

**AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE ADSORVENTES OBTIDOS
A PARTIR DE RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE CURTUMES NA
ADSORÇÃO DE POLUENTES**

Joana Filipa Fonseca Sargaço Loureiro
Novembro 2012

Orientação: Doutora Madalena Freitas
Co-orientação: Doutor Alfredo Crispim

Agradecimentos

No decorrer deste trabalho foram várias as pessoas, que de alguma forma me apoiaram na sua realização. Assim sendo, quero aqui expressar-lhes o meu especial agradecimento.

Em primeiro lugar, quero agradecer à minha orientadora, a Doutora Madalena Freitas, pela sua dedicação, orientação, empenho, disponibilidade e apoio no esclarecimento de todas as dúvidas que foram surgindo. Em seguida, devo agradecer ao meu co-orientador, o Doutor Alfredo Crispim, pelo apoio, disponibilidade e boa disposição em todas as alturas que falamos sobre o meu trabalho.

Dedico um eterno agradecimento à minha amiga Maria João Magalhães, pelo seu apoio e dedicação e principalmente pela sua constante boa disposição, o que tornou únicas, as várias horas que passamos juntas, na realização dos nossos trabalhos experimentais.

Agradeço também à minha colega de curso, Marisa Campos, por todo o apoio, dada a similaridade dos nossos trabalhos.

Ao Laboratório de Tecnologia do Instituto Superior de Engenharia do Porto e a todos os seus colaboradores, dedico um especial agradecimento. O mesmo dedico a todas as meninas colaboradoras do Centro de Inovação em Engenharia e Tecnologia Industrial (CIETI), pela sua boa disposição e acompanhamento na parte final do meu trabalho.

Agradeço também a duas grandes e especiais amigas, Idalina Bragança e Isabel Almeida, por todo o apoio e palavras reconfortantes, nos momentos em que mais precisei.

Por último, agradeço especialmente aos meus pais por toda a dedicação e carinho e pelas oportunidades que me proporcionaram para a conclusão desta etapa. Agradeço ainda ao meu noivo pela compreensão e todo o carinho, que me dedicou ao longo de todo o percurso.

Resumo

Na procura por uma solução de valorização dos resíduos gerados pela indústria de curtumes, o presente trabalho tem como principais objectivos a preparação de adsorventes a partir de resíduos desta actividade e a avaliação do seu desempenho na adsorção de poluentes. Para atingir este objectivo, inicialmente procedeu-se à carbonização das aparas de couro *wet-white* à temperatura de 800 °C. Seguidamente, os carbonizados foram activados por activação química, tendo sido o hidróxido de potássio o agente activante escolhido. As razões mássicas hidróxido de potássio:precursor usadas na impregnação, foram iguais a 0,5:1 e 1:1. Para a razão 0,5:1, as temperaturas de activação escolhidas foram 700 e 800 °C. Para a razão de impregnação 1:1, as temperaturas de activação usadas foram 700, 800 e 900 °C.

Para uma avaliação preliminar da capacidade de adsorção dos carvões activados produzidos, efectuou-se a determinação do número de azul de metileno. Este teste provou serem as amostras activadas a 900 °C as que apresentaram melhores resultados (número de azul de metileno: 24g/100g) e as amostras activadas a 700 °C, as que apresentaram menor capacidade de adsorção (1g/100g, para a razão de 0,5:1 e 7g/100g, para a razão de 1:1). Verificou-se também que amostras preparadas com iguais condições de activação (temperatura de activação e razão de impregnação), mas produzidas a partir de carbonizado de diferentes granulometrias, apresentaram diferentes desempenhos na adsorção de azul de metileno.

As propriedades texturais dos carvões activados produzidos foram obtidas pela determinação das isotérmicas de adsorção de azoto a 77 K. Para tal, seleccionaram-se quatro amostras: dois carvões activados a 800 °C, com uma razão de impregnação de 1:1 e dois carvões activados a 900 °C, com a mesma razão de impregnação, obtidos a partir de carbonizados com diferentes granulometrias. As isotérmicas obtidas são características de materiais essencialmente microporosos, com mesoporos e macroporos. Verificou-se também que a granulometria do precursor carbonizado influencia as propriedades texturais dos carvões activados produzidos. Para as temperaturas de activação usadas, 800 e 900 °C, os carvões activados preparados a partir de carbonizado de menor granulometria apresentam melhores propriedades texturais. O carvão activado que apresentou maior área superficial específica foi obtido a 900 °C, a partir de carbonizado finamente moído ($S_{\text{BET}} = 1475 \text{ m}^2/\text{g}$).

Determinadas as propriedades texturais dos carvões activados produzidos, realizaram-se ensaios de adsorção do corante CORIACIDE DARK BROWN VR, usado na indústria de curtumes com um carvão activado produzido no âmbito deste trabalho e com

um carvão activado comercial NORIT ROW 0,8. A amostra de carvão activado produzida a partir de resíduos de *wet-white* escolhida para estes ensaios foi o carvão activado a 800 °C, à razão de 1:1, a partir de carbonizado finamente moído (ww_800_1:1_carb.moído). Verificou-se que as quantidades adsorvidas pela amostra ww_800_1:1_carb.moído variaram entre os valores 7,47 e 32,07 mg_{corante}/g_{carvão activado}. Quanto ao carvão activado comercial, as quantidades adsorvidas situaram-se entre 8,95 e 69,13 mg_{corante}/g_{carvão activado}. Assim, concluiu-se que o carvão activado comercial apresentou melhor desempenho na adsorção do corante da indústria de curtumes.

Os carvões activados obtidos revelaram-se materiais essencialmente microporosos, com capacidade de adsorção de poluentes, como por exemplo corantes, no entanto o seu desempenho seria mais eficaz na adsorção de pequenas moléculas devido ao elevado volume de microporos que apresentaram.

Palavras – chave: *wet-white*, activação química, carvão activado, adsorção.

Abstract

In searching for a solution to recover tanning industry wastes, this work has as main objective the preparation of adsorbents from wastes of this activity and the evaluation of their performance in the adsorption of pollutants. To achieve these objectives, initially the residue, shavings of *wet-white* leather, were carbonized at a temperature of 800 °C. Subsequently, the carbonized material was activated by chemical activation, being potassium hydroxide the chosen activating agent. The weight ratios of potassium hydroxide: precursor used in impregnation were equal to 0.5:1 and 1:1. For the ratio of 0.5:1, the chosen activation temperatures were 700 and 800 °C. For the ratio 1:1, the used activation temperatures were 700, 800 and 900 °C.

For a preliminary evaluation of the adsorption capacity of the produced activated carbons, methylene blue number was determined. The activated carbons prepared at 900 °C showed the best results (methylene blue number of 24g/100g) and carbons activated at 700 °C showed the lowest adsorption capacity (1g/100g, for impregnation ratio of 0.5:1 and 7g/100g, for impregnation ratio of 1:1). It was also found that carbons prepared with the same activation conditions (activation temperature and impregnation ratio), but produced from a carbonized precursor of different particle size, showed different performances in the adsorption of methylene blue.

The textural properties of the prepared activated carbons were obtained by nitrogen isotherms at 77 K. For this purpose, were selected four samples: two activated carbons prepared at 800 °C with a ratio of 1:1 and two activated carbons prepared at 900 °C with the same rate of impregnation, obtained from carbonized precursor with different particle sizes. The obtained isotherms are characteristic of carbon materials essentially microporous, with some mesopores and macropores. It was also found that the particle size of the carbonized precursor influences the textural properties of the produced activated carbons. For activation temperatures of 800 and 900 °C, activated carbons prepared from carbonized precursor of smaller particle size, exhibit better textural properties. The activated carbon which showed higher specific surface area was obtained at 900 °C, from carbonized precursor with small particle size ($S_{\text{BET}} = 1475 \text{ m}^2 / \text{g}$).

After determining the textural properties of the activated carbons produced, assays were performed adsorption of the dye CORIACIDE DARK BROWN VR, used in the tanning industry with an activated carbon produced in this work and with a commercial activated carbon NORIT ROW 0,8. The activated carbon produced from waste of *wet-white* leather selected for these trials was the carbon activated at 800 °C, at the ratio of 1:1, from a carbonized of small particle size (ww_800_1:1_carb.moído). It was verified that the adsorbed

amounts by the *wet-white* activated carbon varied between 7,47 and 32,07 $\text{mg}_{\text{dye}}/\text{g}_{\text{activated carbon}}$. For the commercial activated carbon, the adsorbed amounts ranged between 8,95 and 69,13 $\text{mg}_{\text{dye}}/\text{g}_{\text{activated carbon}}$. It was concluded that the commercial activated carbon showed better adsorption capacity of the dye used in the tanning industry.

The activated carbons obtained have proven to be materials essentially microporous, with adsorption capacity of pollutants, for example dyes, however their performance would be more effective in adsorption of small molecules, because of their high micropores volume.

Key - words: *wet-white*, chemical activation, activated carbon, adsorption.

Índice

1. Introdução.....	1
1.1. Objectivo da realização do trabalho	1
1.2. Indústria de curtumes.....	2
1.3. Carbonização.....	3
1.4. Carvão activado	4
1.4.1. Propriedades texturais	4
1.4.2. Química superficial.....	6
1.4.3. Método de activação – Activação química.....	6
1.4.4. Adsorção de poluentes em fase líquida.....	7
1.5. Caracterização do carvão activado	9
1.5.1. Isotérmicas de adsorção	9
1.6. Estado da Arte	11
2. Material e Métodos	15
2.1. Carbonização.....	15
2.2. Activação química.....	16
2.3. Caracterização dos carvões activados.....	17
2.3.1. Número de azul de metileno.....	17
2.3.2. Isotérmicas de adsorção de N ₂ a 77 K	18
2.3.3. Testes de adsorção	18
3. Resultados e Discussão	21
3.1. Carbonização.....	21
3.2. Activação química.....	22
3.3. Caracterização dos carvões activados.....	23
3.3.1. Número de azul de metileno.....	23
3.3.2. Isotérmicas de adsorção de N ₂ a 77 K	25
3.4. Testes de adsorção	29
4. Conclusões e sugestões para trabalhos futuros.....	35
Referências bibliográficas	39

Anexos	41
A. Determinação do número de azul de metileno	43
A.1. Método experimental	43
A.2. Elaboração da curva de calibração.....	43
B. Testes de adsorção com carvão activado produzido	45
B.1. Simulação do efluente de lavagem da etapa tingimento do processo de curtume	45
B.2. Elaboração da curva de calibração.....	46
B.3. Método experimental	47
B.4. Resultados experimentais obtidos	48
B.5. Aplicação do modelo de Langmuir.....	51
B.6. Aplicação do modelo de Freundlich.....	53
C. Testes de adsorção com carvão activado produzido	55
C.1. Carvão activado NORIT ROW 0,8 – Especificações do fabricante	55
C.2. Elaboração da curva de calibração.....	55
C.3. Método experimental.....	56
C.4. Resultados experimentais obtidos.....	57
C.5. Aplicação do modelo de Langmuir	62
C.6. Aplicação do modelo de Freundlich.....	64
D. Isotérmicas de adsorção de N ₂ a 77 K.....	67
D.1. Isotérmica de adsorção do carvão activado a 800 °C, com razão de impregnação de 1:1, produzido a partir de carbonizado finamente moído.....	67
D.2. Isotérmica de adsorção do carvão activado a 800 °C, com razão de impregnação de 1:1, produzido a partir de carbonizado grosseiramente moído.....	68
D.3. Isotérmica de adsorção do carvão activado a 900 °C, com razão de impregnação de 1:1, produzido a partir de carbonizado finamente moído.....	69
D.4. Isotérmica de adsorção do carvão activado a 900 °C, com razão de impregnação de 1:1, produzido a partir de carbonizado grosseiramente moído.....	70
D.5. Isotérmica de adsorção do carvão activado comercial NORIT ROW 0,8	71

Índice de Figuras

Figura 1.1 – Diagrama de fluxo para as etapas de Ribeira, Curtume, Tinturaria e Acabamento no processo de curtume mineral [4].....	3
Figura 1.2 – Microscopia electrónica da superfície do carvão activado [8].....	5
Figura 1.3 – Adsorção de moléculas nos poros do carvão activado [9].	5
Figura 1.4 – Exemplos de grupos funcionais oxigenados presentes na superfície do carvão activado [11].....	6
Figura 1.5 – Representação dos tipos de isotérmicas de adsorção (pressão relativa do adsorvato em função da quantidade adsorvida) [16].	9
Figura 2.1 – Esquema da instalação experimental usada nos ensaios de carbonização efectuados.....	16
Figura 3.1 – Isotérmicas de adsorção de N ₂ a 77 K, para os carvões activados a 800 °C e diferentes granulometrias de carbonizado.	25
Figura 3.2 – Isotérmicas de adsorção de N ₂ a 77 K, para os carvões activados a 900 °C e diferentes granulometrias de carbonizado.	26
Figura 3.3 – Isotérmicas de adsorção de N ₂ a 77 K, para o carvão activado comercial NORIT ROW 0,8.	27
Figura 3.4 – Representação gráfica das quantidades adsorvidas em função do tempo para os ensaios de adsorção com carvão activado produzido a partir de <i>wet-white</i> e com carvão comercial, à temperatura de 20 °C.	30
Figura 3.5 – Representação gráfica das isotérmicas de adsorção do corante de curtumes a 20 °C, com o carvão activado produzido a partir de <i>wet-white</i> , por aplicação do modelo de Langmuir e do modelo de Freundlich.	31
Figura 3.6 – Representação gráfica das isotérmicas de adsorção do corante de curtumes a 20 °C, com o carvão activado comercial, por aplicação do modelo de Langmuir e do modelo de Freundlich.	32
Figura B.1 – Representação gráfica da absorvância obtida para cada padrão em função da concentração do respectivo padrão.....	46
Figura B.2 – Representação gráfica da linearização do modelo de Langmuir aplicado aos ensaios de adsorção com carvão activado produzido a partir de <i>wet-white</i>	51
Figura B.3 – Representação gráfica da linearização do modelo de Freundlich aplicado aos ensaios de adsorção com carvão activado produzido a partir de <i>wet-white</i>	53
Figura C.1 – Representação gráfica da absorvância obtida para cada padrão em função da concentração do respectivo padrão.....	56
Figura C.2 – Representação gráfica da linearização do modelo de Langmuir aplicado aos ensaios de adsorção com carvão activado NORIT ROW 0,8.....	62

