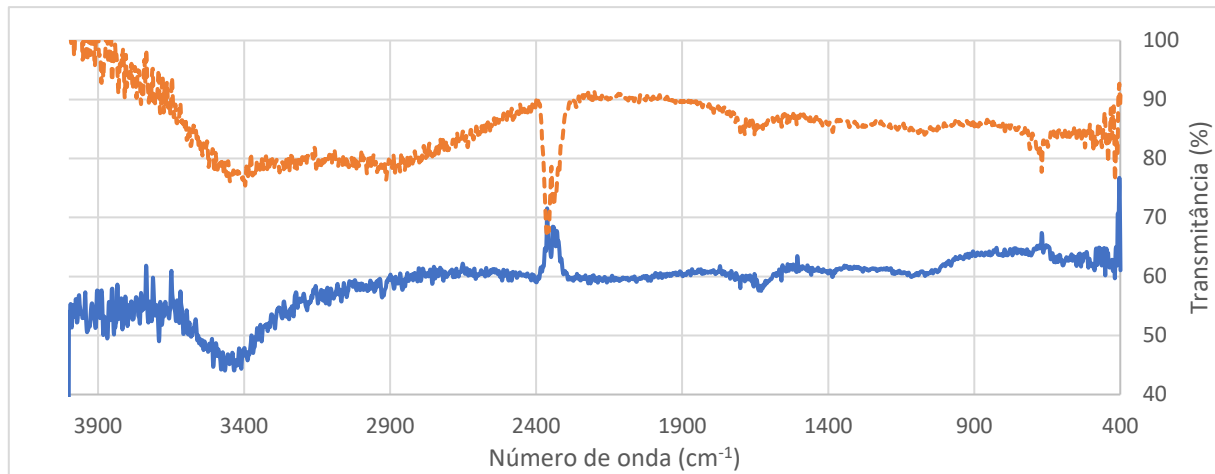


Figura 4.7 – Comparação entre os espectros de *wet white* carbonizado (a laranja) e do seu carvão ativado (a azul).

Analisando os dados obtidos nos dois espectros, observa-se uma variação no pico próximo de 2400 cm^{-1} , o que indica uma variação da quantidade de CO_2 atmosférico. Tal como no carbonizado, no carvão ativado também se verifica uma banda de alongamento a $1000\text{-}1220\text{ cm}^{-1}$ e uma banda a $1160\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ correspondentes aos grupos fenólicos. Também se podem observar algumas bandas correspondentes aos grupos carboxílicos ($1120\text{-}1200$ e $1665\text{-}1760$) e a lactonas ($1160\text{-}1370$ e $1675\text{-}1790\text{ cm}^{-1}$). Deste modo é possível observar a presença dos grupos determinados pelo método de Boehm por espectroscopia de infravermelho.

O último carvão a ser analisado por este método foi o carvão comercial. Assim na Figura 4.8 está representado o espectro de infravermelho para este carvão.



Figura 4.8 – Representação gráfica do espectro obtido para o carvão comercial Norit.

Nos espetros não é visível a presença de picos evidentes. Se considerar as bandas a 1160-1200 e 1000-1220 cm^{-1} pode-se afirmar a presença de grupos fenólicos. Pode-se observar bandas correspondentes a lactonas, apesar de não terem sido determinadas pelo método de Boehm. Também se consegue identificar alguns grupos ácidos carboxílicos com bandas a 1120-1200 e 1665-1790.

No carvão ativado produzido a partir de *wet white* e no carvão comercial Norit ROW, as bandas correspondentes aos grupos ácidos carboxílicos, lactonas e fenólicos são visíveis, pelo que estes grupos funcionais podem estar presentes em ambos os carvões.

Comparando os dois métodos utilizados, verificam-se algumas diferenças entre os dois. Pela espectroscopia, foi possível a identificação de álcoois ou fenóis, grupos ácidos carboxílicos e lactonas para o *wet white*. No método de Boehm, foi possível obter valores que confirmassem a presença destes compostos na amostra. Para o carvão comercial também se observam alguns grupos funcionais, no entanto não é possível corresponder todos os dados obtidos pelo método de Boehm à espectroscopia por infravermelho. Por comparação do carbonizado e do carvão ativado de *wet white* verifica-se uma ligeira diferença no espetro, que pode estar associada ao aumento de concentração de grupos funcionais no carvão ativado.

Ambos os métodos apresentam desvantagens na caracterização dos grupos funcionais à superfície do carvão. O método de Boehm permite a identificação de alguns grupos ácidos, mas não dos grupos básicos. A espectroscopia de infravermelho, para além de ser um método qualitativo, é amplamente afetado por variações na atmosfera e pelo facto de a amostra ter uma natureza opaca, o que não permite a criação de células de KBr com quantidades mais elevadas de carvão. Como referido anteriormente, de forma a minimizar os empecilhos utilizou-se o ATR, mas sem efeito, pois o ruído observado neste método não permitiria a determinação da presença dos grupos funcionais com algum grau de certeza.

4.5. Análise elementar qualitativa

Com o intuito de determinar qualitativamente a composição das amostras recorreu-se à fluorescência de raio-X. Neste sentido, foram utilizados os dois perfis para a deteção dos diversos elementos. As amostras analisadas foram o carvão comercial Norit, o *wet white*, o caroço de azeitona e os respetivos carbonizados e carvões ativados. Como ensaios preliminares para a produção de carvão ativado a partir de outros materiais foi analisado um couro acabado e o seu carbonizado obtido à temperatura de 650°C.

A representação dos espectros de fluorescência é apresentada na forma de intensidade (cps ou *counts per second*) em função da energia (keV).

✓ Estilha de Eucalipto

A estilha de eucalipto e os seus derivados (carbonizado a 600°C e carvão ativado) foram analisados, sendo que na Figura 4.9 se encontram os espectros para o perfil PW1 e na Figura 4.10 os espectros para o perfil PW3.

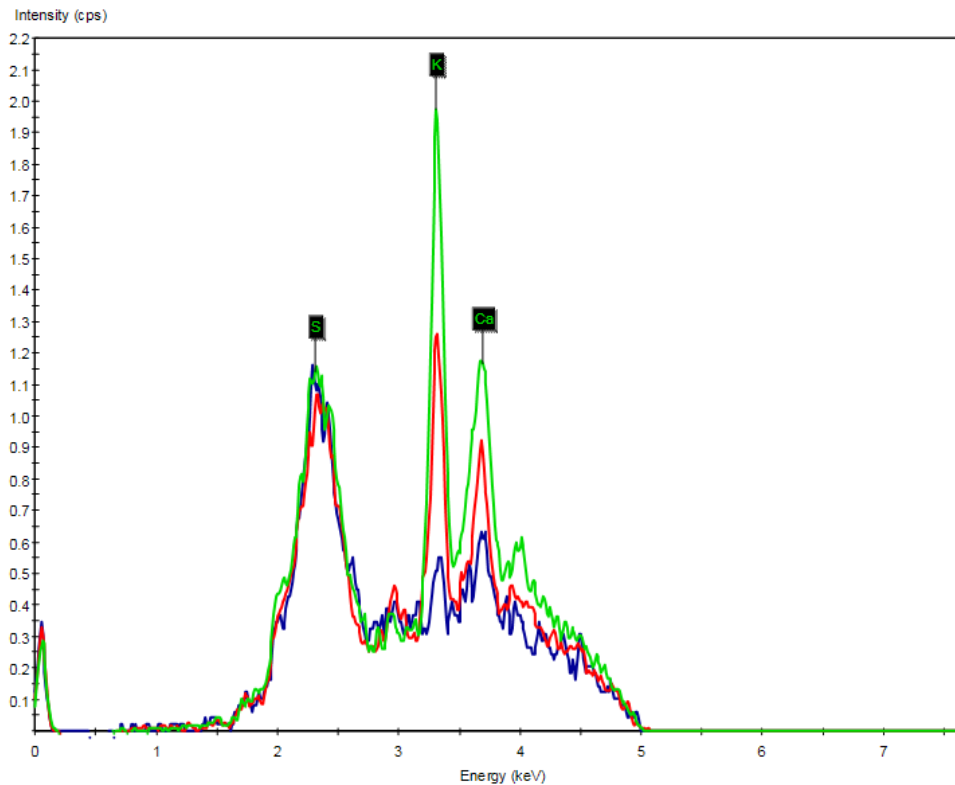


Figura 4.9 – Espectros de fluorescência das amostras de estilha de eucalipto (azul), do seu carbonizado (vermelho) e do carvão ativado (verde) pelo perfil PW1.

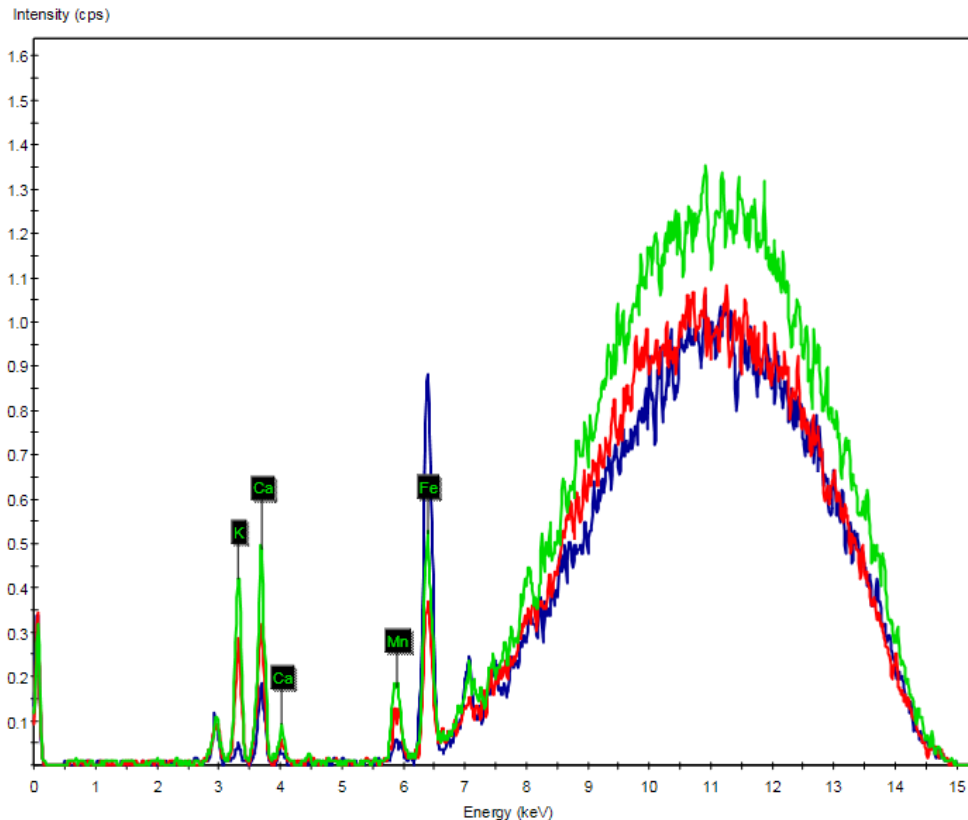


Figura 4.10 – Espectros de fluorescência das amostras de estilha de eucalipto (azul), do seu carbonizado (vermelho) e do carvão ativado (verde) pelo perfil PW3.

Por análise da Figura 4.9 encontram-se bem definidos os picos correspondentes ao potássio, enxofre e cálcio. Neste sentido, observa-se que o pico correspondente ao enxofre não apresenta muita variação entre as várias amostras. Quanto ao potássio e ao cálcio verifica-se um aumento da intensidade do pico, sendo que o carvão ativado apresenta os picos de maior intensidade e a estilha de eucalipto apresenta picos menos pronunciados. Esta variação pode ser explicada pelo facto de a amostra perder matéria volátil durante os tratamentos e deste modo haver uma concentração destes elementos.