Figura C.3 – Representação gráfica da linearização do modelo de Freundlich aplicado aos ensaios de adsorção.64

Índice de Tabelas

Tabela 3.1 – Rendimentos de activação obtidos na preparação dos carvões activados.....	22
Tabela 3.2 – Número de azul de metileno de cada uma das amostras de carvão activado preparadas.....	24
Tabela 3.3 – Caracterização textural obtida por adsorção de N ₂ a 77 K para os carvões activados impregnados com KHO, às temperaturas de 800 e 900 °C, a partir de carbonizados com diferentes granulometrias e para o carvão activado comercial NORIT ROW 0,8.	28
Tabela 3.4 – Parâmetros obtidos para os modelos de Langmuir e Freundlich, para os ensaios de adsorção a 20 °C com carvão activado produzido a partir de <i>wet-white</i> e com carvão activado comercial.	33
Tabela A.1 – Diluição das soluções padrão e respectivos valores equivalentes de azul de metileno.	44
Tabela A.2 – Absorvância dos padrões preparados e respectivos valores equivalentes de azul de metileno.	44
Tabela B.1 – Absorvância dos diferentes padrões de solução corante e respectivas concentrações.....	46
Tabela B.2 – Resultados obtidos no teste de adsorção de concentração inicial de corante 122 mg/L e massa de carvão 0,12 g.....	48
Tabela B.3 – Resultados obtidos no teste de adsorção de concentração inicial de corante 122 mg/L e massa de carvão 0,30 g.....	48
Tabela B.4 – Resultados obtidos no teste de adsorção de concentração inicial de corante 122 mg/L e massa de carvão 0,50 g.....	48
Tabela B.5 – Resultados obtidos no teste de adsorção de concentração inicial de corante 122 mg/L e massa de carvão 0,60 g.....	48
Tabela B.6 – Resultados obtidos no teste de adsorção de concentração inicial de corante 273 mg/L e massa de carvão 0,10 g.....	49
Tabela B.7 – Resultados obtidos no teste de adsorção de concentração inicial de corante 273 mg/L e massa de carvão 0,12 g.....	49
Tabela B.8 – Resultados obtidos no teste de adsorção de concentração inicial de corante 273 mg/L e massa de carvão 0,30 g.....	49
Tabela B.9 – Resultados obtidos no teste de adsorção de concentração inicial de corante 273 mg/L e massa de carvão 0,50 g.....	49
Tabela B.10 – Resultados obtidos no teste de adsorção de concentração inicial de corante 273 mg/L e massa de carvão 0,60 g.....	50

Tabela B.11 – Resultados obtidos no teste de adsorção de concentração inicial de corante 411 mg/L e massa de carvão 0,10 g.....	50
Tabela B.12 – Resultados obtidos no teste de adsorção de concentração inicial de corante 411 mg/L e massa de carvão 0,12 g.....	50
Tabela B.13 – Concentrações de equilíbrio (C_e), respectivas quantidades adsorvidas experimentais (q_{exp}^*) para os ensaios de adsorção com carvão activado produzido a partir de <i>wet-white</i>	51
Tabela B.14 – Concentrações de equilíbrio (C_e) e respectivas quantidades adsorvidas calculadas (q_{calc}^*) pela expressão de Langmuir, para os ensaios de adsorção com carvão activado produzido a partir de <i>wet-white</i>	52
Tabela B.15 – Concentrações de equilíbrio (C_e) e respectivo logaritmo e quantidades adsorvidas experimentais (q_{exp}^*) e respectivo logaritmo, dos ensaios de adsorção com carvão activado produzido a partir de <i>wet-white</i>	53
Tabela B.16 – Concentrações de equilíbrio (C_e) e respectivas quantidades adsorvidas calculadas (q_{calc}^*) pela expressão de Freundlich, para os ensaios de adsorção com carvão activado produzido a partir de <i>wet-white</i>	54
Tabela C.1 – Especificações do fabricante do carvão activado NORIT ROW 0,8.....	55
Tabela C.2 – Absorvância dos diferentes padrões de solução corante e respectivas concentrações.....	55
Tabela C.3 – Resultados obtidos no ensaio de adsorção de concentração inicial de corante 122 mg/L e massa de carvão 0,10 g.....	57
Tabela C.4 – Resultados obtidos no ensaio de adsorção de concentração inicial de corante 122 mg/L e massa de carvão 0,30 g.....	57
Tabela C.5 – Resultados obtidos no ensaio de adsorção de concentração inicial de corante 122 mg/L e massa de carvão 0,50 g.....	58
Tabela C.6 – Resultados obtidos no ensaio de adsorção de concentração inicial de corante 122 mg/L e massa de carvão 0,60 g.....	58
Tabela C.7 – Resultados obtidos no ensaio de adsorção de concentração inicial de corante 273 mg/L e massa de carvão 0,10 g.....	59
Tabela C.8 – Resultados obtidos no ensaio de adsorção de concentração inicial de corante 273 mg/L e massa de carvão 0,12 g.....	59
Tabela C.9 – Resultados obtidos no ensaio de adsorção de concentração inicial de corante 273 mg/L e massa de carvão 0,30 g.....	60
Tabela C.10 – Resultados obtidos no ensaio de adsorção de concentração inicial de corante 273 mg/L e massa de carvão 0,50 g.....	60
Tabela C.11 – Resultados obtidos no ensaio de adsorção de concentração inicial de corante 273 mg/L e massa de carvão 0,60 g.....	60

Tabela C.12 – Resultados obtidos no ensaio de adsorção de concentração inicial de corante 411 mg/L e massa de carvão 0,10 g.....	61
Tabela C.13 – Resultados obtidos no ensaio de adsorção de concentração inicial de corante 411 mg/L e massa de carvão 0,12 g.....	61
Tabela C.14 – Concentrações de equilíbrio (C_e), respectivas quantidades adsorvidas experimentais (q_{exp}^*) para os ensaios de adsorção com carvão activado NORIT ROW 0,8. .	62
Tabela C.15 – Concentrações de equilíbrio (C_e) e respectivas quantidades adsorvidas calculadas (q_{calc}^*) pela expressão de Langmuir, para os ensaios de adsorção com carvão activado NORIT ROW 0,8.	63
Tabela C.16 – Concentrações de equilíbrio (C_e) e respectivo logaritmo e quantidades adsorvidas experimentais (q_{exp}^*) e respectivo logaritmo, para os ensaios de adsorção com carvão activado NORIT ROW 0,8.....	64
Tabela C.17 – Concentrações de equilíbrio (C_e) e respectivas quantidades adsorvidas calculadas (q_{calc}^*) pela expressão de Freundlich, para os ensaios de adsorção com carvão activado NORIT ROW 0,8.	65
Tabela D.1 – Resultados obtidos para a isotérmica de adsorção, para o carvão activado a 800 °C, com razão de impregnação de 1:1, produzido a partir de carbonizado finamente moído.	67
Tabela D.2 – Resultados obtidos para a isotérmica de adsorção, para o carvão activado a 800 °C, com razão de impregnação de 1:1, produzido a partir de carbonizado grosseiramente moído.....	68
Tabela D.3 – Resultados obtidos para a isotérmica de adsorção, para o carvão activado a 900 °C, com razão de impregnação de 1:1, produzido a partir de carbonizado finamente moído.	69
Tabela D.4 – Resultados obtidos para a isotérmica de adsorção, para o carvão activado a 900 °C, com razão de impregnação de 1:1, produzido a partir de carbonizado grosseiramente moído.....	70
Tabela D.5 – Resultados obtidos para a isotérmica de adsorção, para o carvão activado comercial NORIT ROW 0,8.	71

Nomenclatura

Símbolo	Descrição	Unidades
C	constante BET	
$C_{corante}$	concentração de corante presente no efluente de lavagem da indústria de curtumes	mg/L
C_e	concentração de equilíbrio	mg/L
C_f	concentração final	mg/L
C_i	concentração inicial	mg/L
K_F	constante de Freundlich	L/mg
K_L	constante de Freundlich	L/mg
$m_{c.a. c/KHO}$	massa de carvão activado sem lavagem, com KHO	g
m_{carb}	massa de carbonizado	g
$m_{c.a. s/KHO}$	massa de carvão activado lavado	g
$m_{carvão\ activado}$	massa de carvão activado para ensaios de adsorção	g
m_{imp}	massa de carbonizado impregnado com KHO	g
m_{ww}	massa de aparas de couro <i>wet-white</i> seco	g
n	parâmetro empírico do modelo de Freundlich	
PTN	Condições de pressão e temperatura normais (1 atm, 0 °C)	
p/p_0	pressão relativa	
q^*	quantidade adsorvida por massa de adsorvente	mg/g
q^*_{calc}	quantidade adsorvida por massa de adsorvente calculada	mg/g
q^*_{exp}	quantidade adsorvida por massa de adsorvente experimental	mg/g
q_s	capacidade de adsorção da monocamada	mg/g
S_{BET}	área superficial específica	m ² /g
S_{ext}	área superficial externa	m ² /g
$T_{activação}$	temperatura de activação	°C
V_{ads}	volume adsorvido	cm ³ _{PTN} /g
V_{final}	volume final de solução de corante	L
$V_{inicial}$	volume inicial de solução de corante	L
V_{micro}	volume de microporos	cm ³ /g
$V_{solução}$	volume de solução de corante	L

w	quantidade de gás adsorvido à pressão relativa	
w_m	quantidade adsorvida na monocamada	
ww_700_0,5:1	wet-white activado a 700 °C, à razão de 0,5:1	
ww_700_1:1	wet-white activado a 700 °C, à razão de 1:1	
ww_800_0,5:1	wet-white activado a 800 °C, à razão de 0,5:1	
ww_800_1:1	wet-white activado a 800 °C, à razão de 1:1	
ww_800_1:1_carb.moído	wet-white activado a 800 °C, à razão de 1:1, com carbonizado finamente moído	
ww_900_1:1	wet-white activado a 900 °C, à razão de 1:1	
ww_900_1:1_carb.moído	wet-white activado a 900 °C, à razão de 1:1, com carbonizado grosseiramente moído	
η	rendimento	%
$\eta_{carbonização}$	rendimento de carbonização	%
η_{KHO}	rendimento obtido pelas massas de carvão com KHO	%

1. Introdução

As crescentes preocupações ambientais e económicas da vida actual procuram solucionar problemas associados às variadas indústrias existentes pelo mundo inteiro. Toda a actividade humana, em particular o sector industrial, produz resíduos que na maior parte das vezes são depositados em aterros ou seguem para o processo de incineração. No entanto, estas opções poderão deixar de estar disponíveis no futuro, ou poderão exigir mais etapas de pré-tratamento, devido a legislação existente para a eliminação de resíduos, impondo assim critérios rigorosos às indústrias. Estes critérios exigem a reciclagem eficiente dos resíduos, sem fornecimento de substâncias nocivas ao homem e ao meio ambiente, o que trará custos adicionais à produção industrial. Assim sendo, este sector tem cada vez mais que considerar a reciclagem e a utilização das suas matérias residuais, para fazer face a preocupações tanto ambientais como económicas [1].

1.1. Objectivo da realização do trabalho

Um dos sectores produtivos gerador de elevadas quantidades de resíduos sólidos é a indústria de curtumes. Sendo assim, estas indústrias necessitam de mecanismos de valorização dos seus resíduos para minimizarem o seu impacto no meio ambiente.

Visando o aproveitamento dos resíduos produzidos pela indústria de curtumes para a preparação de novos materiais, com interesse económico e ambiental, o presente trabalho tem como principal objectivo a avaliação do desempenho de adsorventes preparados a partir de um resíduo sólido – o *wet-white* – na adsorção de poluentes em fase aquosa. Para atingir este objectivo principal, pretendeu-se com a realização deste trabalho, superar os seguintes objectivos específicos:

- ❖ Optimização das condições de preparação de carvões activados a partir de resíduos da indústria de curtumes;
- ❖ Avaliação do desempenho dos carvões activados obtidos na adsorção de poluentes em fase líquida.

Este trabalho encontra-se dividido em quatro capítulos principais, sendo que o primeiro capítulo visa enquadrar e justificar a realização deste trabalho, apresentando exemplos descritos na bibliografia de apoio à sua realização. Todos os métodos usados, nomeadamente para a preparação dos carvões activados e para a execução dos testes de adsorção, serão descritos no capítulo 2. No capítulo 3, serão apresentados todos os resultados obtidos e respectiva discussão dos mesmos. E por fim, o capítulo 4 descreve as principais conclusões obtidas na realização deste trabalho.

1.2. Indústria de curtumes

A indústria de curtumes utiliza como matéria-prima a pele animal para a produção de couro, prestando assim um importante serviço à sociedade, uma vez que utiliza um subproduto da indústria de carnes. Se não fosse utilizada na indústria de curtumes, a pele animal tornar-se-ia um resíduo, cuja eliminação criaria um novo problema, tendo que se recorrer, como já referido, a aterros sanitários ou à sua incineração [2]. O couro, um material imputrescível, é amplamente utilizado na sociedade pelas indústrias de calçado, vestuário, automóvel, mobiliário, entre outras. A indústria de curtumes em Portugal trabalha com peles de variadas origens animais, sendo que as mais comuns são as de bovino, ovino e caprino [3].

O processo de curtimento do couro baseia-se fundamentalmente no tratamento da pele com um agente de curtimento, visando estabilizar as fibras de colagénio, tornando-as imputrescíveis, conferindo à pele propriedades de resistência à água, ao calor, à abrasão e à temperatura, superiores às que tem no seu estado natural [2].

Existem dois tipos de curtimento: o vegetal e o mineral. O curtimento vegetal é levado a cabo principalmente pela acção de taninos vegetais, levando à obtenção de peles curtidas com mais corpo e mais firmeza. Deste tipo de curtimento, obtém-se, numa das suas etapas, um resíduo sólido resultante da apara do couro, denominado *wet-white* devido à sua aparência clara. O curtimento mineral consiste na estabilização da pele com sais de crómio, que conferem à pele curtida um aspecto mais fino, maior estabilidade, flexibilidade e suavidade. Tal como o curtume vegetal, o curtume mineral produz um resíduo sólido (aparas), proveniente do couro classificado como *wet-blue*, uma vez que o uso de crómio lhe confere uma tonalidade azulada [2].

Com vista a uma melhor percepção do processo de curtimento da pele animal, é apresentado na figura 1.1 um diagrama de fluxo das diferentes etapas do processo de preparação do couro mineral, sendo este muito semelhante à preparação do couro vegetal. Como é visível na figura, esta indústria, como já reportado anteriormente, acarreta uma elevada produção de resíduos, nomeadamente águas residuais e resíduos sólidos. Sendo assim, estudos sobre a valorização destes resíduos por parte de vários autores devem ser considerados por estas indústrias, a fim de minimizar os impactos ambientais produzidos pelas mesmas.

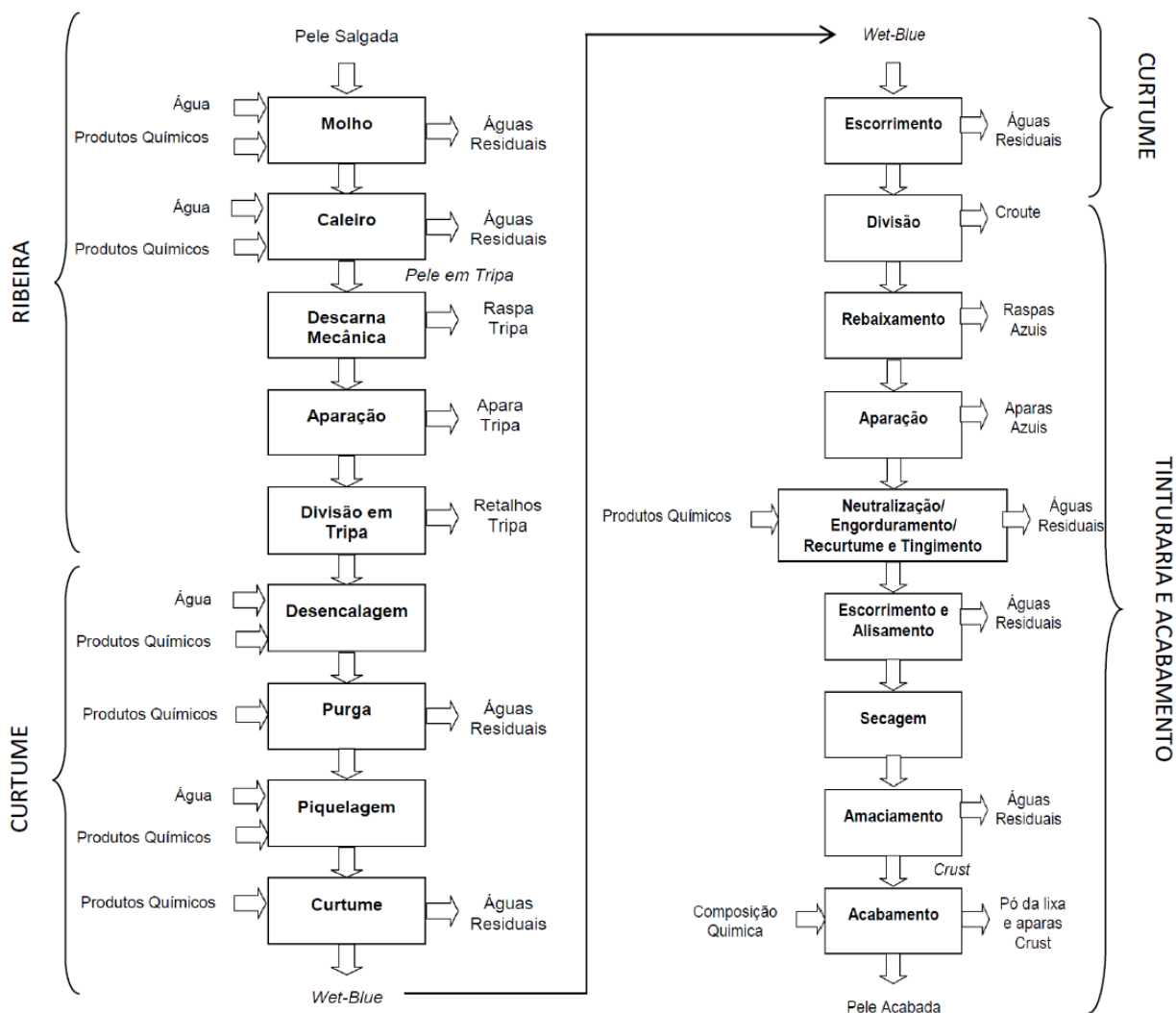


Figura 1.1 – Diagrama de fluxo para as etapas de Ribeira, Curtume, Tinturaria e Acabamento no processo de curtume mineral [4].

1.3. Carbonização

Dadas as preocupações de eliminação de resíduos na indústria de curtumes, e não só, o problema de escoamento dos mesmos é cada vez mais um obstáculo à actividade industrial, levantando a necessidade de adopção de métodos que o solucionem.

Assim o processo de carbonização destes resíduos surge como uma alternativa à deposição dos mesmos em aterros, principalmente dos resíduos de curtume mineral, devido ao seu elevado teor em crómio, o que pode levar à contaminação de solos e cursos de água [1].

A carbonização, ou pirólise, envolve a decomposição térmica de materiais carbonáceos eliminando matéria volátil, produzindo uma massa de carbono fixo e uma estrutura porosa rudimentar. O processo é normalmente levado a cabo a temperaturas abaixo dos 800°C, num fluxo contínuo de gás inerte. Os parâmetros importantes que

determinam a qualidade e o rendimento do produto carbonizado são a velocidade de aquecimento, a temperatura final, o tempo ao qual o precursor fica sujeito à temperatura final e a natureza e o estado físico do precursor [5].

Desta decomposição térmica surgem três produtos: um gás, uma vez que a carbonização assegura a eliminação da maioria dos compostos voláteis existentes no precursor; um óleo, que pode ser aproveitado para queima como combustível e um resíduo com elevado teor de carbono. O resíduo carbonoso pode ser posteriormente queimado como combustível ou usado como precursor para a preparação de carvão activado [6,7]. Caso o processo de carbonização de resíduos não seja levado a cabo com o objectivo de produzir um material carbonoso para queima como combustível ou para a preparação de carvão activado, este pode ser uma solução de eliminação segura de resíduos de curtumes. Isto porque, se o precursor da carbonização for um resíduo sólido contendo crómio, a eliminação do carbonizado pode ser feita de forma segura, uma vez que o crómio que este contém se encontra fixado no interior da sua matriz carbonosa [7].

Durante a desvolatilização, a saída dos gases, como referido anteriormente, produz uma porosidade rudimentar no carbonizado, que poderá ser mais desenvolvida no processo de activação [6].

1.4. Carvão activado

A utilização de carvão activado perde-se no tempo, sendo que é um dos adsorventes mais conhecidos e mais utilizado. Era comum a utilização de carvão vegetal ou simplesmente madeiras parcialmente desgaseificadas ou queimadas, sendo estas formas primitivas de carvão activado. De entre as suas várias aplicações, destacam-se algumas como a recuperação de solventes, controlo de emissões gasosas industriais, separação de gases, eliminação de odores em estações de tratamento de águas residuais ou como suporte de catalisadores [6].

1.4.1. Propriedades texturais

O carvão activado pode definir-se como um material de estrutura porosa bem desenvolvida e elevado conteúdo de carbono. A sua porosidade deve-se à activação de um material precursor, provocando assim espaços em diversas camadas irregulares de carbono (figura 1.2.). A disposição aleatória destas camadas e o cruzamento entre elas impede o reordenamento da estrutura do material carbonoso, mesmo que este seja submetido a tratamento térmico até 3000°C. É esta característica que torna o carvão activado um material com estrutura interna porosa altamente desenvolvida e acessível aos processos de adsorção [6].



Figura 1.2 – Microscopia electrónica da superfície do carvão activado [8].

Segundo a IUPAC, International Union of Pure and Applied Chemistry, dependendo da distância entre as paredes de um poro em forma de fenda, ou do raio de um poro cilíndrico (w), o poro denomina-se microporo quando $w < 2,0$ nm, mesoporo quando $2 \text{ nm} < w < 50$ nm, e macroporo quando $w > 50$ nm. Todo o carvão activado possui os três tipos de poros. No entanto, a sua quantidade relativa depende do precursor e do processo de preparação que influenciam bastante a distribuição dos mesmos na sua superfície. A área superficial específica do carvão activado pode ser dividida em duas componentes: a área superficial interna, onde se situam os microporos e a área superficial externa, que inclui os mesoporos e macroporos [5]. Os carvões activados utilizados para aplicações em meio aquoso devem ter um maior volume de macroporos e mesoporos para facilitar o acesso dos líquidos à área superficial interna [6].

A figura 1.3. esquematiza o processo de adsorção no interior dos poros do carvão activado.

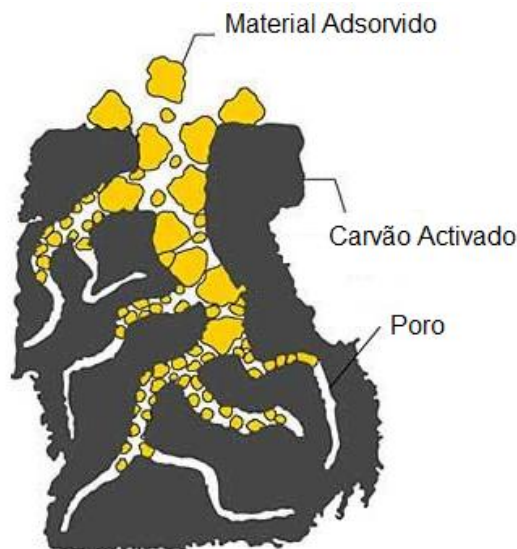


Figura 1.3 – Adsorção de moléculas nos poros do carvão activado [9].

1.4.2. Química superficial

As propriedades de adsorção do carvão activado são ditadas tanto pela sua estrutura porosa, como pela sua natureza química. Este apresenta grupos funcionais, principalmente oxigenados e azotados, e componentes inorgânicos, tendo todos eles um papel relevante no processo de adsorção. Os grupos funcionais que se formam durante o processo de activação tornam a superfície do carvão quimicamente reactiva, afectando assim as suas propriedades adsorventes [6]. Contudo, estes complexos superficiais de carbono-oxigénio podem também ter origem na oxidação do carvão activado por outros compostos gasosos, ozono e dióxido de carbono, ou soluções de ácido nítrico e peróxido de hidrogénio, entre outras [10]. A figura 1.4. ilustra alguns dos grupos funcionais oxigenados que podem ser encontrados na superfície de carvões activados.

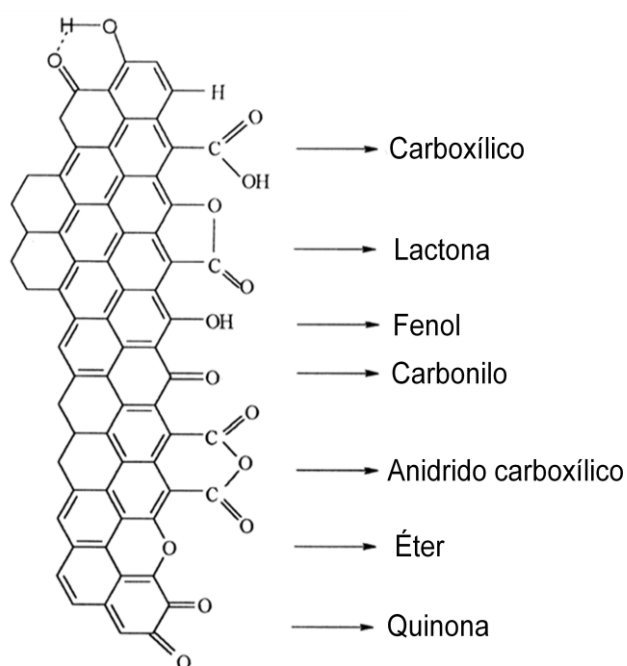


Figura 1.4 – Exemplos de grupos funcionais oxigenados presentes na superfície do carvão activado [11].

1.4.3. Método de activação – Activação química

Como já foi referido, a preparação de carvão activado envolve um processo de activação que permitirá desenvolver a sua porosidade, sendo o objectivo do processo de activação aumentar o volume de poros [5]. Existem dois métodos de activação: a activação física e a activação química.

A activação física é o processo através do qual o produto carbonizado desenvolve uma área superficial alargada e uma estrutura porosa de dimensões moleculares. Este passo é geralmente realizado a temperaturas entre 800 e 1100°C na presença de gases

oxidantes adequados, tais como vapor de água, dióxido de carbono, ar ou qualquer mistura destes gases. O material carbonizado contém átomos de carbono que não foram eliminados na etapa de carbonização e que bloqueiam as cavidades porosas do material. Assim, no processo de activação física, o oxigénio activo do agente oxidante irá reagir com os átomos de carbono, eliminando-os selectivamente e aumentando assim a porosidade e a área superficial do carvão [5].

Apesar da existência dos dois métodos, a realização deste trabalho concentra-se no método de activação química. Neste processo, dá-se uma reacção química entre o precursor e o agente activante. O método de activação pode ser efectuado num único passo, impregnando o precursor com o agente activante, sujeitando a mistura a temperaturas, que podem variar entre os 450 e os 900°C. Existem numerosos compostos que podem ser usados como agente activante. De entre eles, destacam-se o cloreto de zinco ($ZnCl_2$), o hidróxido de potássio (KHO), o hidróxido de sódio (NaHO) ou o ácido fosfórico (H_3PO_4) [5,6]. No entanto, este processo pode também ser efectuado em duas etapas distintas: carbonização prévia do precursor e posterior impregnação do carbonizado com o agente activante escolhido, sujeitando em seguida esta mistura a temperaturas elevadas, sob atmosfera controlada.

1.4.4. Adsorção de poluentes em fase líquida

A adsorção de compostos orgânicos e inorgânicos em fase líquida tem sido uma importante aplicação para o carvão activado. Sabe-se de facto que 80% da produção mundial de carvão activado é usada em aplicações na fase líquida. Está a aumentar em todo o mundo o uso de carvão activado para o tratamento de águas residuais e de águas subterrâneas contaminadas, devido às cada vez mais limitadas fontes de abastecimento de água. Neste tipo de tratamentos, o carvão é muitas vezes usado como tratamento primário, precedendo outros processos de purificação [12].

Quando se usa carvão activado, o processo de adsorção resulta de interacções entre o adsorvato e a superfície do carvão. Estas interacções podem ser electrostáticas ou não electrostáticas. Se o adsorvato for um electrólito que se dissocia em solução aquosa, ocorrem interacções electrostáticas que podem ser de natureza atractiva ou repulsiva, dependendo da densidade de carga da superfície do carvão das características químicas do adsorvato e da força iónica da solução. Por outro lado, as interacções não electrostáticas têm sempre carácter atractivo e dependem de forças de Van Der Waals, de interacções hidrofóbicas e de ligações de hidrogénio [12].