Analisando a Figura 4.10, para além dos picos do potássio e do cálcio, ainda são visíveis picos correspondentes ao manganês e ao ferro. Para o manganês, tal como para o cálcio e o potássio, a sua concentração aumenta com a temperatura dos tratamentos sofridos (pirólise e ativação). Contrariamente ao que era de esperar, para o ferro existe uma maior concentração no material virgem e a menor concentração encontra-se para o carbonizado, sendo que a quantidade presente no material ativado apresenta um valor intermédio. Para que tal ocorra, é possível que tenha ocorrido uma contaminação das amostras durante a pirólise e a ativação.

✓ *Wet white*

No que diz respeito ao carbonizado e carvão ativado a partir de resíduos de *wet white*, estes também foram analisado por XRF. Como tal, na Figura 4.11 encontram-se as representações dos espectros obtidos pelo perfil PW1 e na Figura 4.12 os espectros obtidos pelo perfil PW3.

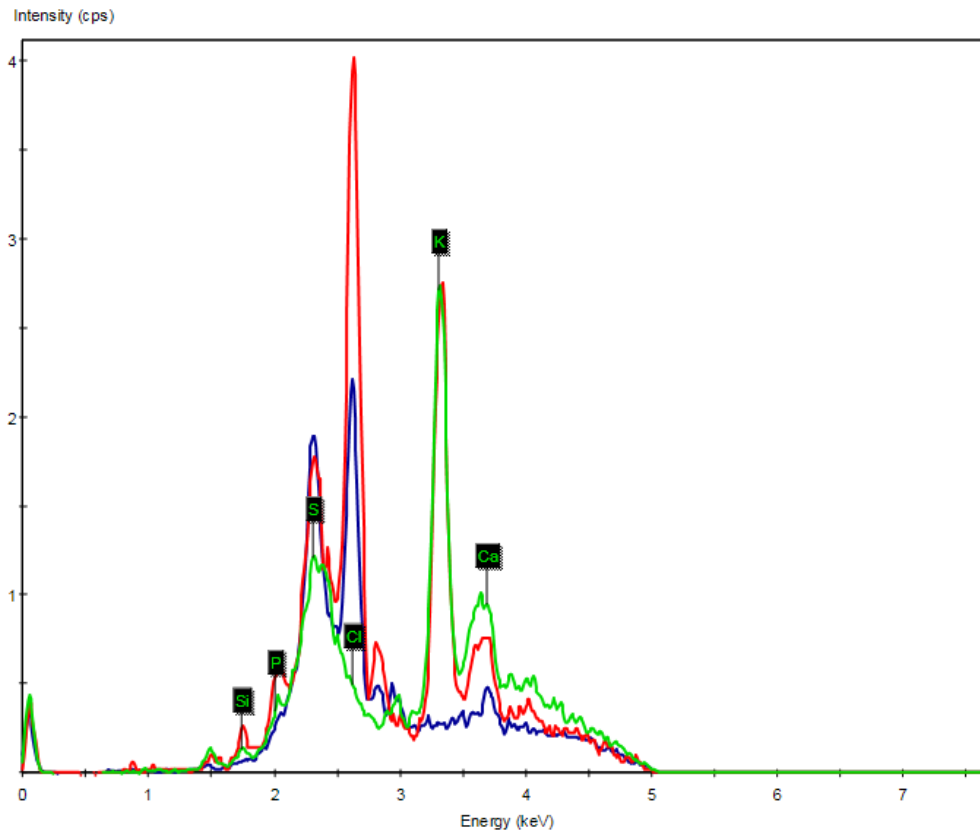


Figura 4.11 – Espectros de fluorescência das amostras de *wet white* (azul), do seu carbonizado (vermelho) e do carvão ativado (verde) pelo perfil PW1.

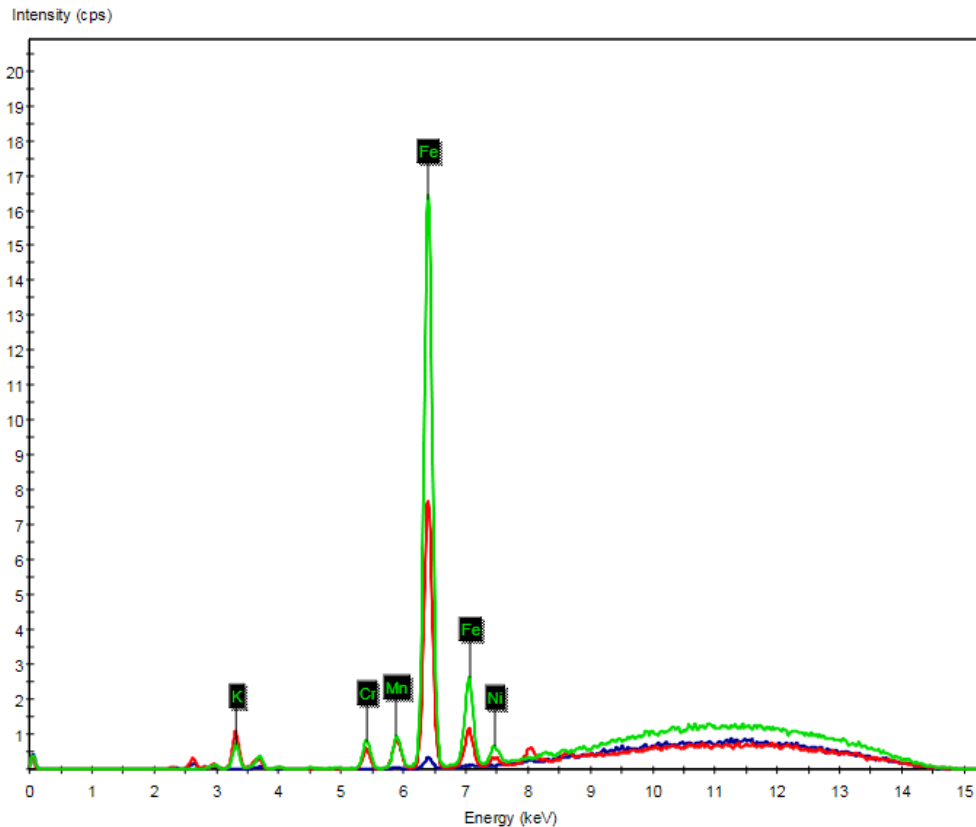


Figura 4.12 – Espectros de fluorescência das amostras de *wet white* (azul), do seu carbonizado (vermelho) e do carvão ativado (verde) pelo perfil PW3.

Por observação da Figura 4.11 verifica-se a presença de silício, fósforo, enxofre, cloro, potássio e cálcio. As quantidades de silício e fósforo são mínimas dado que os picos são pouco pronunciados. Para estes materiais, verifica-se que a concentração de enxofre diminui com o aumento da temperatura do tratamento térmico. O potássio e o cálcio aumentam a concentração no carbonizado e no carvão ativado. Torna-se necessário referir que a presença de potássio na amostra sem tratamento não é visível, pelo que o aumento deste elemento no material não deveria ser tão significativo. No caso do cloro verifica-se um aumento da concentração do *wet white* para o carbonizado, no entanto, para o carvão ativado a presença de cloro não se verifica. Uma vez que o carvão ativado foi lavado após a ativação, pode ter ocorrido a lixiviação deste composto.

Na análise da Figura 4.12 observam-se picos do potássio, crómio, manganês, ferro e níquel. A presença de crómio, manganês e níquel no *wet white* é praticamente nula, pelo que os picos obtidos para o carvão ativado e para o carbonizado devem ter origem na contaminação por parte do recipiente que é levado ao forno pirolítico. O aumento da quantidade de ferro também pode ser explicado pela contaminação ou por concentração do elemento na amostra. No caso de haver contaminação, a presença de metais como o crómio, manganês, níquel e ferro

podem ser explicadas pelo facto de se utilizar um recipiente em aço inoxidável, material que pode conter na sua composição estes elementos.

✓ Carço de Azeitona

O carço de azeitona e o carvão produzido a partir deste foram analisados por fluorescência de raios-X, utilizando os dois perfis. Neste sentido, na Figura 4.13 e na Figura 4.14 encontram-se os espectros obtidos pelo perfil PW1 e pelo perfil PW3, respetivamente.

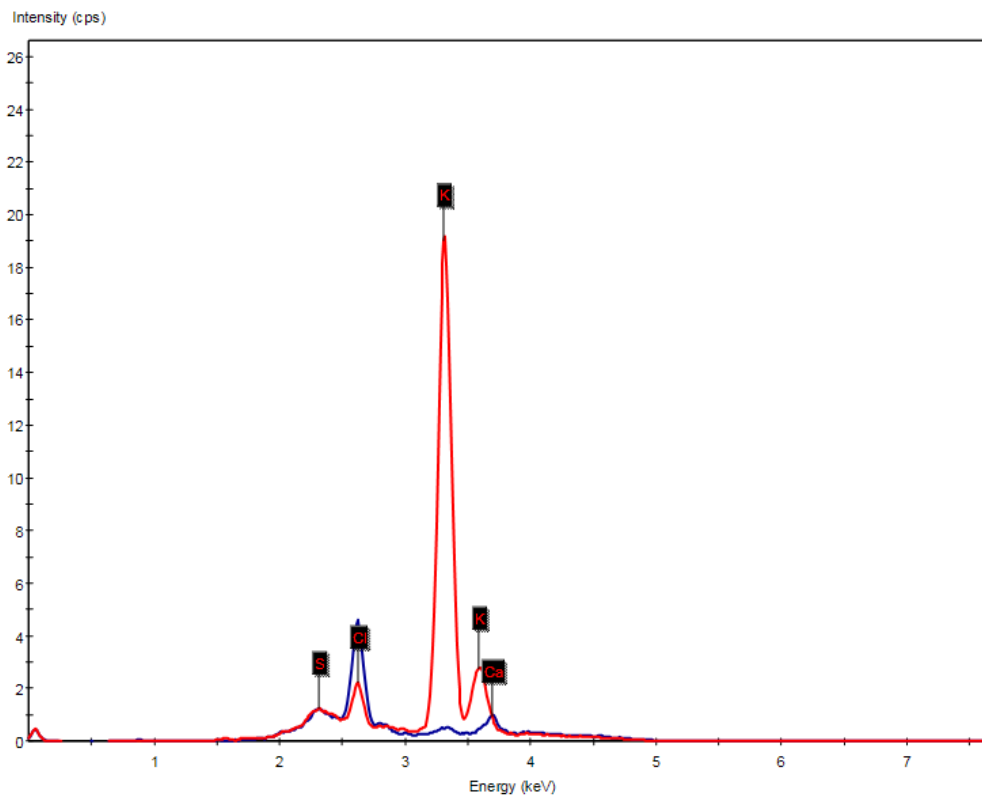


Figura 4.13 – Espectros de fluorescência das amostras de carço de azeitona (azul), do seu carvão ativado (vermelho) pelo perfil PW1.