As principais propriedades do adsorvato que influenciam o processo de adsorção com carvão activado são: o tamanho molecular, a solubilidade, o pKa e a natureza dos grupos substituintes, no caso de adsorvatos aromáticos. A acessibilidade do adsorvato aos

poros do carvão activado é determinada pelo tamanho molecular e as interações hidrofóbicas pela solubilidade. Por outro lado, o pKa controla a dissociação do adsorvato, se este for um electrólito. Quando o adsorvato é um composto aromático, os grupos substituintes têm a capacidade de receber ou ceder electrões, afectando assim as interações não electrostáticas entre o adsorvato e a superfície do adsorvente [13].

Quando o carvão activado entra em contacto com a solução aquosa gera-se uma carga eléctrica na sua superfície. Esta resulta da dissociação dos grupos funcionais da superfície do carvão ou da adsorção de iões da solução, e depende do pH da solução e das características superficiais do adsorvente [12].

A descarga de resíduos industriais (gerados na indústria química) e a lixiviação de terrenos agrícolas e florestais (pelo uso de fertilizantes e pesticidas químicos) são as principais fontes orgânicas de poluição dos cursos de água. A aplicação de tratamentos biológicos convencionais para a remoção destes compostos em fase líquida tem-se mostrado ineficiente. Assim, a aplicação de carvão activado tem sido amplamente usada para este fim, uma vez que os resultados obtidos têm sido satisfatórios [14, 15].

No entanto, o mecanismo específico pelo qual se dá a adsorção de compostos orgânicos é ainda controverso e ambíguo. Sendo assim, as características mais importantes que o carvão activado deve ter para a adsorção de compostos orgânicos são: a distribuição do tamanho dos poros, a química de superfície (grupos funcionais) e o teor de matéria mineral. Já a capacidade de adsorção depende da acessibilidade das moléculas orgânicas à estrutura porosa do carvão activado. Assim, sob condições apropriadas, as moléculas pequenas, tais como o fenol, podem aceder aos microporos, a matéria orgânica natural pode aceder aos mesoporos e as bactérias podem aceder apenas aos macroporos [12].

As actividades industriais como a extracção de minérios, o fabrico de automóveis, a indústria de curtumes e de revestimentos metálicos e as actividades agrícolas (fertilizantes) são as principais fontes geradoras de resíduos contendo metais pesados. Os metais pesados mais tóxicos, como o cádmio, o crómio, o chumbo, o mercúrio ou o níquel, são os contaminantes de água considerados mais perigosos. Na revisão feita por Dias et al. em 2007 [12], estes verificaram que muitos estudos relatam que o uso de carvão activado para remoção de metais pesados é um processo economicamente favorável e tecnicamente fácil. Portanto, o seu uso tem sido amplamente aplicado na descontaminação de águas contendo estes metais. Os principais factores que controlam a extensão da adsorção destes compostos em carvão activado são: a química do ião metálico, o pH da solução e o ponto de carga zero da superfície, a área superficial específica e a porosidade, a funcionalidade da superfície (quantidade e qualidade de grupos funcionais oxigénio) e o tamanho das espécies a serem adsorvidas (iões hidratados no intervalo 1,0-1,8 nm).

1.5. Caracterização do carvão activado

O desempenho do carvão activado na adsorção depende de diversos factores, como por exemplo afinidade para com os compostos a adsorver, elevada área superficial e distribuição de tamanho de poros. Assim, dependendo do tipo de precursor e do método de activação usado podem obter-se carvões activados com variadas características texturais e de química superficial. Para a caracterização destes adsorventes existem algumas técnicas que permitem avaliar as suas propriedades texturais.

1.5.1. Isotérmicas de adsorção

A adsorção de gases é uma das técnicas mais usadas para determinar as características texturais de um carvão activado. Quando um adsorvente está em contacto com um fluido com determinada composição ocorre adsorção e, após um tempo suficientemente longo, o adsorvente e o fluido circundante atingem o equilíbrio. Deste equilíbrio surgem as isotérmicas de adsorção. Estas descrevem a relação entre a quantidade do fluido adsorvido por massa de adsorvente e a pressão do fluido na fase gasosa, em condições de equilíbrio e a temperatura constante [16]. Na literatura podem ser encontrados vários tipos de isotérmicas, entre os quais se podem destacar as ilustradas na figura 1.5.

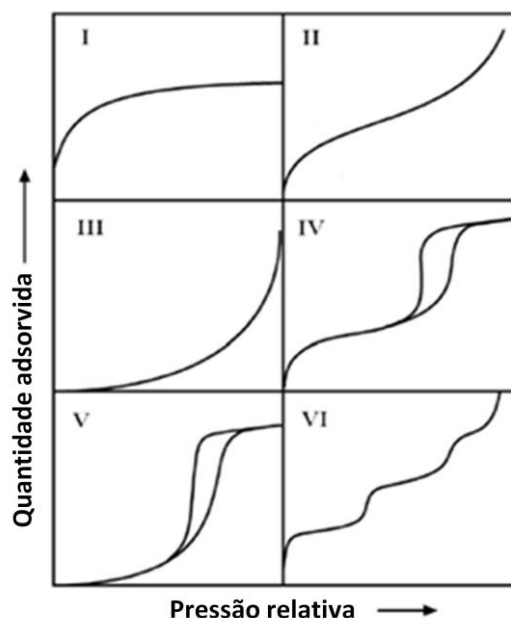


Figura 1.5 – Representação dos tipos de isotérmicas de adsorção (pressão relativa do adsorvato em função da quantidade adsorvida) [16].

As isotérmicas do tipo I são características de sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas (por exemplo, carvão activado). A quantidade adsorvida

tende para um valor limite quando a pressão relativa tende para 1, dependendo do volume de microporos. Esta isotérmica representa também a adsorção química, caso em que o valor limite corresponde à formação de uma camada monomolecular adsorvida. Nas isotérmicas de tipo II e III, a quantidade adsorvida tende para infinito quando a pressão relativa tende para 1, correspondendo à adsorção em camadas múltiplas sobrepostas. Estas isotérmicas ocorrem para sólidos não porosos ou macroporosos. As isotérmicas do tipo IV e V correspondem respectivamente às do tipo II e III quando o sólido apresenta mesoporos, onde ocorre o fenómeno de condensação capilar. A quantidade adsorvida tende para um valor máximo finito, o qual corresponde ao total enchimento dos capilares com adsorvido no estado líquido. A isotérmica do tipo VI, em degraus, ocorre em superfícies uniformes não porosas, e representa a adsorção camada a camada. A altura do degrau corresponde à capacidade da monocamada, em cada camada adsorvida [17].

Existem vários modelos para proceder à interpretação das isotérmicas de adsorção. Um deles é o modelo de Langmuir. Este baseia-se na hipótese de que à medida que as moléculas são adsorvidas, ocorre distribuição uniforme das mesmas, formando-se uma monocamada que cobre toda a superfície do adsorvente. A expressão da isotérmica de Langmuir é representada pela equação 1.1:

$$q^* = \frac{q_s \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (1.1)$$

onde q^* corresponde à quantidade adsorvida por grama de adsorvente (mg/g), q_s corresponde à capacidade de adsorção da monocamada (mg/g), K_L corresponde à constante de Langmuir (L/mg) e C_e é a concentração de equilíbrio (mg/L).

Os parâmetros de adsorção q_s e K_L , podem ser determinados linearizando a equação de Langmuir, obtendo-se assim a equação 1.2:

$$\frac{C_e}{q^*} = \frac{1}{q_s \cdot K_L} + \frac{1}{q_s} \cdot C_e \quad (1.2)$$

A representação gráfica de C_e/q^* em função de C_e é uma recta com ordenada na origem igual a $1/(q_s \cdot K_L)$ e declive igual a $1/q_s$.

Outro modelo muito utilizado é o de Freundlich. Este corresponde a uma perspectiva empírica da variação do calor de adsorção com a concentração do adsorvato numa superfície energeticamente heterogénea. A equação 1.3 descreve o comportamento deste modelo:

$$q^* = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (1.3)$$

onde q^* corresponde à quantidade adsorvida por grama de adsorvente (mg/g), C_e é a concentração de equilíbrio (mg/L) e n e K_F correspondem a parâmetros empíricos do modelo. As unidades da constante de Freundlich dependem do valor do expoente da equação.

Estes parâmetros K_F e n , podem ser determinados linearizando a equação de Freundlich, obtendo-se assim a equação 1.4:

$$\ln(q^*) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} \cdot \ln(C_e) \quad (1.4)$$

A representação gráfica de $\ln(q^*)$ em função de $\ln(C_e)$ é uma recta com ordenada na origem igual a $\ln(K_L)$ e declive igual a $1/n$.

Outro modelo também muito utilizado é o de Brunauer, Emmett e Teller, conhecido como método BET. Permite determinar a área superficial específica do adsorvente a pressões relativas entre os 0,05 e 0,35. A equação linearizada que descreve este método é a seguinte:

$$\frac{1}{w \cdot \left(\left(\frac{P_0}{P} \right) - 1 \right)} = \frac{1}{C \cdot w_m} + \frac{C - 1}{C \cdot w_m} \cdot \left(\frac{P_0}{P} \right) \quad (1.5)$$

onde w é a quantidade de gás adsorvido a pressão relativa (P/P_0) , w_m é a quantidade adsorvida na monocamada, e C a constante da equação BET relacionada com a energia de adsorção da primeira camada, sendo por isso uma indicação da interação entre o adsorvente e o adsorvato.

Existe ainda o método t , que permite determinar o volume de microporos e a área superficial externa. Baseia-se numa isotérmica de referência, obtida pela relação entre a pressão e a espessura do filme da camada adsorvida. Para a escolha da isotérmica de referência, esta deve ser uma isotérmica obtida para um sólido não poroso com características semelhantes às do sólido que se pretende avaliar [5, 16].

1.6. Estado da Arte

Vários estudos têm sido levados a cabo na perspectiva de encontrar soluções ambientais e económicas para a valorização de resíduos. Sendo assim, a indústria de curtumes, entre outras, é uma das indústrias alvo deste tipo de estudos uma vez que os seus resíduos apresentam potencial para a produção de outros materiais com interesse ambiental, como é o caso do carvão activado. Neste subcapítulo serão apresentados alguns estudos, realizados por diversos autores, que procuraram valorizar resíduos destas indústrias e que serviram de apoio à elaboração deste trabalho.

No âmbito da valorização de resíduos de curtumes, Gil et al., em 2009 [7], realizaram experiências com resíduos da referida indústria (aparas e poeiras de polimento) resultantes do processo de curtimento com taninos vegetais para a produção de carvão activado. Foram realizados ensaios de pirólise de pele curtida e não curtida, em forno tubular horizontal, variando vários parâmetros, que levaram à optimização dos mesmos para os seguintes valores: velocidade de aquecimento igual a 5 °C/min, temperatura final de 750 °C, tempo à

qual foi mantida a temperatura final 60 min e fluxo do gás inerte igual a 150 mL/min. Estas condições foram estabelecidas com base nos resultados termogravimétricos, sendo desta forma possível seleccionar as condições adequadas para a obtenção do melhor rendimento mássico de carbonizado, combinado com consideráveis rendimentos mássicos das fracções gasosas e condensáveis (igualmente produtos de pirólise), que permitissem que estas fossem utilizadas para fins energéticos. Numa outra etapa do estudo procederam à optimização da activação química dos precursores, introduzindo novos parâmetros, mantendo as restantes condições térmicas constantes. Essas condições apresentaram os seguintes valores: velocidade de aquecimento de 5 °C/min, temperatura final de 750 °C, a qual foi mantida por 60 min. Os restantes parâmetros analisados foram: as razões de impregnação mássica activante:precursor iguais a 0,5:1; 1:1 e 3:1, sendo que os agentes activantes foram o hidróxido de potássio (KHO) e o hidróxido de sódio (NaHO); e o fluxo de gás inerte (N₂) igual a 150 e 500 mL/min. Dos ensaios realizados, o carvão activado com maior área superficial específica BET, de 2701 m²/g, teor de cinzas inferior a 0,5 % e teor de carbono superior a 85 %, foi o obtido a partir do precursor activado com KHO, razão de 3:1 e fluxo de gás inerte igual a 500 mL/min. Os autores concluíram que os carvões activados produzidos apresentam elevada estabilidade térmica, são livres de metais pesados e têm baixo teor de cinzas, sendo por isso válida a sua aplicação na indústria farmacêutica e alimentar.

Em 2009, também González et al. [18] estudaram a viabilidade da produção de carvão activado obtido a partir de amostras de biomassa, tais como: podas de amendoeira, cascas de amêndoa e noz e caroços de azeitonas. Assim, as amostras de biomassa foram sujeitas, individualmente, a pirólise controlada em forno vertical sob atmosfera inerte de N₂. As condições de operação foram as seguintes: temperatura final 600 °C, o tempo de permanência à temperatura final foi de 1h, velocidade de aquecimento de 5 °C/min e fluxo de N₂ de 150 cm³/min. Em seguida, os carbonizados foram activados com vapor de água no mesmo forno onde ocorreu a pirólise. Durante o tempo de aquecimento, os carbonizados foram mantidos sob atmosfera inerte de N₂, a 150 cm³/min, até atingir a temperatura de 850 °C. Atingida a temperatura final, o vapor de água (com caudal de 0,19 g/min, diluído no fluxo de N₂) foi alimentado como agente activante. Após todos os ensaios efectuados e caracterização dos adsorventes obtidos os autores concluíram que todos os materiais de biomassa estudados são materiais de partida para a preparação de carvão activado de alta qualidade. No entanto, a taxa de decomposição térmica do material de origem (relacionada com a sua composição lignocelulósica) desempenha um papel determinante na porosidade do carvão activado produzido. No caso particular dos precursores em análise, os autores verificaram que os materiais lentamente decompostos na primeira fase de pirólise são susceptíveis de produzir carvões activados com uma distribuição mais ampla do tamanho

dos poros (maiores volumes de meso e macroporos). Foi o caso dos carvões activados obtidos a partir das podas de amendoeira, sendo estes apropriados para aplicações de adsorção em fase líquida (os poros de grandes dimensões são necessários para um mais rápido transporte do adsorvato aos microporos). Os carvões activados obtidos a partir dos outros resíduos foram indicados como mais apropriados para aplicações de adsorção em fase gasosa.