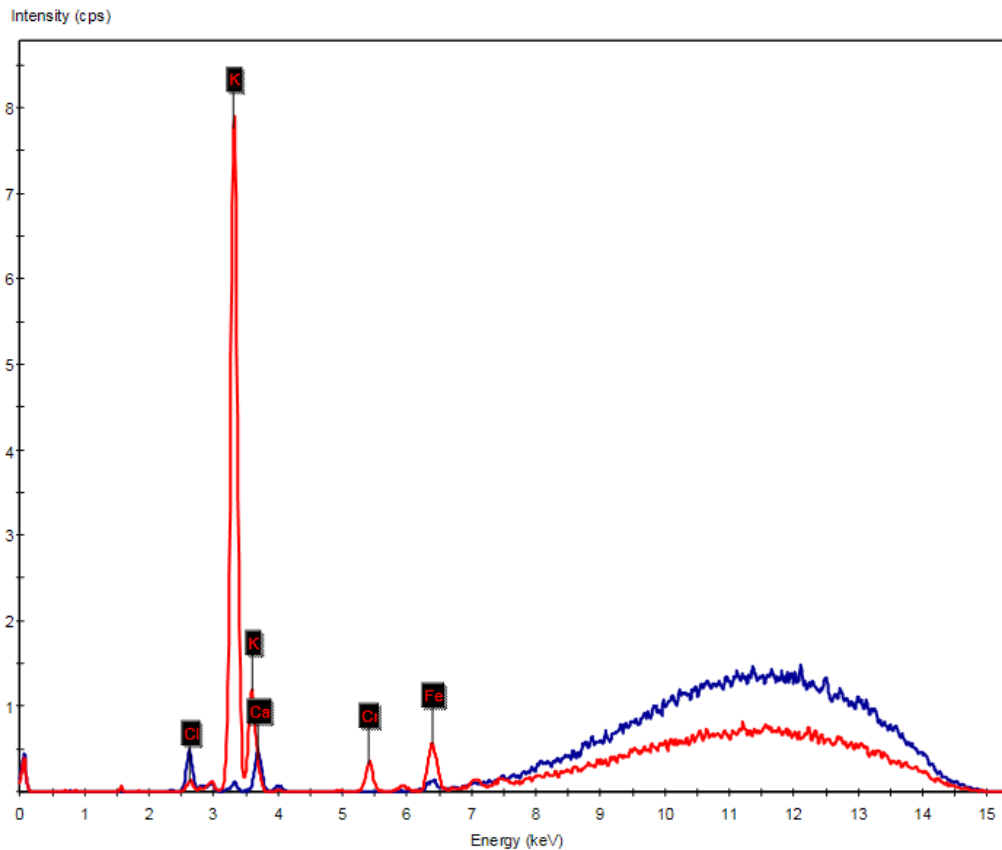


Figura 4.14 – Espectros de fluorescência das amostras de caroço de azeitona (azul), do seu carvão ativado (vermelho) pelo perfil PW3.

Comparando os espectros obtidos na Figura 4.13 verifica-se que a concentração de enxofre se mantém constante, que o cloro e o cálcio diminuem no carvão ativado e que existe um aumento significativo do potássio. O aumento do potássio pode ser explicado pelo material inicial ter sido impregnado com hidróxido de potássio, tendo este ficado na sua estrutura. Com a lavagem do carvão, o cloro e o cálcio podem ter sido removidos da estrutura do carvão.

Na Figura 4.14 para além dos compostos determinado pelo perfil PW1, observa-se a presença de crómio e ferro. No caroço de azeitona existe uma pequena quantidade de ferro, pelo que o aumento deste pode ser explicado por uma concentração na amostra. Relativamente ao crómio, tal como no carbonizado e carvão ativado do *wet white*, este pode ter origem na contaminação por parte do recipiente produzido a partir aço inoxidável.

✓ Carvão comercial Norit

Após o estudo da fluorescência de raios-X do carvão comercial, obtiveram-se os espectros deste material por ambos os perfis. Na Figura 4.15 e Figura 4.16 encontram-se representados os espectros referidos.

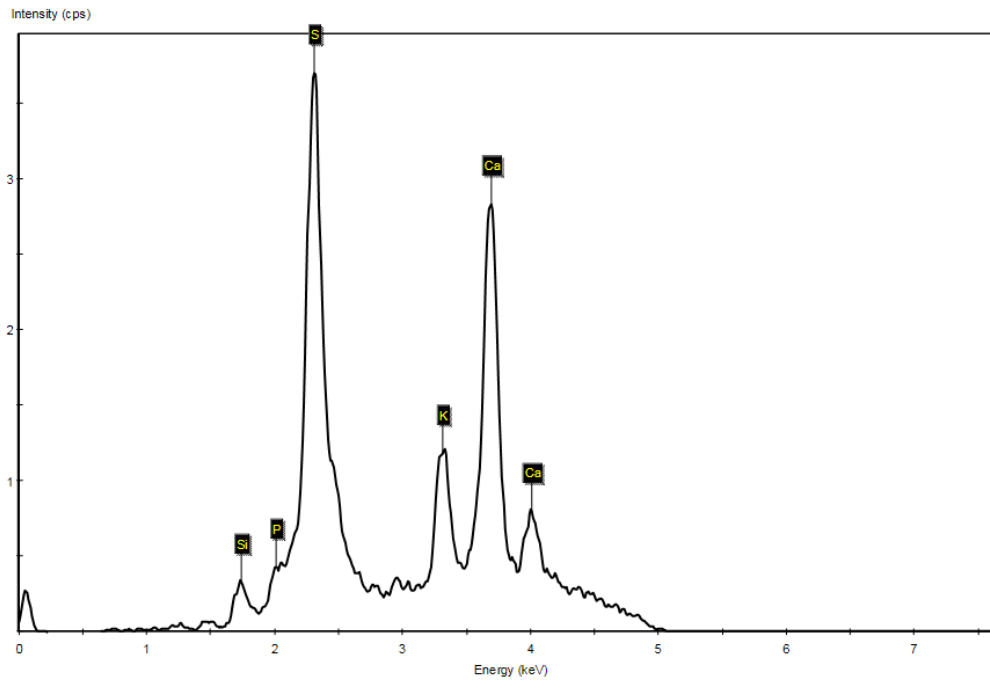


Figura 4.15 – Espectro de fluorescência da amostra de carvão comercial pelo perfil PW1.

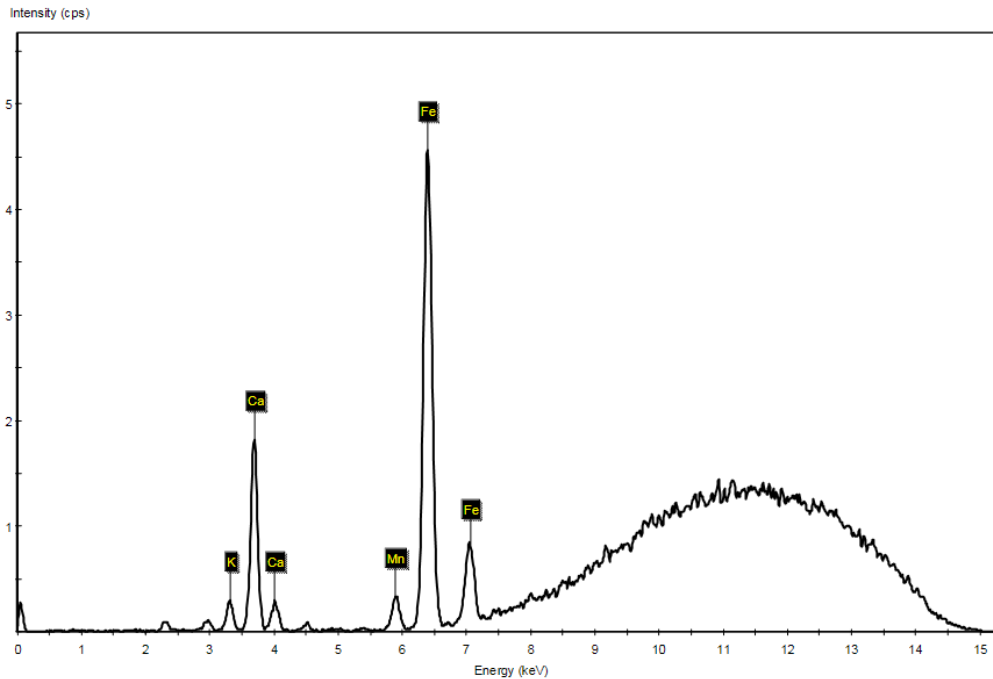


Figura 4.16 – Espectro de fluorescência da amostra de carvão comercial pelo perfil PW3.

Por análise da Figura 4.15 pode-se afirmar que o Norit apresenta algum silício e fósforo, enxofre, potássio e cálcio. Na Figura 4.16 para além dos elementos já referidos encontra-se também o manganês e o ferro.

✓ Couro Acabado

Foram também analisados o couro acabado e o carbonizado deste material produzido a 650°C. Assim, na Figura 4.18 e na Figura 4.17 encontram-se os espectros obtidos respetivamente para PW1 e PW3.

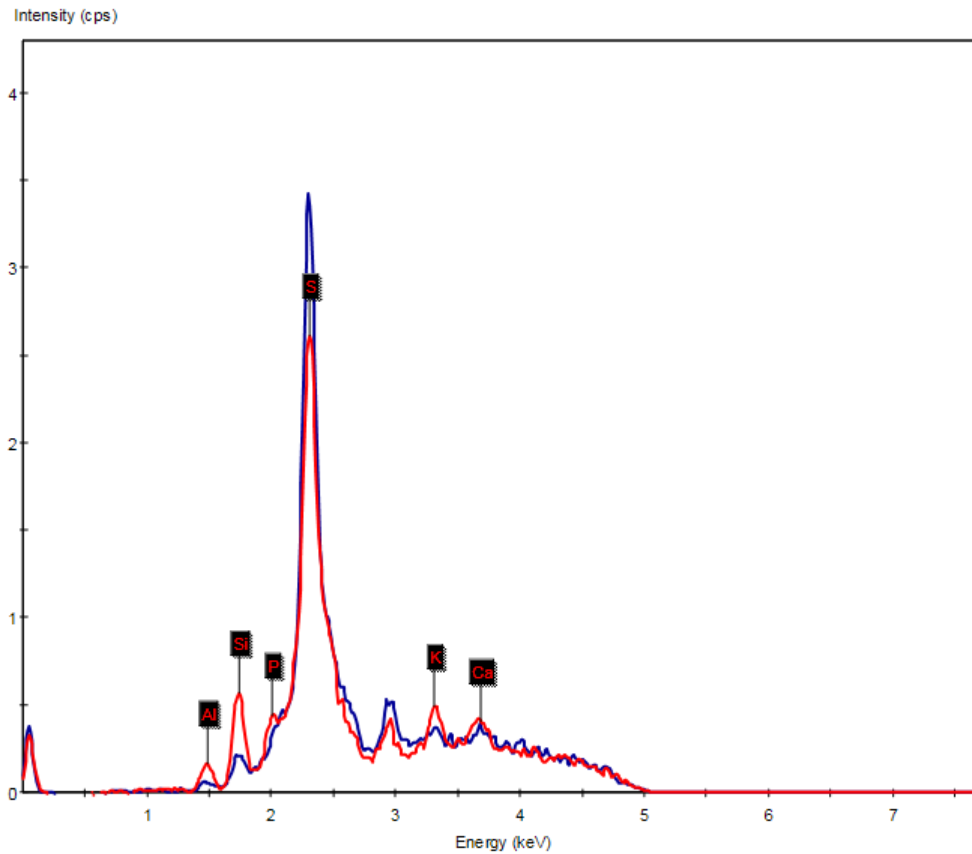


Figura 4.18 – Espectros de fluorescência das amostras de couro acabado (azul), do seu carbonizado (vermelho) pelo perfil PW1.

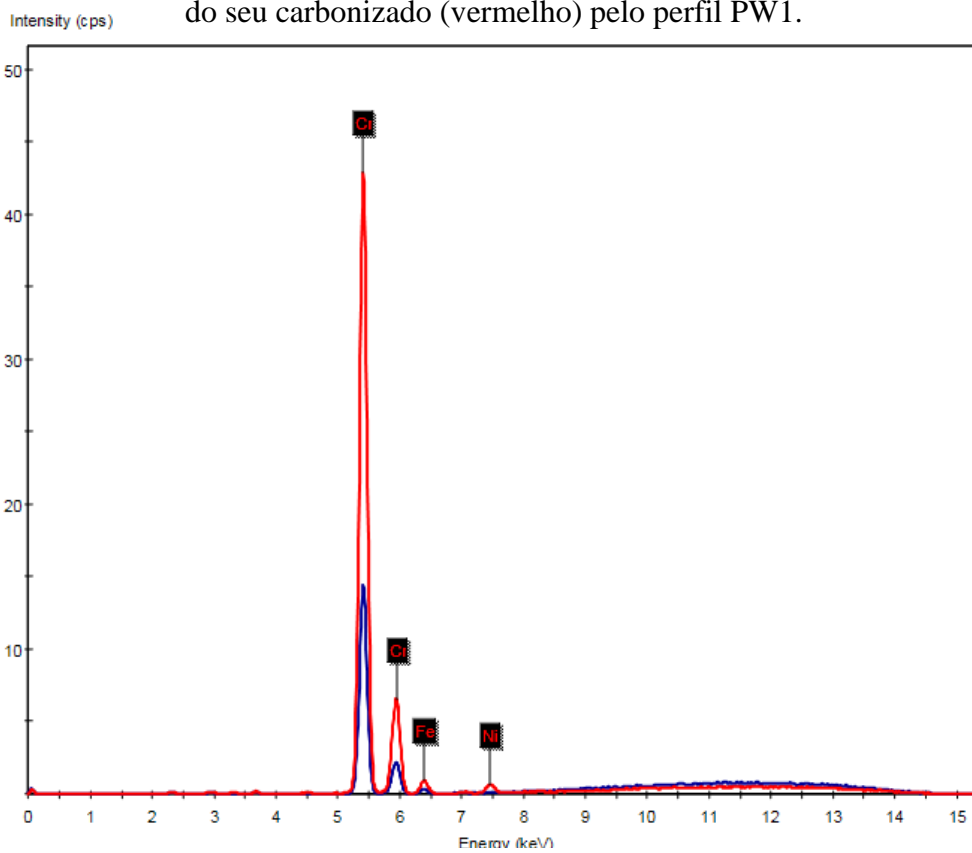


Figura 4.17 – Espectros de fluorescência das amostras de couro acabado (azul), do seu carbonizado (vermelho) pelo perfil PW3.

Comparando os espectros obtidos para o couro acabado e para o carbonizado, pelo perfil PW1 (Figura 4.18), pode-se verificar a presença de elementos como alumínio, silício, fósforo, enxofre, potássio e cálcio. Neste sentido, existe um aumento da concentração de quase todos os elementos referidos, com exceção do enxofre.

Analisando a Figura 4.17 verifica-se a presença de crómio, ferro e níquel, sendo que os dois últimos elementos não apresentam uma concentração tão elevada como o crómio. A presença de crómio na amostra já era de esperar, uma vez que durante o processo de curtume do couro analisado, são utilizados sais de crómio para estabilizar a pele. Dado que existe perda de massa, a concentração de crómio aumenta no carbonizado.

Por utilização da fluorescência de raios-X é visível o efeito de concentração de alguns elementos presentes na matriz de carbono. O efeito contrário também é visível, principalmente quando ocorre a lixiviação de algum elemento. Este método poderá ser utilizado para analisar a lixiviação de crómio no caso do carvão ativado produzido a partir deste material ser usado para adsorção em fase líquida.

4.6. Adsorção de ciprofloxacina

Um dos objetivos deste trabalho foi o estudo da remoção de poluentes emergentes, neste caso a ciprofloxacina, por adsorção usando os carvões ativados preparados. Para tal, dos materiais produzidos, foi escolhido o carvão ativado produzido a partir do resíduo de *wet white* por ativação química. Este carvão foi escolhido pois, pelas características texturais estudadas, era o material que apresentava melhores resultados, mais concretamente o valor da área superficial específica era superior aos restantes carvões ativados. Para comparação, nos ensaios de adsorção foi utilizado o carvão ativado comercial Norit ROW.

Foram efetuados ensaios para a determinação do tempo de equilíbrio para a adsorção de ciprofloxacina em cada um dos carvões ativados. No caso do carvão Norit utilizou-se uma solução com concentração de 107,3 mg/L de ciprofloxacina e uma massa de carvão de 0,1515 g a pH ácido (pH=3). A representação da evolução da concentração de ciprofloxacina em função do tempo a pH ácido encontra-se na Figura 4.19.

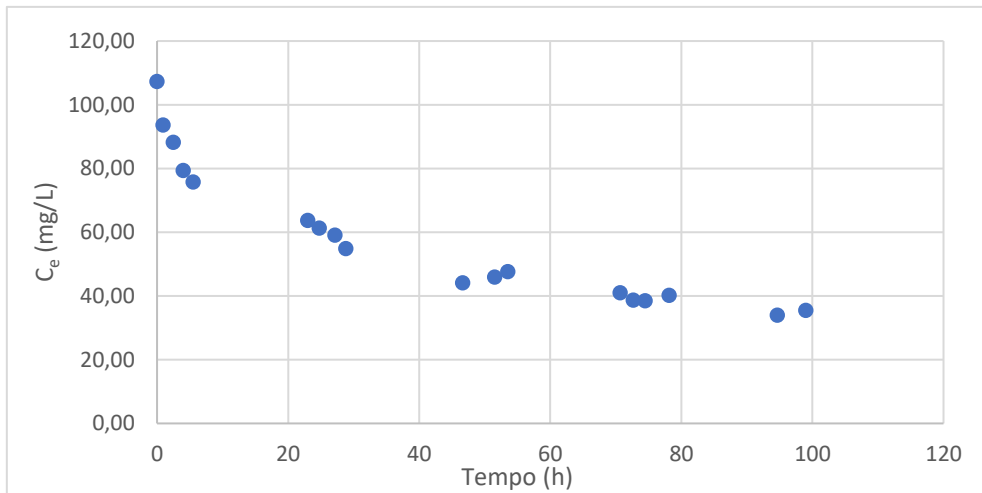


Figura 4.19 – Evolução da concentração de ciprofloxacina em função do tempo a pH ácido, para o carvão ativado comercial Norit ROW.

Analisando a Figura 4.19, foi possível determinar o tempo de equilíbrio, pois a concentração vai diminuindo até atingir um patamar. Verificou-se que a partir de 72 horas de contacto da solução com o carvão ativado Norit a concentração tende a estabilizar. Com base nesta informação todos os ensaios efetuados para a determinação das isotérmicas de equilíbrio de adsorção que utilizaram o carvão comercial tiveram uma duração de 72 horas.

Também foi estudado o tempo de equilíbrio para pH neutro. Para esta determinação utilizou-se uma concentração inicial de 63,5 mg/g de ciprofloxacina e uma massa de carvão de 0,1057 g. Na Figura 4.20 está apresentada a variação da concentração em função do tempo de ensaio.

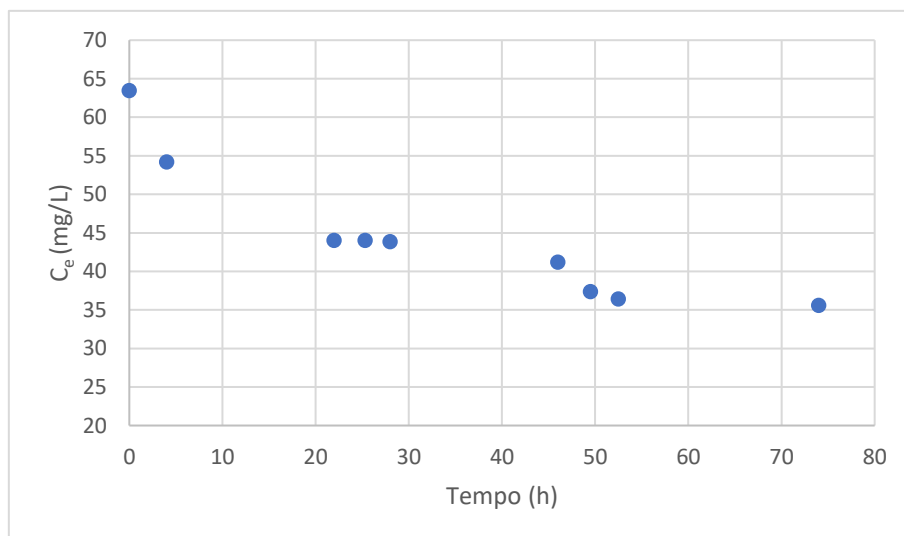


Figura 4.20 – Evolução da concentração de ciprofloxacina em função do tempo a pH neutro, para o carvão ativado comercial Norit ROW.

Analisando a Figura 4.20 observa-se a estabilização da concentração é mais rápida quando comparada com o tempo de equilíbrio, a pH ácido. A concentração estabilizou próxima das 54 horas.

Do mesmo modo, determinou-se o tempo de equilíbrio para o carvão ativado de *wet white* a pH ácido. Na Figura 4.21 encontra-se a representação da variação da concentração em função do tempo de contacto.

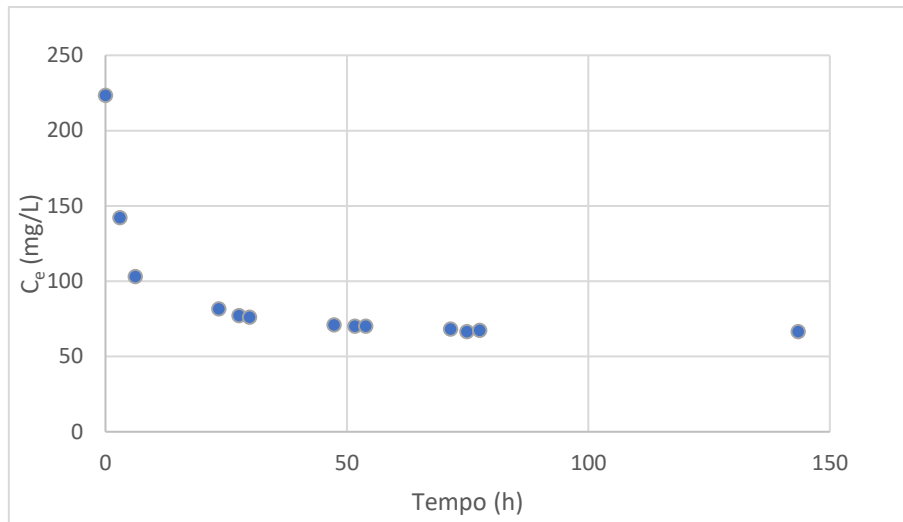


Figura 4.21 – Evolução da concentração de ciprofloxacina em função do tempo a pH ácido, para o carvão ativado produzido a partir de *wet white*.

Comparativamente com o carvão ativado comercial, obteve-se resultados semelhante para o tempo de equilíbrio. O valor obtido para o tempo de contacto foi de 72 horas.

Para o carvão *wet white*, a pH neutro, não se efetuou a determinação do tempo de equilíbrio visto que o carvão apresenta um comportamento semelhante ao carvão comercial Norit. Com base nestes resultados todos os ensaios foram efetuados com um tempo de equilíbrio de 72 horas, garantindo assim que o equilíbrio era atingido.

Após a determinação do tempo de equilíbrio foram efetuados ensaios de adsorção em *batch*, tendo-se colocado a solução de ciprofloxacina em contacto com o carvão ativado pelo período de 72 horas, à temperatura de 25°C e uma rotação de 150 rpm. As soluções foram preparadas com ciprofloxacina contendo uma molécula de HCl e H₂O na estrutura (CIP.HCl.H₂O).

Terminado o tempo de contacto, as soluções foram filtradas e mediu-se a sua concentração. Sabendo a concentração inicial e a de equilíbrio calculou-se a quantidade adsorvida de ciprofloxacina. Com os valores de concentração de equilíbrio e quantidade

adsorvida obtiveram-se as isotérmicas de adsorção, por representação da quantidade adsorvida por massa de carvão ativado em função da concentração de ciprofloxacina em solução.

As isotérmicas de adsorção permitem observar a interação entre o adsorvente e o adsorvato. Aplicando modelos de adsorção é possível uma melhor compreensão dos mecanismos de adsorção. Aos dados experimentais foram aplicados os modelos de Langmuir e Freundlich para verificar qual deles melhor representa a adsorção da ciprofloxacina. A aplicação dos modelos foi efetuada recorrendo à ferramenta *Solver* no Excel, por minimização do somatório do quadrado dos resíduos.

Na Figura 4.22 e na Figura 4.23 encontram-se representadas as isotérmicas de adsorção da CIP.HCl.H₂O para os carvões *wet white* e Norit, a pH ácido e neutro, respetivamente. Em ambas as figuras também se encontram aplicados os modelos de Langmuir e Freundlich. No Anexo D encontram-se os dados necessários para representar as isotérmicas de adsorção. Na Tabela 4.6 e na Tabela 4.7 encontram-se os valores obtidos para os parâmetros dos modelos a pH ácido e a pH neutro, respetivamente.