Outros autores realizaram experiências do mesmo tipo, usando outros materiais residuais. Foi o caso de Kantarli e Yanik, em 2009 [1], que usaram lamas residuais provenientes da indústria de curtumes para a produção de carvão activado. Assim, realizaram ensaios de pirólise num reactor vertical, onde as lamas residuais foram pirolisadas a 450 e 600 °C, à velocidade de aquecimento de 5 °C/min, sendo mantidas a esta temperatura final por 2 h, em atmosfera inerte de azoto, caudal de 25 cm³/min. Os carbonizados foram posteriormente activados por dois métodos: activação física com CO₂ e activação química com ZnCl₂. As impregnações com ZnCl₂ realizaram-se nas proporções mássicas de agente activante:precursor de 1:1 e 1,5:1. Em seguida, os ensaios de activação foram realizados no forno de pirólise e sujeitos às mesmas condições a que foram realizados os ensaios de pirólise. A caracterização dos carvões obtidos indicou que os carvões activados obtidos por activação com CO₂ a 450°C apresentaram área superficial BET (974 m²/g) menor do que os obtidos a 600°C (1213 m²/g). Por outro lado, a activação química apresentou valores de área superficial BET inferiores (871 m²/g) aos obtidos por activação física. Os carvões activados obtidos foram submetidos a ensaios de adsorção, para a remoção de azul-de-metileno, fenol e Cr (VI) de soluções aquosas. Estes ensaios mostraram que os carvões activados preparados são uma promessa na remoção destes materiais.

Com o objectivo da utilização de resíduos de pele curtida, *wet-white* e *wet-blue*, Magalhães, em 2010 [10], realizou uma investigação na qual estudou o processo de preparação de carvão activado a partir destes materiais. A pirólise dos resíduos foi estudada para uma gama de temperatura entre os 500 e os 800 °C, observando-se que a carbonização se pode considerar completa a 800 °C. Neste estudo foram usados dois métodos de activação: a activação física e a activação química. Para o primeiro caso, os precursores foram carbonizados em forno de pirólise vertical, sob atmosfera inerte de azoto a 800 °C. Em seguida, usando CO₂ como agente activante, os carbonizados foram activados a 940 °C. Na activação foram realizados ensaios com diferentes tempos de activação (20, 40 e 60 minutos), para estudar a sua influência nas propriedades texturais dos carvões activados produzidos. Entre os carvões preparados por este método, o carvão activado que apresentou maior área superficial específica BET, cerca de 152 m²/g, teve como precursor o *wet-blue*, para um tempo de activação de 40 minutos. No caso da activação química, usou

hidróxido de potássio (KHO) como agente activante nas razões mássicas de impregnação KHO:precursor de 0,5:1; 1:1 e 3:1. A impregnação foi efectuada directamente nos resíduos e nos resíduos já carbonizados. A activação foi feita a 940 °C, sob uma atmosfera de azoto, à velocidade de aquecimento de 5 °C/min e tempo de activação de 1 hora. O carvão activado com melhores propriedades texturais obtido nesta série de ensaios apresentou uma área superficial específica BET de 1696 m²/g, tendo sido preparado a partir de resíduo *wet-blue*, com uma razão de impregnação de 1:1. Por fim, Magalhães concluiu que obteve carvões activados com boas propriedades texturais, elevadas áreas superficiais específicas e elevado volume de microporos, por activação química dos precursores, em comparação com as propriedades dos carvões activados resultantes da activação física. Assim, verificou que a preparação de carvão activado usando os resíduos da indústria de curtumes é uma alternativa viável à sua deposição em aterros.

Em 2011, Oliveira et al. [19] realizaram uma investigação sobre o estudo da decomposição de peróxido de hidrogénio e a oxidação de compostos orgânicos em meio aquoso, na presença de carvão activado produzido a partir de resíduos de couro *wet-blue*. Assim, os autores realizaram ensaios de pirólise controlada dos resíduos *wet-blue*, num forno tubular, com as seguintes condições de operação: temperatura final 850 °C, fluxo de gás inerte 100 cm³/min, velocidade de aquecimento 10°C/min e tempo isotérmico à temperatura final de 30 min. Em seguida, realizaram ensaios de activação com CO₂, com os mesmos parâmetros dos ensaios de pirólise, variando os tempos de activação para 30 min e 120 min. Os carvões activados apresentaram elevada área superficial, cerca de 900 m²/g, e foram impregnados com nanopartículas de óxido de crómio. Em seguida, realizaram-se dois tipos de reacções oxidativas, na presença de carvão activado: decomposição de H₂O₂ (peróxido de hidrogénio), e oxidação do corante azul-de-metileno. As reacções realizaram-se a pH 6,0 e foram monitorizadas por espectrofotometria UV-Vis e pelo uso de uma fonte de electropulverização de iões positivos, num espectrómetro de massa (ESI-MS). Estes estudos sugeriram que radicais HO• promovem dois processos competitivos: hidroxilação/oxidação de compostos orgânicos e decomposição do peróxido de hidrogénio. Estes resultados indicaram que o carvão activado contendo Cr actua por um mecanismo, através do qual espécies de Cr³⁺ reagem com H₂O₂, para formarem radicais hidroxilo (HO•). Outra vantagem constatada pelos autores foi que a etapa de impregnação pode ser dispensada, uma vez que verificaram que o crómio presente nos precursores mantém-se na superfície dos carvões activados, pois não se perde durante a etapa de decomposição térmica. Observaram também que o carvão activado obtido apresenta elevada capacidade de remoção do corante azul-de-metileno, por combinação da adsorção com os processos de oxidação.

2. Material e Métodos

O resíduo sólido – *wet-white* – utilizado neste trabalho experimental para produção de carvão activado foi fornecido pela empresa Curtumes Aveneda Lda.

Este capítulo destina-se a descrever todos os materiais e métodos usados na produção e avaliação do desempenho dos carvões activados obtidos. Encontra-se dividido em quatro subcapítulos, sendo os dois primeiros dedicados ao processo de carbonização do precursor e activação química dos carbonizados. A descrição de todos os métodos usados para a caracterização dos carvões activados produzidos é apresentada no terceiro subcapítulo. Por último, no quarto subcapítulo, descrevem-se os testes de adsorção realizados com o carvão activado seleccionado.

2.1. Carbonização

As experiências de carbonização do resíduo *wet-white* foram realizadas num forno vertical de pirólise situado no Laboratório de Tecnologia Química do Instituto Superior de Engenharia do Porto. A temperatura de carbonização foi seleccionada de acordo com dados recolhidos na literatura, sendo esta de 800°C [10]. O forno possui resistências no seu interior, em fio Kanthal, que permitem atingir a temperatura máxima de 1200 °C. O controlo de temperatura das zonas inferior e superior do forno, é efectuado por dois termopares directamente ligados a dois controladores: o controlador programador SHIMADEN FP21-1Y_24000 e o controlador SHIMADEN SR25 – 1Y – N 00400000. Estes dois controladores fazem parte da unidade de controlo e programação de temperatura SHIMADEN FP21. No controlador de temperatura SHIMADEN FP21 define-se o programa pretendido, funcionando este como “master”. O controlador SHIMADEN SR25 reproduz o programa introduzido, funcionando assim como “slave”. O esquema da instalação experimental usada nestes ensaios está representado na figura 2.1.

Para cada ensaio de carbonização foram colocados cerca de 4 g de *wet-white*, previamente seco a 105 °C durante 24h, no interior de uma cesta de malha de aço, que foi posteriormente introduzida tubo de alumina, que se encontrava no interior do forno. Para garantir que todo o ar contido no interior do forno fosse removido fez-se passar uma corrente de azoto (N₂) de 200 cm³/min, durante cerca de 15 minutos. Em seguida, o precursor foi aquecido até à temperatura final de 800 °C, a uma velocidade de aquecimento de 10 °C/min e foi mantido a esta temperatura durante 1 h. Durante a carbonização o caudal de azoto manteve-se nos 200 cm³/min, correspondendo este valor à posição 25 do rotâmetro, segundo a calibração do mesmo. A temperatura no interior do forno não é uniforme, de modo que após consulta dos perfis de temperatura do referido forno, procedeu-se ao posicionamento da cesta, de acordo com a temperatura que se pretendia (800 °C).

Terminados os ensaios, procedeu-se ao cálculo do rendimento de carbonização usando a equação (2.1):

$$\eta_{\text{carbonização}} \% = \frac{m_{\text{carb}}}{m_{\text{ww}}} \times 100 \quad (2.1)$$

onde m_{carb} corresponde à massa de carbonizado obtido e m_{ww} corresponde à massa de *wet-white* seco.

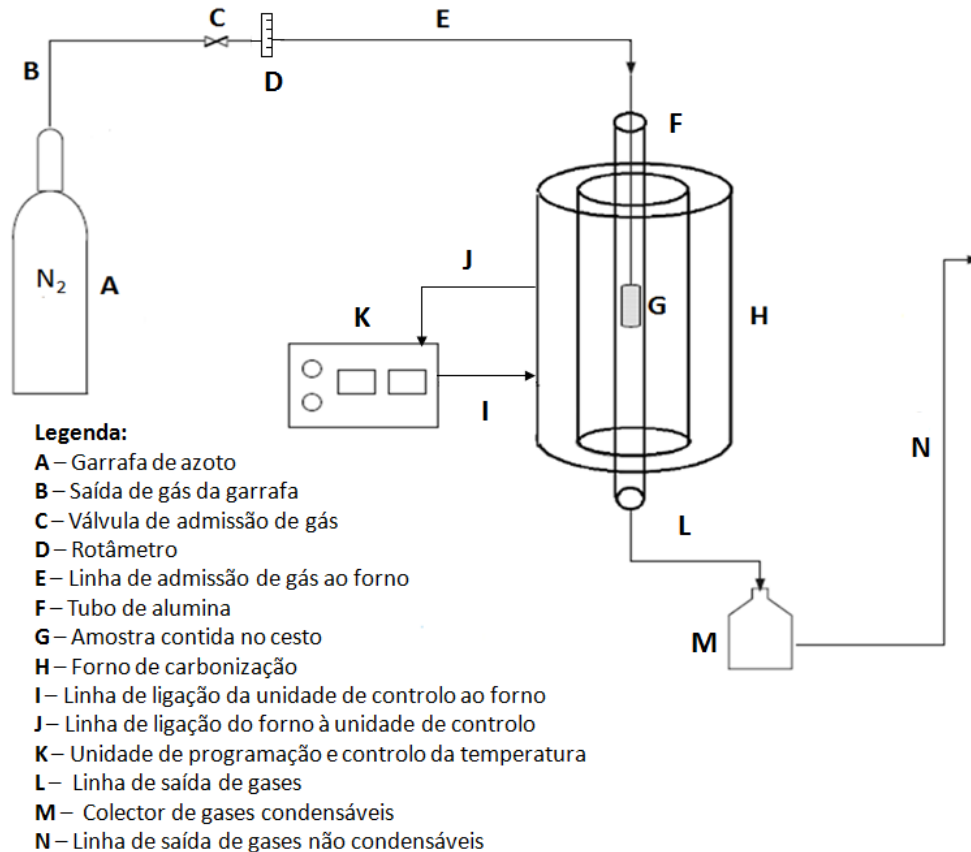


Figura 2.1 – Esquema da instalação experimental usada nos ensaios de carbonização efectuados.

2.2. Activação química

Os ensaios de activação química também foram efectuados na instalação experimental esquematizada na figura 2.1, sendo este processo muito semelhante ao processo de carbonização, com a diferença de que o material colocado na cesta é o precursor carbonizado e impregnado com um agente activante. O agente activante escolhido para a impregnação foi o hidróxido de potássio (KHO) e as razões de impregnação em massa KHO:carbonizado foram iguais a 1:1 e 0,5:1. Para a razão 1:1, fizeram-se ensaios de activação às temperaturas de 700, 800 e 900 °C. Para a razão 0,5:1 fizeram-se ensaios de activação às temperaturas de 700 e 800 °C.

Usando como exemplo a razão de 1:1 para explicar o procedimento de activação química, pesaram-se cerca de 4 g de carbonizado e 4 g de hidróxido de potássio. Em seguida dissolveu-se o hidróxido de potássio numa pequena quantidade de água, juntando-se posteriormente a solução ao carbonizado. A mistura foi mantida em repouso durante 24h, mexendo-se de vez em quando, para garantir a impregnação do hidróxido de potássio no carbonizado. Após as 24h de repouso, a mistura foi seca a 105 °C por mais 24h. Terminada a secagem do material este foi pesado e colocado numa cesta de malha de aço, a qual foi introduzida no forno de carbonização, descrito no subcapítulo 2.1. As condições de operação para os ensaios de activação foram as mesmas usadas nos ensaios de carbonização, diferindo apenas na temperatura final, consoante a que era pretendida.

Terminados os ensaios de activação química, procedeu-se ao cálculo do rendimento (η_{KHO}), tendo em conta o carvão activado não lavado e o impregnado, usando a equação 2.2:

$$\eta_{KHO}\% = \frac{m_{c.a. \ c/KHO}}{m_{imp}} \times 100 \quad (2.2)$$

onde $m_{c.a. \ c/KHO}$ corresponde à massa de carvão activado não lavado, contendo ainda KHO e m_{imp} corresponde à massa de carbonizado impregnado.

Após cada ensaio de activação química foi necessário proceder à lavagem dos carvões activados para remoção do agente activante. Para tal, os carvões foram lavados com solução de ácido clorídrico 0,1 M e posteriormente com água desionizada até se obter pH próximo de 7. Finalizadas as lavagens, cada carvão activado foi seco a 105 °C. Posteriormente foram pesados para determinação do rendimento (η), tendo em conta o carbonizado e o carvão activado produzido, segundo a equação 2.3:

$$\eta\% = \frac{m_{c.a. \ s/KHO}}{m_{carb}} \times 100 \quad (2.3)$$

onde $m_{c.a. \ s/KHO}$ corresponde à massa de carvão activado lavado e m_{carb} corresponde à massa de carbonizado usado para a preparação do respectivo carvão activado.

2.3. Caracterização dos carvões activados

Neste subcapítulo serão descritos os ensaios realizados para a caracterização textural dos carvões activados produzidos.