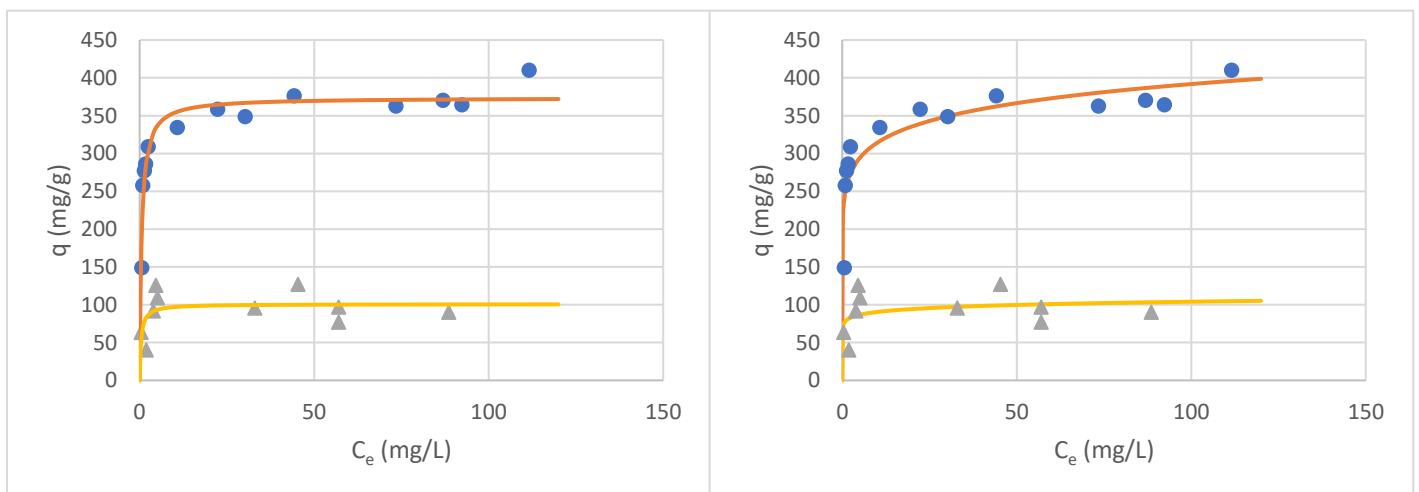


Figura 4.22 – Isotérmicas de adsorção com os dados experimentais obtidos para o carvão ativado *wet white* (•) e Norit (▲) a pH=3, e a aplicação dos modelos de Langmuir (à esquerda) e Freundlich (à direita).

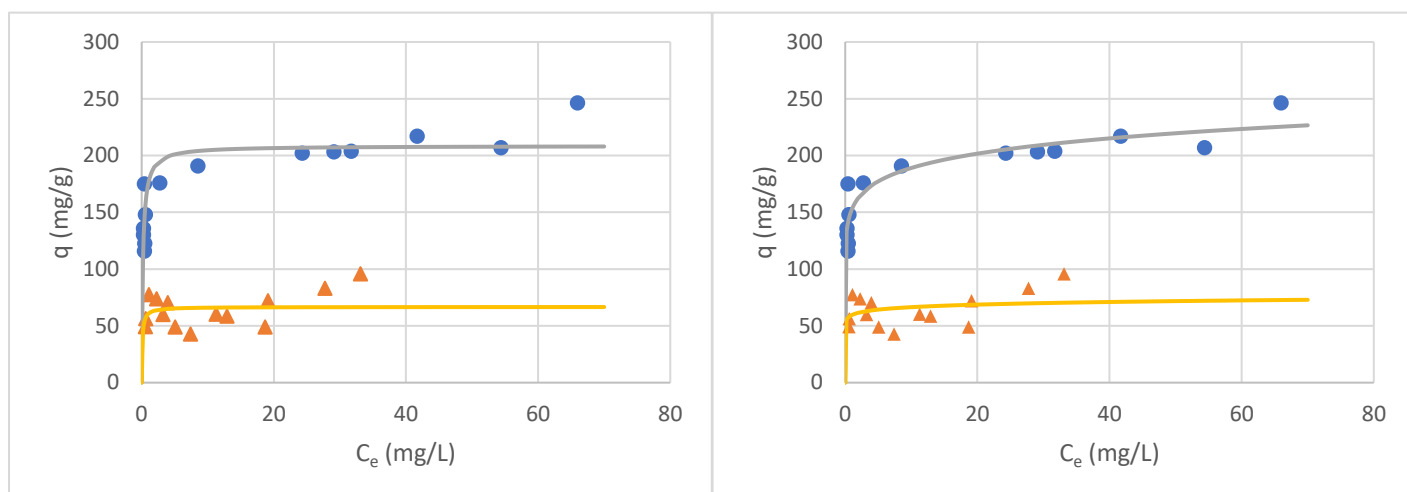


Figura 4.23 – Isotérmicas de adsorção com os dados experimentais obtidos para o carvão ativado *wet white* (•) e Norit (▲) a pH=7, e a aplicação dos modelos de Langmuir (à esquerda) e Freundlich (à direita).

Tabela 4.6 – Parâmetros obtidos para os modelos de Langmuir e Freundlich aplicados às isotérmicas de adsorção a pH ácido.

Carvão	Langmuir		Freundlich	
	$q_{\text{máx}}$ (mg/g)	K_A (L/mg)	K_F (L/mg)	n
<i>Wet white</i>	373,7	1,78	251,8	10,42
Norit	100,9	2,50	78,64	16,45

Tabela 4.7 – Parâmetros obtidos para os modelos de Langmuir e Freundlich aplicados às isotérmicas de adsorção a pH neutro.

Carvão Ativado	Langmuir		Freundlich	
	$q_{\text{máx}}$ (mg/g)	K_A (L/mg)	K_F (L/mg)	n
<i>Wet white</i>	208,5	5,29	152,6	10,74
Norit	66,67	9,83	59,52	20,88

Pela Figura 4.22 pode-se afirmar que ambos os modelos representam os dados experimentais obtidos. Para ambos os carvões ativados, o modelo que melhor se ajusta é o modelo de Langmuir. Ainda pela Figura 4.22 pode-se verificar que para uma mesma gama de concentrações de equilíbrio, que o carvão ativado de *wet white* adsorve uma quantidade maior de ciprofloxacina que o carvão comercial. Neste sentido, comparando os dados da Tabela 4.6 verifica-se que o carvão ativado de *wet white* apresenta uma capacidade, segundo o modelo de

Langmuir, 3,7 vezes superior à capacidade do Norit. O carvão ativado de *wet white* quando comparado ao carvão AFM-BAC [21], apresenta um valor de capacidade da monocamada superior ao carvão produzido a partir do bambu (245,6 mg/g). Assim é possível afirmar que o carvão produzido a partir do *wet white* é um melhor adsorvente para a ciprofloxacina. Relativamente ao carvão ativado Norit C-Gran NC01-125 [23], que apresenta uma área superficial específica inferior ao carvão ativado de *wet white*, nos ensaios de adsorção obteve um valor de $q_{\text{máx}}$ de 231 mg/g, que também é inferior ao valor obtido para o *wet white*. Para o caso do carvão ativado produzido a partir de resíduos de bambu e ativado com H_3PO_4 e K_2CO_3 [24], na adsorção da ciprofloxacina obteve melhores resultados, quando comparado com o carvão de *wet white*. Neste sentido, verifica-se que a área superficial apresenta uma grande influência na adsorção, visto que o carvão de bambu apresenta uma área de $2237 \text{ m}^2/\text{g}$ e como resultado a capacidade de adsorção foi de 613 mg/g. Este valor de capacidade foi cerca de 64% superior ao obtido para o carvão ativado de *wet white*. Em todos os casos o carvão comercial Norit apresenta uma capacidade inferior aos restantes carvões, por apresentar uma área superficial mais reduzida.

Para pH neutro, em ambos os carvões o modelo que melhor se ajusta é o de Langmuir. Comparando os carvões ativados, pela Tabela 4.7, verifica-se que as quantidades adsorvidas pelo carvão de *wet white* são maiores (na mesma gama de concentrações) quando comparadas às quantidades adsorvidas pelo carvão Norit. A capacidade para o carvão ativado de *wet white* é cerca de 213% superior à do Norit. É necessário referir que as soluções preparadas a pH neutro não são tão estáveis como a pH ácido, pois, por vezes, ocorreu a precipitação da ciprofloxacina.

A pH ácido a quantidade adsorvida pelos carvões é superior do que nas soluções a pH neutro, como se pode verificar pela Tabela 4.6 e pela Tabela 4.7. No caso do *wet white* a capacidade da monocamada é cerca de 79,2% superior a pH ácido. O carvão Norit a pH ácido apresenta o mesmo comportamento que o carvão de *wet white*, adsorvendo uma quantidade superior em 51,2% quando comparado a pH neutro. Em ambos os casos o carvão ativado de *wet white* destaca-se pelas suas características texturais e como consequência, a quantidade de ciprofloxacina adsorvida é mais elevada. Esta maior capacidade também pode ser justificada pela presença mais significativa de grupos funcionais oxigénio, nomeadamente os grupos funcionais lactonas e fenólicos.

5. Conclusões e Sugestões para Trabalho Futuro

O trabalho apresentado consistiu no estudo da viabilidade da produção de carvões ativados a partir de estilha de eucalipto, resíduos de *wet white* e caroço de azeitona. Dos carvões produzidos escolheu-se o que apresentava maior área superficial específica e estudou-se a adsorção de ciprofloxacina. Também foram efetuados ensaios de adsorção de ciprofloxacina com o carvão comercial Norit ROW 0,8.

Para os precursores foram determinados os teores de humidade, voláteis, carbono fixo e cinzas. Deste modo o material que apresenta maior quantidade de carbono fixo é o caroço de azeitona e o que apresenta a menor percentagem é a estilha de eucalipto. A análise termogravimétrica permite ainda analisar o comportamento de um material quando sujeito a pirólise.

Após a análise próxima dos precursores, foi avaliado rendimento em carbonizados para os materiais que necessitavam de ser pirolisados para posteriormente se produzir o carvão ativado. Para a estilha de eucalipto efetuaram-se ensaios entre as temperaturas de 400 e 700°C. Após o cálculo do rendimento, observou-se que quanto maior a temperatura de carbonização, menor seria o rendimento em carbonizado. Os rendimentos baixaram de 29,2% a 400°C para 19,6% a 700°C, no entanto a 600°C o rendimento em carbonizado já tinha estabilizado. No caso do resíduo de *wet white* avaliou-se o rendimento em carbonizado às temperaturas de 500 e 800°C, não se tendo observado uma grande variação. Deste modo, este resíduo foi pirolisado à temperatura de 800°C.

Posteriormente à produção dos carbonizados, procedeu-se à ativação destes. O carbonizado de estilha de eucalipto foi ativado fisicamente à temperatura de 900°C durante duas horas com atmosfera constituída por 25% de CO₂ e 75% de N₂, obtendo-se um *burn-off* de 27,9%. O carbonizado de *wet white* e o caroço de azeitona foram ativados quimicamente com KOH na razão mássica de 1:1, à temperatura de 900°C durante uma hora. Para os resíduos de *wet white* o rendimento em carvão ativado a partir do precursor foi de 12,8% e para o caroço de azeitona foi de 14,4%.

Após a produção dos carvões ativados, caracterizou-se a textura destes pelo número de iodo e por adsorção de nitrogénio a 77K (método de BET e método t). Com base nos resultados obtidos verifica-se um desenvolvimento da textura com o aumento da temperatura de

carbonização. Também se observou que a ativação química resultava em carvões ativados com área superficial mais elevada. O material que resultou num carvão com a textura mais desenvolvida foi o *wet white* tendo-se alcançado um valor de $S_{\text{BET}} = 1756,3 \text{ m}^2/\text{g}$. Com base no método t analisou-se a microporosidade e os materiais que exibem áreas superficiais mais elevadas, apresentam um maior volume de microporos.