2.3.1. Número de azul de metileno

Para a determinação da capacidade de adsorção dos carvões activados produzidos procedeu-se ao teste de adsorção de azul de metileno. Os carvões foram colocados em contacto com uma solução de azul de metileno, durante 30 minutos e agitação mecânica

constante. Terminado o período de contacto, procedeu-se à leitura da absorvância das soluções filtradas, num espectrofotómetro UV-VIS-160A, SHIMADZU.

Previamente foi elaborada uma curva de calibração, usando soluções padrão numa gama de concentrações de azul de metileno entre 2 e 10 mg/L. Esta curva de calibração foi utilizada para determinar os valores de equivalentes de azul de metileno por conversão da absorvância lida em cada um dos ensaios efectuados.

A realização destes ensaios teve como referência a norma ASTM C837, estando o seu procedimento detalhadamente descrito no Anexo A.

2.3.2. Isotérmicas de adsorção de N₂ a 77 K

A caracterização textural dos carvões activados produzidos efectuou-se pela determinação das isotérmicas de adsorção de azoto a 77 K. Estes ensaios foram realizados no Centro de Inovação em Engenharia e Tecnologia Industrial (CIETI), num analisador automático Quantachrome Instruments NOVA 2200e, o qual está associado a um computador, para controlar, adquirir e tratar todos os dados obtidos.

Para a realização de cada ensaio, pesou-se uma amostra com cerca de 0,100 g do carvão activado que se pretendia analisar. Esta amostra era posteriormente colocada numa célula de vidro, procedendo-se de imediato à sua desgaseificação a 300 °C, por um período de 3 horas. Terminada esta etapa, a amostra era novamente pesada e colocada na câmara de adsorção, submersa num banho de azoto a 77 K, iniciando-se assim a análise.

O intervalo de pressões relativas usado situou-se entre 0,03 e 1. As isotérmicas obtidas foram traçadas com ramo de adsorção e de dessorção.

Concluído o ensaio de adsorção, procedeu-se à análise dos resultados obtidos. Recorrendo ao método BET determinou-se a área superficial específica do carvão analisado. Para a determinação do volume de microporos, e área superficial externa, empregou-se o método t, usando uma isotérmica referência, para um sólido não poroso com características semelhantes às do carvão activado analisado.

2.3.3. Testes de adsorção

Para determinar a capacidade de adsorção dos carvões activados produzidos, realizaram-se ensaios de adsorção do corante CORIACIDE DARK BROWN VR. Sendo o precursor dos carvões produzidos um resíduo da indústria de curtumes, preparou-se uma solução aquosa de um corante que é utilizado nesta indústria, a fim de simular uma água de lavagem residual de uma determinada etapa do processo de curtimento.

Após a caracterização dos carvões produzidos, seleccionou-se um deles para a realização dos ensaios de adsorção. Em seguida, pesaram-se diferentes massas do carvão

seleccionado, na gama de 0,1 a 0,6 g, as quais foram mantidas em contacto com soluções de 50,0 mL de diferentes concentrações de corante. A gama de concentrações usadas situou-se entre 122 e 411 mg/L. Os ensaios foram realizados à temperatura de 20°C, com agitação mecânica constante (110 rpm), durante um período de 18 h. Após 12 h de contacto, foi retirada uma toma do sobrenadante da mistura carvão-corante, sendo em seguida determinada a sua absorvância num espectrofotómetro UV-VIS-160A, SHIMADZU. Os valores de absorvância obtidos foram convertidos em concentração, recorrendo a uma curva de calibração previamente elaborada, usando soluções padrão de diferentes concentrações de corante, na gama de 5,46 a 27,3 mg/L. O mesmo foi repetido após 15 h e 18 h de contacto, verificando-se que ao fim de 18 h estava estabelecido o equilíbrio.

Para comparação, realizaram-se testes de adsorção do corante CORIACIDE DARK BROWN VR com um carvão activado comercial NORIT ROW 0,8. Estes foram efectuados de acordo com as condições usadas nos testes de adsorção do corante com o carvão activado seleccionado, produzido a partir de aparas de couro *wet-white*. Sendo assim, pesaram-se diferentes massas do carvão comercial, na gama de 0,1 a 0,6 g, as quais foram mantidas em contacto com várias soluções de corante, numa gama de concentrações de 122 a 411 mg/L. Os ensaios realizaram-se à temperatura de 20°C, com agitação mecânica constante (110 rpm), durante um período de 39 h. Após 12 h de contacto, recolheu-se uma toma do sobrenadante da mistura carvão-corante, determinando-se, em seguida, a respectiva absorvância num espectrofotómetro UV-VIS-160A, SHIMADZU. As absorvâncias obtidas foram convertidas em concentração, recorrendo a uma curva de calibração previamente elaborada, usando soluções padrão de diferentes concentrações de corante, na gama de 5,46 a 27,3 mg/L. Tal procedimento foi novamente repetido após 15 h, 18 h, 21 h, 24 h, 34 h, 36 h e 39 h de contacto, verificando-se que ao fim de 39 h estava estabelecido o equilíbrio.

Terminados os ensaios e reunidos todos os resultados obtidos, procedeu-se à elaboração da isotérmica de adsorção de ambos os casos. Para tal foi necessário determinar a quantidade de corante adsorvido por grama de adsorvente. Este cálculo foi efectuado segundo a equação 2.4:

$$q^*_{exp} = \frac{(C_i - C_f) \times V_{solução}}{m_{carvão\ activado}} \quad (2.4)$$

onde q^*_{exp} corresponde à quantidade adsorvida, por massa de adsorvente ($\text{mg}_{\text{corante}}/\text{g}_{\text{carvão}}$), obtida experimentalmente, C_i é a concentração inicial do corante (mg/L), C_f é a concentração final do corante (mg/L), $V_{solução}$ corresponde ao volume de solução de corante (L) e $m_{carvão\ activado}$ corresponde à massa de carvão activado usado (g) para efectuar o teste de adsorção.

Todos os procedimentos realizados nesta etapa encontram-se detalhadamente descritos no Anexo B, para ensaios com o carvão activado produzido, e no Anexo C, para ensaios com o carvão activado comercial.

3. Resultados e Discussão

O capítulo 3 encontra-se subdividido em 4 partes, onde são apresentados todos os resultados obtidos durante a realização deste trabalho e a respectiva discussão dos mesmos. O primeiro subcapítulo descreve os resultados obtidos durante a etapa de carbonização do precursor. No segundo subcapítulo encontram-se todos os resultados relativos aos rendimentos de activação obtidos, bem como a sua respectiva discussão. O subcapítulo 3 condensa os resultados relativos à caracterização textural dos carvões activados obtidos. Por último, o subcapítulo 4 apresenta os resultados obtidos na realização dos testes de adsorção de um corante usado na indústria de curtumes.

3.1. Carbonização

De acordo com dados recolhidos na literatura consultada para a elaboração deste trabalho, a temperatura escolhida para a carbonização de aparas de couro *wet-white* foi de 800 °C, uma vez que a esta temperatura é garantido que a carbonização do material é completa [10].

Para cada ensaio de carbonização calculou-se o rendimento de carbonização, admitindo apenas os carbonizados de rendimento aproximadamente igual a 30%, sendo este um valor referência recolhido na literatura. Este valor corresponde a um valor determinado num estudo feito para o mesmo tipo de material à temperatura de 800 °C [10]. O rendimento de carbonização corresponde à razão entre a massa de carbonizado e a massa de aparas *wet-white*. O seu resultado deve-se inicialmente à perda de humidade do precursor, dando-se depois a alteração da estrutura do material devido à decomposição térmica, na qual ocorre uma diminuição contínua da matéria volátil presente na estrutura inicial.

Todos os carbonizados que por alguma razão apresentaram rendimentos mais baixos, foram rejeitados. Estes baixos rendimentos podem ter ocorrido devido a fugas no sistema de carbonização ou eventual perda de massa durante o processo, uma vez que durante a limpeza do forno era recorrente o aparecimento de material carbonizado na parte inferior do mesmo. A queda deste material no fundo do forno poderá ter tido origem na liquefação do material durante a sua carbonização. Isto porque após os ensaios nos quais se obteve baixos rendimentos, a cesta de carbonização apresentava material carbonizado no seu exterior, dando a sensação que este teria saído.

3.2. Activação química

A activação química como etapa de produção de carvão activado tem sido amplamente estudada, dado ser um processo que confere uma melhoria significativa das propriedades texturais do carvão que se pretende produzir. Na realização deste trabalho a activação realizou-se em duas fases e não numa só. Geralmente efectua-se a impregnação do precursor e depois carboniza-se o mesmo à temperatura de activação pretendida. No entanto, a impregnação do precursor revelou-se inviável, uma vez que quando colocado o agente activante escolhido (KHO) em contacto com o mesmo, ocorria a sua destruição. Para colmatar este facto, procedeu-se à carbonização do precursor, para depois se efectuar a impregnação do mesmo, realizando nova etapa de tratamento térmico à temperatura de activação desejada.

Como referido anteriormente, o agente de activação escolhido foi o hidróxido de potássio (KHO) e o estudo incidiu na variação da razão mássica de impregnação KHO:precursor e na variação da temperatura de activação. Inicialmente foram realizados ensaios de activação às temperaturas de 700 e 800 °C, com carbonizados impregnados nas razões de 1:1 e 0,5:1. Numa fase seguinte, efectuaram-se outros ensaios de activação à temperatura de 900 °C, com carbonizados impregnados apenas à razão de 1:1.

A tabela 3.1 apresenta os rendimentos de activação obtidos nos ensaios realizados, sendo o rendimento η calculado como a razão entre a massa de carvão activado lavado e a massa de carbonizado usada para a sua produção e o rendimento η_{KHO} calculado como a razão entre a massa de carvão activado antes da lavagem e a massa do impregnado.

Tabela 3.1 – Rendimentos de activação obtidos na preparação dos carvões activados.

Amostra	T _{activação} (°C)	Razão de impregnação KHO:precursor	η (%)	η_{KHO} (%)
ww_700_0,5:1	700	0,5:1	59	70
ww_700_1:1		1:1	51	73
ww_800_0,5:1	800	0,5:1	57	71
ww_800_1:1		1:1	53	75
ww_900_1:1	900	1:1	45	73

Analisando a tabela 3.1 observa-se que os rendimentos η obtidos variam entre 50 e 60%. No entanto, o carvão activado a 900 °C apresenta um rendimento mais baixo, uma vez que durante a sua lavagem ocorreu a perda de alguma massa e conseqüente diminuição de rendimento. O cálculo deste rendimento permitiu concluir que de acordo com as condições

operatórias usada obtém-se cerca de 50 a 60% em massa de carvão activado, durante o seu processo de produção.

A referida tabela apresenta ainda os resultados obtidos para o rendimento η_{KHO} , onde é possível observar que a tendência das percentagens obtidas situa-se entre 70 e 75%. Este rendimento é calculado tendo em conta a massa de impregnado que se sujeita ao ensaio de activação à temperatura desejada e a massa do mesmo após esse ensaio. Os resultados obtidos permitem concluir que dependendo das condições operatórias usadas obteve-se cerca de 70 a 75% em massa de carvão activado contendo ainda hidróxido de potássio.

3.3. Caracterização dos carvões activados

Após a preparação dos carvões activados procedeu-se à caracterização textural dos mesmos. Esta caracterização foi efectuada em duas etapas distintas. Inicialmente, realizou-se o teste de adsorção de azul de metileno e consoante os resultados obtidos, seleccionaram-se alguns dos carvões obtidos para determinação das isotérmicas de adsorção de azoto a 77 K, a fim de quantificar as suas propriedades texturais (área superficial específica, área superficial externa, e volume de microporos). Os resultados de caracterização obtidos, bem como a discussão dos mesmos serão apresentados em seguida, nos subcapítulos 3.3.1 e 3.3.2.

3.3.1. Número de azul de metileno

Como já referido, o teste de adsorção para determinar o número de azul de metileno efectuou-se para avaliar preliminarmente a capacidade de adsorção dos carvões produzidos. Os ensaios foram realizados para as diferentes réplicas de carvões preparados e verificou-se que para lotes de carvões preparados à mesma temperatura de activação e com a mesma razão de impregnação, foram obtidos resultados diferentes. Estes resultados encontram-se descritos na tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Número de azul de metileno de cada uma das amostras de carvão activado preparadas.

Amostra	Nº de azul de metileno (g/100g)
ww_700_0,5:1	1
ww_700_1:1	7
ww_800_0,5:1	3
ww_800_1:1	4
ww_800_1:1_carb.moído	21
ww_900_1:1	22
ww_900_1:1_carb.moído	24

Como se verifica na tabela 3.2, os carvões activados a 700 °C apresentam uma capacidade de adsorção de azul de metileno muito baixa. No entanto é notório que a amostra com razão de impregnação mais elevada (1:1) apresenta maior capacidade de adsorção do que a de razão inferior. O mesmo se verifica para as amostras activadas a 800 °C com diferentes razões de impregnação (0,5:1 e 1:1), apesar da diferença de valores não ser tão significativa.

Analisando as amostras ww_800_1:1 e ww_800_1:1_carb.moído, verifica-se uma discrepância elevada nos valores obtidos para o número de azul de metileno, apesar de ambas terem sido preparadas segundo os mesmos parâmetros de activação. No entanto, durante o processo de impregnação do carbonizado que deu origem à amostra ww_800_1:1, este não estava finamente moído. Este facto pode ter influenciado a uniformidade da impregnação com KHO. No caso da amostra ww_800_1:1_carb.moído, o carbonizado que lhe deu origem foi previamente moído e só depois impregnado com o agente activante. Assim sendo, o motivo de tal diferença poderá ter sido devido à diferença de granulometrias dos carbonizados usados.

Após terem sido constatados estes resultados, decidiu-se preparar as amostras ww_900_1:1 e ww_900_carb.moído, tendo sido ambas preparadas com os mesmos parâmetros de activação, variando apenas a granulometria do carbonizado que lhes deu origem. No caso destas duas amostras, existe uma pequena diferença no número de azul de metileno obtido, de 2g/100g. No entanto esta não é tão significativa como no caso das amostras activadas a 800 °C.

3.3.2. Isotérmicas de adsorção de N₂ a 77 K

De acordo com as informações obtidas após os ensaios de adsorção de azul de metileno, escolheram-se alguns dos carvões produzidos para determinação das isotérmicas de adsorção de azoto a 77 K. As amostras escolhidas foram: ww_800_1:1; ww_800_1:1_carb.moído; ww_900_1:1 e ww_900_1:1_carb.moído. Seleccionaram-se estas amostras, a fim de perceber com uma análise mais detalhada das suas características texturais, qual o efeito da temperatura de activação e qual a influência da granulometria do carbonizado na preparação dos carvões activados.