A química superficial do carvão ativado de *wet white* e do carvão comercial Norit foi determinada. Ambos os carvões apresentavam grupos carboxílicos e fenólicos, mas só o carvão de *wet white* apresentava grupos lactonas. O carvão Norit apresentava menor quantidade de todos os grupos básicos e ácidos, com exceção dos grupos carboxílicos. Recorrendo a espectroscopia de infravermelho foi possível identificar a presença dos grupos funcionais determinados pelo método de Boehm.

Os materiais precursores, os carbonizados e os carvões ativados foram analisados por fluorescência de raios-X, tendo-se analisado de forma qualitativa a sua composição elementar. Deste modo observou-se que a concentração de alguns elementos aumentou com a temperatura dos tratamentos térmicos a que os materiais foram submetidos. Outros elementos, principalmente nos carvões ativados quimicamente, diminuíram de concentração devido à lavagem do carvão.

Nos ensaios de adsorção da ciprofloxacina utilizou-se o carvão ativado produzido a partir de *wet white* e o carvão ativado comercial Norit ROW 0,8. Determinou-se um tempo de equilíbrio de 72 horas para ambos os carvões, à temperatura de 25°C e agitação à velocidade de 150 rpm. A adsorção de ciprofloxacina foi efetuada a dois pH (3 e 7) tendo-se observado que a pH mais elevado a quantidade adsorvida diminui. Ao mesmo pH o carvão mais poroso (*wet white*) adsorveu uma maior quantidade deste antibiótico, pois demonstra uma área superficial mais elevada. Às isotérmicas foram aplicados os modelos de Langmuir e Freundlich, e o que melhor se ajustou foi o primeiro. Pelo modelo de Langmuir calculou-se a capacidade de adsorção da ciprofloxacina para os dois carvões ativados. Os melhores resultados em termos de capacidade de adsorção da ciprofloxacina foram obtidos pelo carvão ativado produzido a partir de *wet white* a pH ácido (373,7 mg/g). Esta capacidade deve-se ao facto de o carvão ativado apresentar uma área superficial específica elevada, superior à do carvão ativado comercial e também pode ser justificada pelo facto do carvão ativado produzido a partir de resíduos de *wet white* apresentar uma quantidade significativa em grupos funcionais oxigénio, em específico os grupos funcionais lactonas e fenólicos.

Em conclusão, a partir dos materiais estudados (estilha de eucalipto, resíduos de *wet white* e caroço de azeitona) e dependendo do método de preparação produziram-se carvões

ativados com áreas superficiais entre 720 e 1760 m²/g. Os ensaios de adsorção de ciprofloxacina efetuados mostraram que os carvões produzidos podem ser utilizados como adsorventes na remoção de poluentes em fase líquida.

Para trabalhos futuros sugere-se a produção de carvões ativados a partir de outros materiais precursores, como por exemplo resíduos de *wet blue* e de couro acabado. Quanto à adsorção, sugere-se a realização de ensaios com outros fármacos. Os carvões ativados podem ainda ser testados na adsorção de compostos em fase gasosa.

6. Bibliografia

- [1] P. Basu, Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction, Elsevier Inc., 2013.
- [2] S. Yaman, “Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks,” *Energy Conversion and Management*, vol. 45, nº 5, pp. 651-671, 2004.
- [3] R. Gil, R. Gíron, M. Lozano, B. Ruiz e E. Fuente, “Pyrolysis of biocollagenic wastes of vegetable tanning. Optimization and kinetic study,” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 98, pp. 129-136, 2012.
- [4] B. Sivakumar, C.Kannan e S. Karthikeyan, “Preparation and Characterization of Activated Carbon from Balsamodendron Caudatum Wood Waste through various Activation Processes,” *Rasayan Journal of Chemistry*, vol. 5, nº 3, pp. 321-327, 2012.
- [5] J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing e K. K. Unger, “Recommendations for the Characterization of Porous Solids,” IUPAC, Great Britain, 1994.
- [6] T. Zhang, W. P. Walawender, L. T. Fan, M. Fan, D. Daugaard e R. C. Brown, “Preparation of activated carbon from forest and agricultural residues through CO₂ activation,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 105, nº 1-2, pp. 53-59, 2004.
- [7] A. Ahmadpour e D. D. Do, “The Preparation of Active Carbons From Coal by Chemical and Physical Activation,” *Carbon*, vol. 34, nº 4, pp. 471-479, 1996.
- [8] H. Zhang, Y. Yan e L. Yang, “Preparation of Activated Carbons from Sawdust by Chemical Activation,” *Adsorption Science and Technology*, vol. 26, nº 7, pp. 533-546, 2008.
- [9] C. B. Crawford e B. Quinn, “The interactions of microplastics and chemical pollutants,” em *Microplastic Pollutants*, Elsevier Science, 2017, pp. 131-157.
- [10] “Adsorption,” Encyclopaedia Britannica, [Online]. Available: <https://www.britannica.com/science/adsorption>. [Acedido em 10 janeiro 2019].
- [11] “Chemistry Learning,” 5 março 2009. [Online]. Available: <http://www.chemistrylearning.com/adsorption/>. [Acedido em 2019 janeiro 10].
- [12] P. C. Silva e M. M. Freitas, Apontamentos Teóricos da Disciplina de Reatores Químicos e Biológicos, 2017.

- [13] A. O. Dada, A. P. Olalekan, A. M. Olatunya e O. Dada, “Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn²⁺ Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk,” *IOSR Journal of Applied Chemistry*, vol. 3, nº 1, pp. 38-45, 2012.
- [14] P. M. V. e A. R. Barron, “Chemistry LibreTexts,” 18 janeiro 2019. [Online]. Available:
[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Book%3A_Physical_Methods_in_Chemistry_and_Nano_Science_\(Barron\)/02%3A_Physical_and_Thermal_Analysis/02.3%3A_BET_Surface_Area_Analysis_of_Nanoparticles](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Book%3A_Physical_Methods_in_Chemistry_and_Nano_Science_(Barron)/02%3A_Physical_and_Thermal_Analysis/02.3%3A_BET_Surface_Area_Analysis_of_Nanoparticles). [Acedido em 10 abril 2019].
- [15] UNESCO, “Emerging Pollutants in Water and Wastewater,” [Online]. Available: <https://en.unesco.org/emergingpollutants>. [Acedido em 2019 julho 05].
- [16] “Relatório das novas substâncias identificadas de acordo com a Diretiva 2008/105/EC no que respeita às substâncias prioritárias no domínio da política da águas,” Agência Portuguesa do Ambiente, 2018.
- [17] J. Martini, “Combinação de Processos de Oxidação Avançada para Remoção de Poluentes em Água,” Porto, 2016.
- [18] S. M. Yakout e G. S. El-Deen, “Characterization of activated carbon prepared by phosphoric acid activation of olive stones,” *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 9, pp. S1155-S1162, 2011.
- [19] L. C. A. Oliveira, M. C. Guerreiro, M. Gonçalves, D. Q. L. Oliveira e L. C. M. Costa, “Preparation of activated carbon from leather waste: A new material containing small particle of chromium oxide,” *Materials Letters*, vol. 62, nº 21-22, pp. 3710-3712, 2008.
- [20] I. C. Kantarli e J. Yanik, “Activated carbon from leather shaving wastes and its application in removal of toxic materials,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 179, nº 1-3, pp. 348-356, 2010.
- [21] X. Peng, F. Hu, T. Zhang, F. Qiu e H. Dai, “Amine-functionalized magnetic bamboo-based activated carbon adsorptive removal of ciprofloxacin and norfloxacin: A batch and fixed-bed column study,” *Bioresource Technology*, vol. 249, pp. 924-934, 2017.

- [22] X. Li, S. Chen, X. Fan, X. Quan, F. Tan, Y. Zhang e J. Gao, “Adsorption of ciprofloxacin, bisphenol and 2-chlorophenol on electrospun carbon nanofibers: In comparison with powder activated carbon,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 447, pp. 120-127, 2015.
- [23] S. A. C. Carabineiro, T. Thavorn-amornsri, M. F. R. Pereira, P. Serp e J. L. Figueiredo, “Comparison between activated carbon, carbon xerogel and carbon nanotubes for the adsorption of the antibiotic ciprofloxacin,” *Catalysis Today*, vol. 186, pp. 29-34, 2012.
- [24] Y. X. Wang, H. H. Ngo e W. S. Guo, “Preparation of a specific bamboo based activated carbon and its application for ciprofloxacin removal,” *Science of the Total Environment*, vol. 533, pp. 32-39, 2015.
- [25] J. L. Valero, “Adsorption of organic and emerging pollutants on carbon materials in aqueous media,” 2015.
- [26] N. Delgado, A. Capparelli, A. Navarro e D. Marino, “Pharmaceutical emerging pollutants removal from water using powdered activated carbon: Study of kinetics and adsorption equilibrium,” *Journal of Environmental Management*, vol. 236, pp. 301-308, 2019.
- [27] J. Rivera-Utrilla, C. V. Gómez-Pacheco, M. Sánchez-Polo, J. J. López-Peñalver e R. Ocampo-Pérez, “Tetracycline removal from water by adsorption/bioadsorption on activated carbons and sludge-derived adsorbents,” *Journal of Environmental Management*, vol. 131, pp. 16-24, 2013.
- [28] H. Saygılı e F. Güzel, “Effective removal of tetracycline from aqueous solution using activated carbon prepared from tomato (*Lycopersicon esculentum* Mill.) industrial processing waste,” *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 131, pp. 22-29, 2016.
- [29] CEFIC, Test Methods for Activated Carbon, 1986.
- [30] F. Rodriguez-Reinoso, J. M. Martin-Martinez, C. Prado-Burguete e B. McEnaney, “A Standard Adsorption Isotherm for the Characterization of Activated Carbons,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 91, pp. 515-516, 1987.
- [31] A. M. Oickle, S. L. Goertzen, K. R. Hopper, Y. O. Abdalla e H. A. Andreas, “Standardization of the Boehm titration: Part II. Method of agitation, effect of filtering and dilute titrant,” *Carbon*, vol. 48, pp. 3313-3322, 2010.

- [32] B. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Ltd, 2004.
- [33] W. Reusch, “Infrared Spectroscopy,” 05 maio 2013. [Online]. Available: <https://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/VirtTxtJml/Spectrpy/InfraRed/infrared.htm>. [Acedido em 16 maio 2019].
- [34] J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira, M. M. A. Freitas e J. J. M. Órfão, “Modification of the surface chemistry of activated carbons,” *Carbon*, vol. 37, pp. 1379-1389, 1999.
- [35] “How does X-ray Fluorescence (XRF) work?,” Bruker, 2019. [Online]. Available: <https://www.bruker.com/pt/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/x-ray-fluorescence/what-is-xrf.html>. [Acedido em 25 junho 2019].
- [36] J. L. Figueiredo e F. R. Ribeiro, *Catálise Heterogénea*, Porto: Fundação Calouste Gulbenkian, 1989.
- [37] M. Lopez-Ramon, F. Stoeckli, C. Moreno-Castilla e F. Carrasco-Marin, “On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques,” *Carbon*, vol. 37, pp. 1215-1221, 1999.

Anexo A – Número de Iodo

Para determinar o número de iodo, realiza-se o seguinte procedimento:

- 1) Moer a amostra de carvão com o almofariz até que esta fique na forma de um pó fino.
- 2) Levar a amostra a uma estufa a 140 °C durante 1 hora ou a 110 °C durante 3 horas.
- 3) Pesar rigorosamente 1,000 g da amostra seca de carvão para um matraz de 250 mL com tampa.
- 4) Medir 10 mL de ácido clorídrico a 5% com uma proveta e transferir para o matraz com o carvão. Agitar até que o carvão fique molhado.
- 5) Colocar o matraz numa placa de aquecimento e deixar ferver apenas por 30 segundos.
- 6) Deixar a solução arrefecer até à temperatura ambiente e seguidamente medir com uma pipeta 100 mL de solução 0,1 N de iodo. Fechar imediatamente o matraz e agitar vigorosamente durante 30 segundos.
- 7) Filtrar imediatamente por gravidade com papel de filtro Whatman 2V ou semelhante com tamanho de poro de 8 µm. Desprezar os primeiros 20 a 30 mL de filtrado e recolher o restante num gobelé limpo e seco³.
- 8) Agitar o filtrado no gobelé e medir com uma pipeta 50 mL para um matraz de 250 mL.
- 9) Titular com a solução padronizada de tiosulfato de sódio 0,1 N até obter um amarelo pálido. Neste ponto, com uma pipeta de Pasteur, adicionar 1 mL da solução de amido, agitar e continuar a titulação até que a cor azul desapareça.
- 10) Registrar o volume de tiosulfato utilizado.