A figura 3.1 ilustra as isotérmicas de adsorção de N₂ para as amostras activadas a 800 °C. Os resultados obtidos para a elaboração destas isotérmicas estão apresentados no anexo D, nas tabelas D.1, para a amostra ww_800_1:1_carb.moído, e D.2, para a amostra ww_800_1:1.

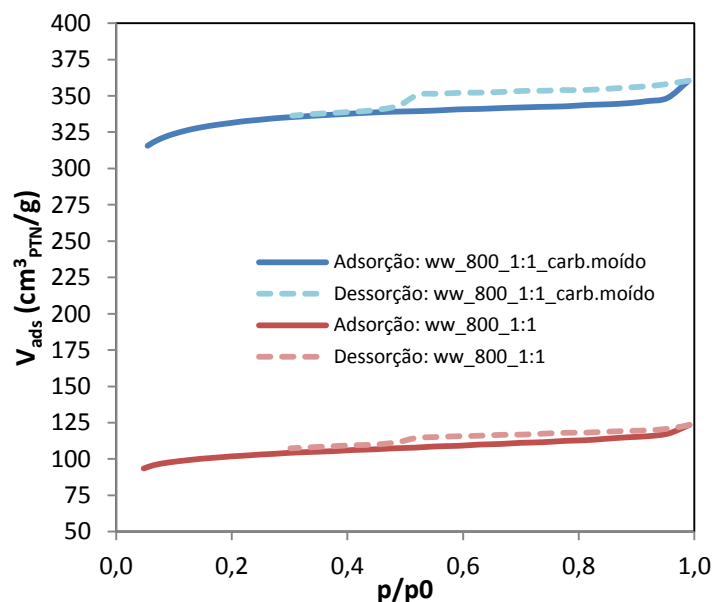


Figura 3.1 – Isotérmicas de adsorção de N₂ a 77 K, para os carvões activados a 800 °C e diferentes granulometrias de carbonizado.

Observando a figura 3.1 é notória a diferença de volume de N₂ adsorvido em função da pressão relativa por cada uma das amostras. Tal como o teste de adsorção de azul de metileno indicara, a capacidade de adsorção da amostra ww_800_1:1 é mais baixa, tendo esta apresentado volumes de adsorção muito inferiores, quando comparados com os obtidos para a amostras ww_800_1:1_carb.moído.

Segundo a classificação apresentada na figura 1.5 do capítulo 1, as isotérmicas obtidas para as amostras activadas a 800 °C, podem ser classificadas como do tipo I, características de sólidos predominantemente microporosos, com mesoporos e macroporos.

Na figura 3.1, estão ainda representados, para além dos ramos de adsorção, os ramos de dessorção para cada uma das amostras representadas. É evidente o facto de o ramo de dessorção apresentar volumes dessorvidos, mais elevados, dos que se verificam no ramo de adsorção, para os mesmos valores de pressão relativa. Esta diferença, denominada de histerese, está associada à condensação capilar em estruturas mesoporosas. Verifica-se então que a curva de dessorção não coincide com a curva de adsorção. Isto é, não ocorre a reversibilidade do processo.

Na figura 3.2 são apresentadas as isotérmicas de adsorção de N_2 a 77 K obtidas para as amostras seleccionadas e activadas a 900 °C. Os resultados obtidos para a elaboração destas isotérmicas estão apresentados no anexo D, nas tabelas D.3, para a amostra ww_900_1:1_carb.moído, e D.4, para a amostra ww_900_1:1.

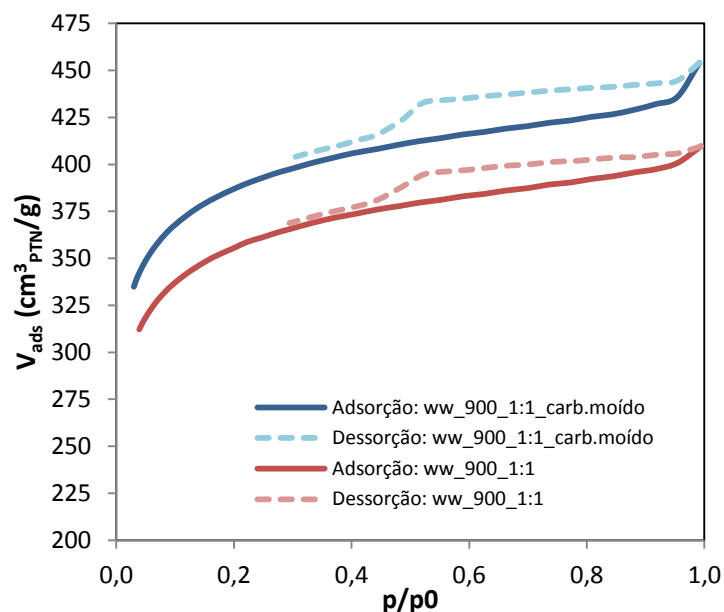


Figura 3.2 – Isotérmicas de adsorção de N_2 a 77 K, para os carvões activados a 900 °C e diferentes granulometrias de carbonizado.

Analisando a figura 3.2 verifica-se uma diferença no volume de N_2 adsorvido em função da pressão relativa para cada uma das amostras. Este facto tinha já sido confirmado aquando da determinação do número de azul de metileno. Tal indica que a capacidade de adsorção da amostra ww_900_1:1 é menor, do que a da amostra ww_900_1:1_carb.moído.

De acordo com a classificação apresentada na figura 1.5 do capítulo 1, as isotérmicas de adsorção obtidas são do tipo I. Tais isotérmicas são próprias de sólidos que possuem maioritariamente microporos, com mesoporos e macroporos. Segundo a forma das isotérmicas de adsorção obtidas, verifica-se que o volume de microporos é elevado e a curvatura das isotérmicas a baixas pressões relativas (entre cerca de 0,10 e 0,15), indica larga distribuição de microporos. A inclinação das isotérmicas obtidas, a pressões relativas

entre 0,3 e 0,8, indica que os carvões produzidos apresentam área superficial externa significativa.

Na figura 3.2 estão também representadas as curvas de dessorção de ambos os carvões analisados, nas quais se verifica que a curva de dessorção não coincide com a curva de adsorção. Ocorre novamente o fenómeno de histerese, associado à condensação capilar nos mesoporos. Assim sendo, verifica-se também para estas amostras que não há reversibilidade.

Como um dos objectivos da realização deste trabalho correspondia à avaliação do desempenho dos carvões activados obtidos na adsorção de poluentes em fase líquida, realizaram-se testes de adsorção de um corante com um dos carvões activados produzidos. A fim de compreender e comparar o desempenho do carvão activado produzido na adsorção do corante CORIACIDE DARK BROWN VR, efectuaram-se os mesmos ensaios, com as mesmas condições, usando o carvão activado comercial NORIT ROW 0,8.

A figura 3.3 apresenta a isotérmica de adsorção de N_2 a 77 K obtida para o carvão activado comercial NORIT ROW 0,8, usado nos ensaios de adsorção realizados. Os resultados obtidos para a elaboração desta isotérmica estão apresentados no anexo D, na tabela D.5.

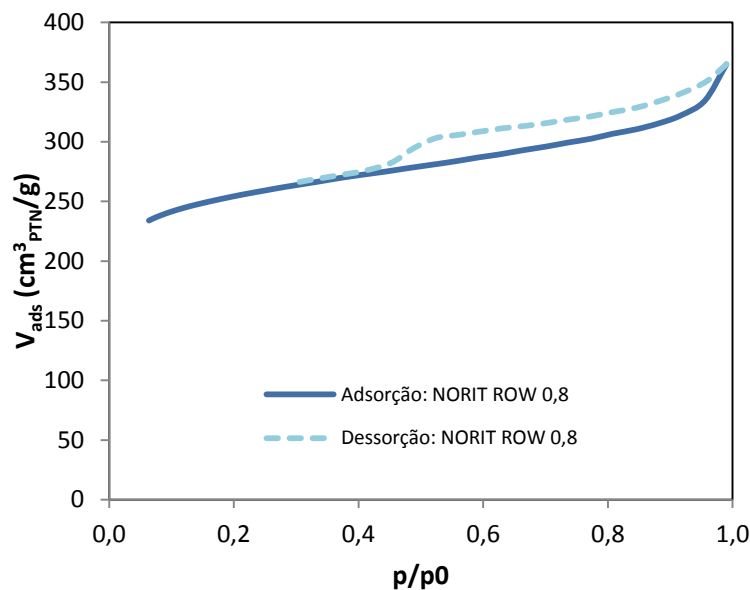


Figura 3.3 – Isotérmicas de adsorção de N_2 a 77 K, para o carvão activado comercial NORIT ROW 0,8.

Analisando a figura 3.3 e de acordo com a classificação apresentada na figura 1.5 do capítulo 1, a isotérmica obtida para o carvão activado comercial NORIT ROW 0,8 é do tipo I. Tal classificação permite concluir que o material em análise é composto maioritariamente por microporos, apresentando mesoporos e macroporos.

A figura 3.3 apresenta, para além da curva de adsorção, a curva de dessorção de N₂ para o carvão comercial, onde se verifica que, tal como nos casos anteriores, a curva de dessorção não coincide com a curva de adsorção. Está-se perante o fenómeno de histerese, associado à condensação capilar nos mesoporos.

Pela análise das isotérmicas de adsorção de N₂ a 77 K determinou-se a área superficial específica, por aplicação do método BET na gama de pressões relativas de 0,05 a 0,3 (S_{BET}). Para pressões relativas elevadas, por aplicação do método-t, determinaram-se o volume de microporos (V_{micro}) e área superficial externa (S_{ext}), sendo esta constituída por área relativa a mesoporos e macroporos. Os resultados obtidos encontram-se apresentados na tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Caracterização textural obtida por adsorção de N₂ a 77 K para os carvões activados impregnados com KHO, às temperaturas de 800 e 900 °C, a partir de carbonizados com diferentes granulometrias e para o carvão activado comercial NORIT ROW 0,8.

Amostra	S _{BET} (m ² /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	S _{ext} (m ² /g)
ww_800_1:1	317	0,144	36
ww_800_1:1_carb.moído	1018	0,503	33
ww_900_1:1	1351	0,562	90
ww_900_1:1_carb.moído	1475	0,528	90
NORIT ROW 0,8	1150 ¹	0,314	182

Observando a tabela 3.3 e tal como já se tinha verificado no teste de adsorção de azul de metileno, é evidente a diferença entre as amostras preparadas através de carbonizados de diferentes granulometrias. Esta diferença é bastante notória nas amostras activadas a 800 °C, uma vez que a área superficial específica (S_{BET}) de ambas as amostras difere em cerca de 69%. Quanto ao volume de microporos (V_{micro}), a tendência mantém-se, apresentando a amostra ww_800_1:1_carb.moído, um valor superior e igual a 0,503 cm³/g. No entanto, a área superficial externa (S_{ext}) é ligeiramente mais elevada para a amostra ww_800_1:1, sendo esta igual a 36 m²/g.

Quanto às amostras activadas a 900 °C, a diferença entre os resultados obtidos para ambas não é tão significativa, variando as suas áreas superficiais específicas (S_{BET}) em cerca de 8%, sendo o carvão activado ww_900_1:1_carb.moído, o que apresenta maior valor (1475 m²/g). Verifica-se, no entanto, que a tendência da obtenção de carvões activados com melhores propriedades texturais mantém-se para amostras preparadas a

¹ Valor recolhido nas especificações fornecidas pelo fabricante.

partir de carbonizados de menor granulometria. Tal facto comprava-se pela superioridade do valor obtido para a área superficial específica (S_{BET}).

Observando os resultados obtidos para o carvão comercial, verifica-se que este apresenta volume de microporos (V_{micro}) igual a $0,314 \text{ cm}^3/\text{g}$ e área superficial externa (S_{ext}) de $182 \text{ m}^2/\text{g}$. Quanto à área superficial específica (S_{BET}), este carvão apresenta um valor igual a $1150 \text{ m}^2/\text{g}$. Este valor foi fornecido pelas especificações do fabricante, não tendo sido possível determina-lo correctamente, uma vez que seria necessário recolher dados a pressões relativas mais baixas do que as aplicadas. Comparação o volume de microporos desta amostra com as amostras obtidas a partir de *wet-white*, verifica-se superioridade de valores para os carvões *wet-white*, o que indica que estes materiais são mais microporosos do que o carvão activado comercial escolhido.

3.4. Testes de adsorção

Devidamente analisados os resultados obtidos pelas isotérmicas de adsorção de N_2 , procedeu-se à selecção de um dos carvões activados produzidos para efectuar testes de adsorção do corante CORIACIDE DARK BROWN VR usado na indústria de curtumes. Para comparação, realizaram-se também ensaios de adsorção do referido corante com o carvão activado comercial NORIT ROW 0,8 indicado para adsorção em fase líquida.

Analisando as propriedades texturais determinadas para cada um dos carvões, o carvão activado com melhores características é o preparado a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ com uma razão de impregnação de 1:1 (amostra *ww_900_1:1_carb.moído*). No entanto, as características da amostra *ww_800_1:1_carb.moído* são também razoáveis, sendo a sua área superficial específica (S_{BET}) igual a $1018 \text{ m}^2/\text{g}$, o seu volume de microporos (V_{micro}) de $0,503 \text{ cm}^3/\text{g}$ e a sua área superficial externa (S_{ext}) de $33 \text{ m}^2/\text{g}$. Assim sendo, seleccionou-se esta amostra (*ww_800_1:1_carb.moído*) para a realização dos testes de adsorção, uma vez que a diferença de $100 \text{ }^\circ\text{C}$ na temperatura de activação de ambas as amostras, *ww_800_1:1_carb.moído* e *ww_900_1:1_carb.moído*, não justifica o gasto energético, para obtenção de propriedades texturais um pouco melhores.

Seleccionado o carvão activado, efectuaram-se ensaios de adsorção, que se encontram detalhadamente descritos no anexo B, e também ensaios de adsorção usando o carvão activado comercial NORIT ROW 0,8, que estão descritos no anexo D. Nestes ensaios foram preparadas várias amostras com diferentes quantidades de ambos os carvões activados e diferentes concentrações de solução de corante. Após determinada a concentração de equilíbrio para cada um dos ensaios procedeu-se a determinação da quantidade adsorvida por massa de carvão activado (q^*).