De forma a calcular o número de iodo é necessário recorrer às seguintes equações:

$$C_r = \frac{N_2 \times V_{\text{tiosulfato de sódio}}}{50} \quad (\text{A.1})$$

$$\frac{X}{m} = \frac{A - (2,2 \times B \times V_{\text{tiosulfato de sódio}})}{\text{massa da amostra}} \quad (\text{A.2})$$

³ Nota: não lavar o resíduo no papel de filtro

$$\text{N}^\circ \text{ de iodo} = \frac{X}{m} \times D \quad (\text{A.3})$$

Em que:

N1= normalidade da solução de iodo

N2= normalidade da solução de tiosulfato de sódio

A = N1 x 12693,0

B = N2 x 126,93

C_r=Normalidade do filtrado residual

D = fator de correção (ver Tabela A.1)⁴

⁴Para determinar o valor do fator de correção, do lado esquerdo utilizar o valor de C sem a 4ª casa decimal.

No topo da tabela utilizar o valor da quarta casa decimal e retirar o valor de D.

Tabela A.1 - Tabela para determinação do fator de correção em função da concentração residual do filtrado [29].

Residual filtrate Normality	0.0000	0.0001	0.0002	0.0003	0.0004	0.0005	0.0006	0.0007	0.0008	0.0009
0.0080	1.1625	1.1613	1.1600	1.1575	1.1550	1.1533	1.1513	1.1500	1.1475	1.1463
0.0090	1.1438	1.1425	1.1400	1.1375	1.1363	1.1350	1.1325	1.1300	1.1288	1.1275
0.0100	1.1250	1.1238	1.1225	1.1213	1.1200	1.1175	1.1163	1.1150	1.1138	1.1113
0.0110	1.1100	1.1088	1.1075	1.1063	1.1038	1.1025	1.1000	1.0988	1.0975	1.0963
0.0120	1.0950	1.0938	1.0925	1.0900	1.0888	1.0875	1.0863	1.0850	1.0838	1.0825
0.0130	1.0800	1.0788	1.0775	1.0763	1.0750	1.0738	1.0725	1.0713	1.0700	1.0688
0.0140	1.0675	1.0663	1.0650	1.0625	1.0613	1.0600	1.0583	1.0575	1.0563	1.0550
0.0150	1.0538	1.0525	1.0513	1.0500	1.0488	1.0475	1.0463	1.0450	1.0438	1.0425
0.0160	1.0413	1.0400	1.0388	1.0375	1.0375	1.0363	1.0350	1.0333	1.0325	1.0313
0.0170	1.0300	1.0288	1.0275	1.0263	1.0250	1.0245	1.0238	1.0225	1.0208	1.0200
0.0180	1.0200	1.0188	1.0175	1.0163	1.0150	1.0144	1.0138	1.0125	1.0125	1.0113
0.0190	1.0100	1.0088	1.0075	1.0075	1.0063	1.0050	1.0050	1.0038	1.0025	1.0025
0.0200	1.0013	1.0000	1.0000	0.9988	0.9975	0.9975	0.9963	0.9950	0.9950	0.9938
0.0210	0.9938	0.9925	0.9925	0.9913	0.9900	0.9900	0.9888	0.9875	0.9875	0.9863
0.0220	0.9863	0.9850	0.9850	0.9838	0.9825	0.9825	0.9813	0.9813	0.9800	0.9788
0.0230	0.9788	0.9775	0.9775	0.9763	0.9763	0.9750	0.9750	0.9738	0.9738	0.9725
0.0240	0.9725	0.9708	0.9700	0.9700	0.9688	0.9688	0.9675	0.9675	0.9663	0.9663
0.0250	0.9650	0.9650	0.9638	0.9638	0.9625	0.9625	0.9613	0.9613	0.9600	0.9600
0.0260	0.9600	0.9588	0.9588	0.9575	0.9575	0.9563	0.9563	0.9550	0.9550	0.9538
0.0270	0.9538	0.9525	0.9525	0.9519	0.9513	0.9513	0.9506	0.9500	0.9500	0.9488
0.0280	0.9488	0.9475	0.9475	0.9463	0.9463	0.9463	0.9450	0.9450	0.9438	0.9438
0.0290	0.9425	0.9425	0.9425	0.9413	0.9413	0.9400	0.9400	0.9394	0.9388	0.9388
0.0300	0.9375	0.9375	0.9375	0.9363	0.9363	0.9363	0.9363	0.9350	0.9350	0.9346
0.0310	0.9333	0.9333	0.9325	0.9325	0.9325	0.9319	0.9313	0.9313	0.9300	0.9300
0.0320	0.9300	0.9294	0.9288	0.9288	0.9280	0.9275	0.9275	0.9275	0.9270	0.9270
0.0330	0.9263	0.9263	0.9257	0.9250	0.9250					

Reprinted from B 600-78 — AWWA Standard for activated carbon, by permission. Copyright © 1978, the American Water Works Association.

Anexo B – Rendimento em carbonizado e em carvão ativado

Na Tabela B.1 encontram-se os dados para o cálculo da média do rendimento em carbonizado da estilha de eucalipto.

Tabela B.1 – Registo das massas inicial de estilha de eucalipto e final de carbonizado deste material, e do rendimento em base seca (humidade =32,31%).

Massa de precursor (g)	Massa de carbonizado (g)	Rendimento (base seca)	Massa de precursor (g)	Massa de carbonizado (g)	Rendimento (base seca)
6,5800	0,8951	20,1%	6,8023	0,9445	20,5%
6,3680	0,8637	20,0%	7,3723	1,0275	20,6%
5,8326	0,7973	20,2%	7,0836	1,0023	20,9%
6,7611	0,9178	20,1%	9,9348	1,0343	15,4%
5,6043	0,7615	20,1%	6,4780	0,9210	21,0%
7,2009	0,9557	19,6%	7,7981	1,1061	21,0%
6,7558	0,9035	19,8%	6,8753	0,9750	21,0%
6,4990	0,8942	20,3%	6,5292	0,9424	21,3%
7,4173	0,9950	19,8%	5,5573	0,7925	21,1%
4,6375	0,6472	20,6%	6,2749	0,8962	21,1%
6,9740	1,0118	21,4%	7,5431	1,0472	20,5%
7,1150	0,9971	20,7%	6,5054	0,9415	21,4%
7,3615	1,0707	21,5%	6,2096	0,8822	21,0%
7,0775	0,9759	20,4%	6,5889	0,9837	22,1%
7,7567	1,0987	20,9%	5,8992	0,8157	20,4%
7,2531	0,9957	20,3%	5,5353	0,8318	22,2%
6,8339	0,9708	21,0%	6,3595	0,9619	22,3%
6,7378	0,9029	19,8%			

O carbonizado de estilha de eucalipto foi ativado por ativação física pelo que na Tabela B.2 se encontram os dados referentes às massas de carbonizado e de carvão ativado produzidos a partir deste material e o *burn-off* obtido na ativação.

Tabela B.2 – Registo das massas de carbonizado e de carvão ativado produzidos a partir da estilha de eucalipto e do *burn-off* obtido na ativação.

Massa de carbonizado (g)	Massa de carvão ativado (g)	<i>Burn-off</i>
2,2812	1,6188	29,0%
2,6988	1,8802	30,3%
2,5567	1,8267	28,6%
2,4942	1,7883	28,3%
2,4580	1,8006	26,7%
2,5998	1,8475	28,9%
2,6060	1,9407	25,5%
2,8028	2,0300	27,6%
6,9756	5,1271	26,5%

Na Tabela B.3 encontram-se os dados referentes à carbonização do resíduo de *wet white* e na Tabela B.4 estão apresentados os dados referentes à produção de carvão ativado a partir deste material.

Tabela B.3 - Registo das massas inicial de *wet white* e final de carbonizado deste material, e do rendimento em base seca (humidade =52,61%).

Massa de precursor (g)	Massa de carbonizado (g)	Rendimento (base seca)	Massa de precursor (g)	Massa de carbonizado (g)	Rendimento (base seca)
4,4975	0,3798	17,81956	6,0351	0,6803	23,78643
4,016	0,4594	24,13852	4,2857	0,5057	24,89915
3,3349	0,4167	26,36659	7,0645	0,8569	25,5954
5,2128	0,6113	24,74552	7,5679	1,0417	29,04561
6,1905	0,7071	24,10285	5,6657	0,6653	24,77863
4,6547	0,5776	26,18477	5,9744	0,706	24,93582
4,3667	0,5219	25,22012	6,8984	0,8748	26,75923
4,0302	0,492	25,76035	6,2091	0,7876	26,76642
6,4758	0,7483	24,38348	5,4845	0,7385	28,41363
5,836	0,6871	24,8438			
6,9612	0,794	24,06854			
5,4174	0,6281	24,46534			
6,3032	0,793	26,54761			
6,7754	0,776	24,16796			
7,3184	0,8262	23,82223			

Tabela B.4 – Registo da massa de carbonizado de *wet white* antes e após impregnação, da massa do carvão ativado obtido antes e após lavagem e dos rendimentos calculados.

Massa de precursor (g)	Massa de impregnado (g)	Massa do carvão ativado antes da lavagem (g)	Massa de carvão ativado após lavagem (g)	η_{KOH} (%)	Rendimento após lavagem (%)
4,0000	7,7395	4,5770	1,8508	59,1	46,3
4,0000	8,4136	5,3889	1,9552	64,0	48,9
4,0273	8,8690	4,7647	2,4457	53,7	60,7
-	11,0203	6,2642	-	56,8	-
5,0268	11,0786	6,6309	2,6858	59,9	53,4
4,9254	10,7469	6,5060	2,2949	60,5	46,6
4,3931	8,4876	5,4815	2,1476	64,6	48,9

Na Tabela B.5 estão apresentados os dados referentes à produção de carvão ativado a partir de caroço de azeitona.

Tabela B.5 - Registo da massa de carbonizado de caroço de azeitona antes e após impregnação, da massa do carvão ativado obtido antes e após lavagem e dos rendimentos calculados.

Massa de precursor (g)	Massa de impregnado (g)	Massa do carvão ativado antes da lavagem (g)	Massa de carvão ativado após lavagem (g)	η_{KOH} (%)	Rendimento após lavagem (%)
4,8834	9,1962	4,4649	0,7559	48,6	15,5
4,2149	7,6780	3,5721	0,3671	46,5	8,7
5,1866	10,1649	4,3401	1,0723	42,7	20,7
5,1683	9,7573	4,9258	0,7491	50,5	14,5

Anexo C – Determinação do volume de microporos e da área superficial externa pelo método t

Com base nos dados da isotérmica de adsorção de nitrogénio a 77K aplicou-se o método t e representou-se o volume adsorvido por grama de carvão, nas condições normais de pressão e temperatura, em função do valor da espessura da multicamada de adsorvato.

Na Figura C.1 está representado o volume adsorvido por grama de carbonizado de estilha de eucalipto, nas condições PTN, em função de t.

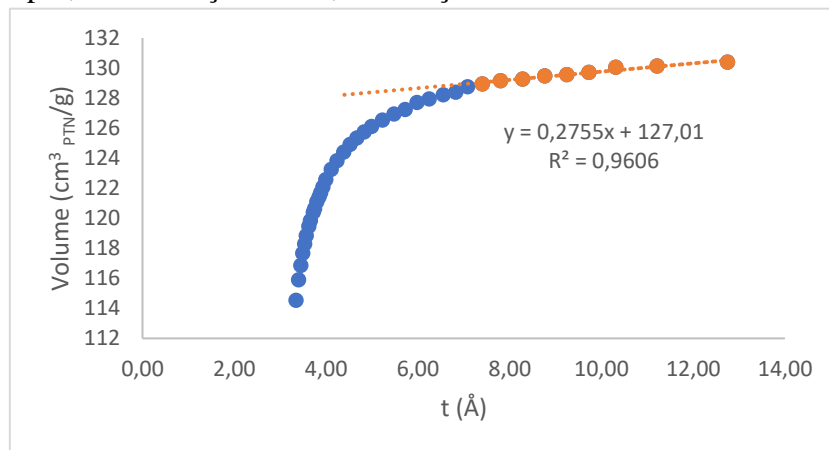


Figura C.1 – Representação do volume adsorvido em função de t para o carbonizado de estilha de eucalipto (600°C).

Na Figura C.2 encontra-se representado o volume adsorvido por grama de carvão ativado de estilha de eucalipto em função do valor de t.

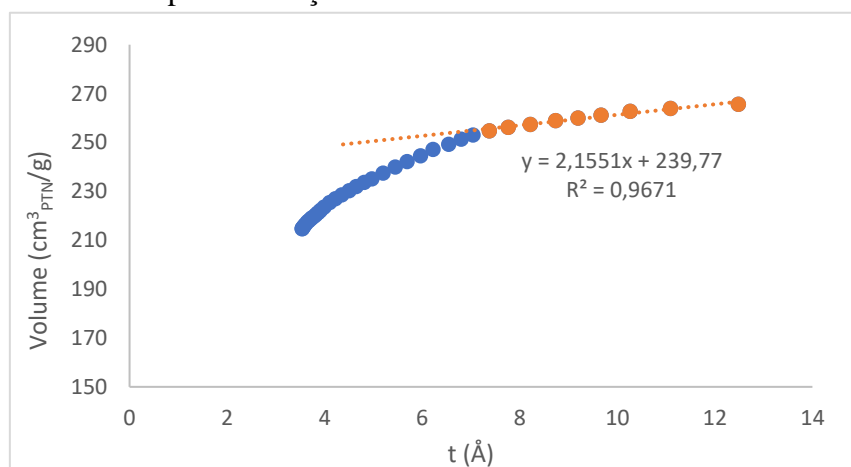


Figura C.2 – Representação do volume adsorvido em função de t para o carvão ativado de estilha de eucalipto.

A representação do volume adsorvido por grama de carvão produzido a partir de *wet white* em função da espessura da multicamada encontra-se na Figura C.3.

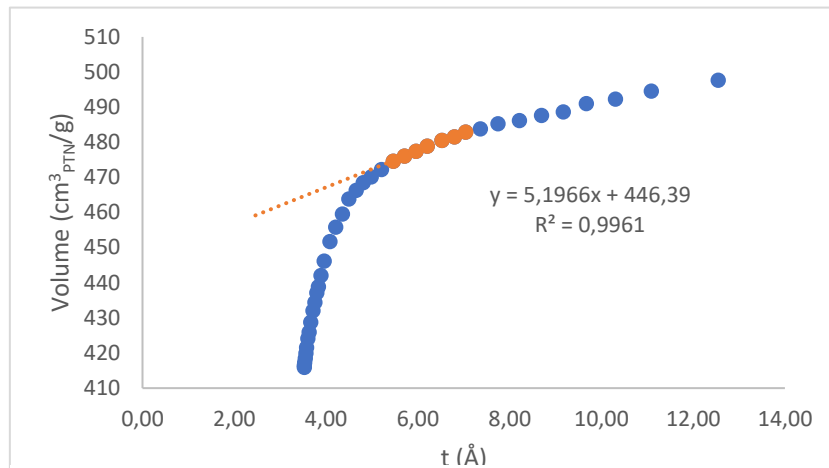


Figura C.3 – Representação do volume adsorvido em função de t para o carvão ativado de *wet white*.

Na Figura C.4 encontra-se a representação do volume adsorvido por grama de carvão ativado produzido a partir de caroço de azeitona em função da espessura da multicamada.

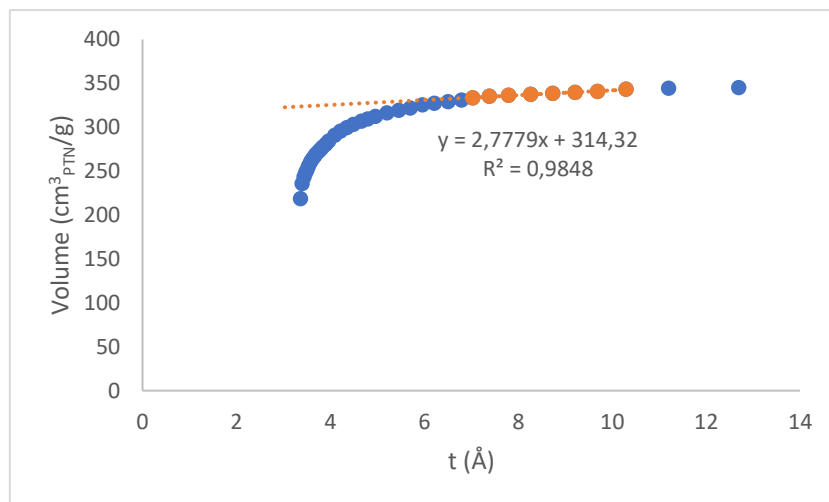


Figura C.4 – Representação do volume adsorvido em função de t para o carvão ativado de caroço de azeitona.

Exemplo de cálculo para V_{mp} , S_{micro} e S_t

Para os cálculos apresentados foram utilizados os dados obtidos para o carvão ativado de *wet white*.

✓ Cálculo de V_{mic}

O cálculo do volume de microporos foi efetuado com base no valor da ordenada na origem da reta.

$$V_{mic}(\text{cm}^3/\text{g}_{\text{carvão}}) = \frac{b(\text{cm}^3_{\text{PTN}}/\text{g}_{\text{carvão}}) \times MM_{N_2}(\text{g}/\text{mol})}{V_M(\text{cm}^3_{\text{PTN}}/\text{mol}) \times \rho_{N_2}(\text{g}/\text{cm}^3)} \quad (\text{C.1})$$

Em que b é a ordenada na origem, MM_{N_2} é a massa molar do nitrogénio, V_M é o volume molar e ρ_{N_2} é a densidade do nitrogénio.

$$V_{mic}(\text{cm}^3/\text{g}_{\text{carvão}}) = \frac{446,39 \times 28}{22400 \times 0,808}$$

$$V_{mic} = 0,69 \text{ cm}^3/\text{g}_{\text{carvão}}$$

✓ Cálculo de S_t

O cálculo da área externa foi efetuado com base no valor do declive da reta.

$$S_t(\text{m}^2/\text{g}_{\text{carvão}}) = \frac{m \left(\frac{\text{cm}^3_{\text{PTN}}}{\text{g}_{\text{carvão}} \cdot \text{Å}} \right) \times N_A(\text{moléculas}/\text{mol}) \times a_m(\text{m}^2) \times \sigma(\text{Å})}{V_M(\text{cm}^3_{\text{PTN}}/\text{mol})} \quad (\text{C.2})$$

Em que m é o declive, N_A é o número de Avogadro, a_m é a área ocupada pela molécula de adsorvato e σ é a espessura da monocamada da molécula adsorvida

$$S_t(\text{m}^2/\text{g}_{\text{carvão}}) = \frac{5,1966 \times 6,023 \times 10^{23} \times 0,162 \times 10^{-9} \times 3,54}{22400}$$

$$S_t = 80,3 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{carvão}}$$

✓ Cálculo de S_{micro}

O valor de S_{micro} é obtido através de:

$$S_{\text{micro}}(\text{m}^2/\text{g}_{\text{carvão}}) = S_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g}_{\text{carvão}}) - S_t(\text{m}^2/\text{g}_{\text{carvão}})$$

$$S_{\text{micro}}(\text{m}^2/\text{g}_{\text{carvão}}) = 1756,3 - 80,3$$

$$S_{\text{micro}} = 1676,0 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{carvão}}$$

Anexo D – Isotérmicas de adsorção de ciprofloxacina

Neste anexo encontram-se os valores das massas de carvão ($m_{\text{carvão}}$), o volume de solução de ciprofloxacina (V_{sol}), as concentrações iniciais (C_i) e de equilíbrio (C_e) e a quantidade adsorvida pelo carvão (q). Com base nestes dados, representaram-se as isotérmicas de adsorção e posteriormente ajustaram-se os modelos de Langmuir e Freundlich.

Na Tabela D.1 e na Tabela D.2 encontram-se os dados referentes à adsorção de ciprofloxacina no carvão comercial Norit a pH ácido e a pH neutro, respetivamente.

Tabela D.1 – Dados experimentais relativos ao ensaio de adsorção da ciprofloxacina em Norit, a pH ácido.

Amostra	$m_{\text{carvão}}$ (g)	V_{sol} (mL)	C_i (mg/L)	C_e (mg/L)	q (mg/g)
1	0,1775	25	285,61	1,90	40,0
2	0,1124			0,43	63,4
3	0,0770			3,90	91,5
4	0,0643			5,11	109,1
5	0,0559			4,57	125,7
6	0,1552			30,92	41,0
7	0,0474			45,34	126,7
8	0,0662			32,97	95,4
9	0,0743			56,97	76,9
10	0,0592			56,97	96,6
11	0,0547			88,55	90,1

Tabela D.2 – Dados experimentais relativos ao ensaio de adsorção da ciprofloxacina em Norit, a pH neutro.

Amostra	m _{carvão} (g)	V _{sol} (mL)	C _i (mg/L)	C _e (mg/L)	q (mg/g)
1	0,1775	75	116,89	0,57	49,2
2	0,1124			1,07	77,3
3	0,1552			0,60	56,2
4	0,0662	25	134,29	5,05	48,8
5	0,0743			7,40	42,7
6	0,0592			18,67	48,8
7	0,0547			3,20	59,9
8	0,0520			12,90	58,4
9	0,0510			11,24	60,3
10	0,0463			3,94	70,4
11	0,0447			2,27	73,8
12	0,0400			19,13	72,0
13	0,0321			27,73	83,0
14	0,0264			33,11	95,8

Na Tabela D.3 e na Tabela D.4 encontram-se os dados referentes à adsorção em carvão ativado *wet white* respetivamente a pH ácido e a pH neutro.

Tabela D.3 – Dados experimentais relativos ao ensaio de adsorção da ciprofloxacina em carvão ativado de *wet white*, a pH ácido.

Amostra	m _{carvão} (g)	V _{sol} (mL)	C _i (mg/L)	C _e (mg/L)	q (mg/g)
1	0,0656	75	272,25	2,38	308,5
2	0,0455			44,19	375,9
3	0,0463	50	239,42	0,89	257,6
4	0,043			1,27	276,9
5	0,0342			10,74	334,3
6	0,03			30,19	348,7
7	0,0229			73,42	362,5
8	0,0206			86,89	370,2
9	0,0202			92,33	364,1
10	0,0156			111,59	409,7
11	0,0416			1,68	285,7
12	0,0303			22,34	358,2
13	0,0482			30	0,60

Tabela D.4 – Dados experimentais relativos ao ensaio de adsorção da ciprofloxacina em carvão ativado de *wet white*, a pH neutro.

Amostra	m _{carvão} (g)	V _{sol} (mL)	C _i (mg/L)	C _e (mg/L)	q (mg/g)
1	0,0451	50	117,642	0,25	130,1
2	0,0432			0,27	135,8
3	0,0335			0,39	175,0
4	0,0286			8,51	190,8
5	0,0231			24,30	202,0
6	0,0211			31,68	203,7
7	0,0175			41,69	217,0
8	0,0153			54,37	206,8
9	0,0396			0,56	147,8
10	0,0327			2,73	175,7
11	0,04783			0,43	122,5
12	0,0506			0,42	115,8
13	0,0105			65,95	246,2
14	0,0218			29,07	203,1