A figura 3.4 apresenta um exemplo da evolução da quantidade adsorvida por massa de adsorvente ao longo do tempo para os dois adsorventes usados. Para estes

ensaios as condições operatórias foram as seguintes: concentração de corante 273 mg/L e massa de carvão activado 0,6 g. Este foi o exemplo escolhido para apresentar, uma vez que foi efectuado com a concentração de corante obtida na simulação do efluente da indústria de curtumes (ver anexo B.1).

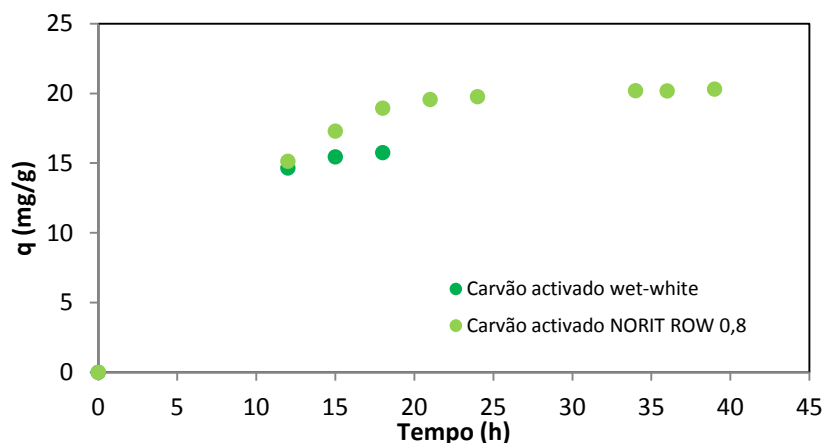


Figura 3.4 – Representação gráfica das quantidades adsorvidas em função do tempo para os ensaios de adsorção com carvão activado produzido a partir de *wet-white* e com carvão comercial, à temperatura de 20 °C.

Analisando a figura 3.4 é possível observar que para as mesmas condições operatórias o carvão activado comercial (NORIT ROW 0,8) apresenta maior capacidade de adsorção, uma vez que a quantidade adsorvida no equilíbrio se situa próximo de 20 mg/g, aproximadamente 5 mg/g superior à obtida para o carvão activado produzido a partir de *wet-white*. Verifica-se também pela figura, que o equilíbrio se atinge mais rápido para o carvão activado produzido a partir de *wet-white*, cerca das 18 h, do que para o carvão activado NORIT ROW 0,8, que se situa cerca das 35 h. O critério para determinação do tempo de equilíbrio escolhido foi a similaridade de valores de absorvância das tomas analisadas.

Reunidos todos os resultados e determinadas as respectivas quantidades adsorvidas (q_{*exp}), efectuou-se o ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich aos resultados experimentais obtidos.

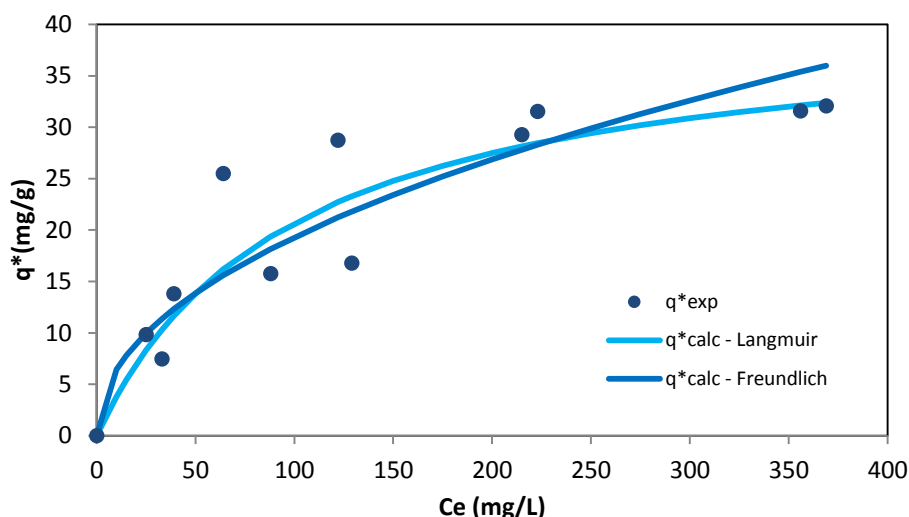


Figura 3.5 – Representação gráfica das isotérmicas de adsorção do corante de curtiúmes a 20 °C, com o carvão activado produzido a partir de *wet-white*, por aplicação do modelo de Langmuir e do modelo de Freundlich.

No gráfico da figura 3.5, podem observar-se as quantidades adsorvidas experimentais (q^*_{exp}), bem como o ajuste efectuado por aplicação dos modelos de Langmuir e Freundlich (q^*_{calc}). Segundo a classificação de isotérmicas da figura 1.5 do capítulo 1, a isotérmica obtida pelo ajuste de Langmuir é do tipo I, característica de sólidos microporosos, com superfícies externas relativamente pequenas, como é o caso, por exemplos de carvões activados e peneiros moleculares.

Numa zona inicial da isotérmica, 0 e 50 mg/L, verifica-se alguma proximidade dos pontos experimentais com o traçado de ambos os modelos. No entanto, verifica-se alguma dispersão dos pontos experimentais na zona de concentrações entre 50 e 150 mg/L. Na zona de concentrações entre 200 e 400 mg/L, a proximidade dos pontos experimentais é maior para a isotérmica de Langmuir do que para a isotérmica de Freundlich.

Comparando os ajustes obtidos pelos dois modelos, admite-se um melhor ajuste dos dados experimentais para o modelo de Langmuir, pela proximidade dos pontos experimentais com os calculados e pelos melhores resultados apresentados na linearização do modelo, tendo este apresentado um coeficiente de correlação (R^2) de 0,8872 (ver anexo B.5), contrapondo a linearização de Freundlich com um coeficiente (R^2) igual a 0,7560 (ver anexo B.6). Para além destes factos a classificação da isotérmica de Langmuir aponta para um material predominantemente microporoso, enquanto a isotérmica de Freundlich indica um sólido não poroso, o que não corresponde aos dados anteriormente adquiridos.

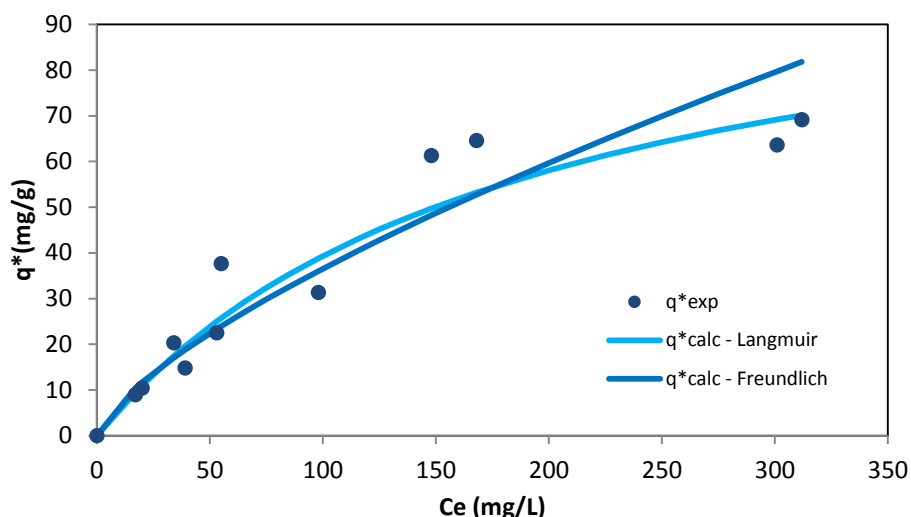


Figura 3.6 – Representação gráfica das isotérmicas de adsorção do corante de curtiúmes a 20 °C, com o carvão activado comercial, por aplicação do modelo de Langmuir e do modelo de Freundlich.

No gráfico da figura 3.6, podem observar-se as quantidades adsorvidas experimentais (q^*_{exp}), bem como os ajustes efectuados por aplicação dos modelos de Langmuir e Freundlich (q^*_{calc}). De acordo com a classificação de isotérmicas da figura 1.5 do capítulo 1, o modelo de Langmuir apresenta uma isotérmica do tipo I, característica de sólidos maioritariamente microporosos, com mesoporos e macroporos.

Numa zona inicial da isotérmica, 0 e 50 mg/L, verifica-se alguma proximidade dos pontos experimentais com os pontos determinados por ambos os modelos, no entanto na zona de concentrações entre 50 e 350 mg/L, verifica-se uma maior dispersão dos pontos experimentais. Na zona de concentrações mais elevadas, entre 350 e 400 mg/L, os pontos experimentais encontram-se muito próximos do ajuste de Langmuir, o que não se verifica para o modelo de Freundlich.

Comparando os ajustes obtidos por ambos os modelos, admite-se um melhor ajuste dos dados experimentais para o modelo de Langmuir, por existir uma maior proximidade dos pontos experimentais com os pontos calculados. E ainda, pela classificação da isotérmica do tipo I, indicando sólido predominantemente microporoso, como já se tinha verificado com dados anteriormente obtidos. No entanto, a linearização do modelo de Langmuir apresentou menor coeficiente de correlação ($R^2 = 0,8872$, ver anexo C.5), do que a linearização de Freundlich ($R^2 = 0,9078$, ver anexo C.6).

A tabela 3.4 sintetiza os parâmetros obtidos para os modelos de Langmuir e Freundlich, para ambos os adsorventes usados.

Todos os cálculos efectuados para a determinação dos parâmetros de Langmuir encontram-se descritos no anexo B.5, para os ensaios com carvão activado produzido a partir de *wet-white*, e no anexo C.5, para os ensaios com carvão activado NORIT ROW 0,8.

Para determinação dos parâmetros do modelo de Freundlich, os cálculos efectuados encontram-se descritos no anexo B.6, para ensaios com carvão activado produzido a partir de *wet-white*, e no anexo C.6, para ensaios com carvão activado NORIT ROW 0,8.

Tabela 3.4 – Parâmetros obtidos para os modelos de Langmuir e Freundlich, para os ensaios de adsorção a 20 °C com carvão activado produzido a partir de *wet-white* e com carvão activado comercial.

	Modelo de Langmuir		Modelo de Freundlich	
	q _s (mg/g)	K _L (L/mg)	n	K _F
ww_800_1:1_carb.moído	40,98	1,02 x 10 ⁻²	2,09	2,14
NORIT ROW 0,8	111,11	5,48 x 10 ⁻³	1,41	1,40

Analisando a tabela 3.4, verifica-se que a capacidade de adsorção (q_s) determinada pelo modelo de Langmuir é mais elevada para a amostra de carvão activado NORIT ROW 0,8, do que para o carvão activado produzido a partir de *wet-white*. Esta maior capacidade de adsorção já era esperada, uma vez que a quantidade de corante adsorvida por este carvão se apresentou mais elevada do que a quantidade adsorvida pelo carvão ww_800_1:1_carb.moído, como apresentado na figura 3.4. As constantes de Langmuir (K_L) diferem um pouco, sendo a obtida para o carvão NORIT ROW 0,8 cerca de metade da obtida para o carvão ww_800_1:1_carb.moído.

Quanto aos parâmetros determinados pelo modelo de Freundlich, o parâmetro empírico (n) e a constante de Freundlich (K_F) obtidos para a amostra ww_800_1:1_carb.moído é cerca de 50% superior, ao obtido para a outra amostra.

4. Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

A realização deste trabalho experimental incidiu na preparação e no estudo do desempenho de adsorventes obtidos a partir de resíduos da indústria de curtumes, no caso o *wet-white*, para a adsorção de poluentes. Para atingir este objectivo, inicialmente procedeu-se à carbonização das aparas de couro *wet-white*, para posterior activação química com hidróxido de potássio, a diferentes razões de impregnação KHO:precursor e temperaturas de activação. Assim, foram preparados carvões activados às temperaturas de 700 e 800 °C, com uma razão de impregnação KHO:precursor de 0,5:1. Após determinação do número de azul de metileno verificou-se que estes carvões activados apresentaram uma baixa capacidade de adsorção do corante, sendo o número de azul de metileno obtido mais elevado, para estas amostras, igual a 3g/100g, correspondente ao carvão activado a 800 °C. A outra razão de impregnação estudada foi a de 1:1, efectuando-se ensaios às temperaturas de 700, 800 e 900 °C. Realizando o teste de adsorção de azul de metileno verificou-se que o carvão activado com melhor desempenho obtido, foi o activado a 900 °C, apresentando este um número de azul de metileno igual a 24g/100g.

Durante a realização do teste de adsorção referido, notou-se uma discrepância de resultados em lotes de carvões activados preparados com iguais condições de activação. Foi o caso de amostras activadas às temperaturas de 800 e 900°C, com uma razão de impregnação de 1:1. No entanto, verificou-se existir uma diferença na preparação das mesmas, durante o processo de impregnação. Uma das amostras, de cada temperatura, foi preparada a partir de carbonizado finamente moído e a outra a partir de carbonizado grosseiramente moído. Este facto pode ter influenciado a impregnação com KHO, que se revelou mais eficaz para as amostras produzidas a partir de carbonizado finamente moído. Notou-se ainda, que a diferença no valor do número de azul de metileno obtido para amostras activadas à mesma temperatura, foi maior para os amostras activados a 800 °C, do que para os activados a 900 °C.

Posteriormente à determinação do número de azul de metileno, seleccionaram-se os carvões activados preparados a 800 e a 900 °C, com uma razão de 1:1, a partir de diferentes granulometrias de carbonizado, para determinação das suas propriedades texturais. Assim, foram determinadas as isotérmicas de adsorção de N₂ a 77 K, para cada uma das amostras e verificou-se serem todas do tipo I, isotérmicas características de adsorventes nos quais predominam maioritariamente microporos, apresentando também mesoporos e macroporos. Por aplicação do método BET, determinou-se a área superficial específica (S_{BET}) de cada um dos carvões activados, estando a gama de áreas obtidas entre os 317 e os 1475 m²/g. Aplicando o método t para a determinação do volume de microporos (V_{micro}) e da área superficial externa (S_{ext}), obteve-se uma gama de volumes de microporos

entre 0,144 e 0,562 cm³/g e de áreas entre 33 e 90 m²/g. O carvão activado produzido com melhor área superficial específica foi o activado a 900 °C, a partir de carbonizado finamente moído ($S_{\text{BET}} = 1475 \text{ m}^2/\text{g}$; $V_{\text{micro}} = 0,528 \text{ cm}^3/\text{g}$; $S_{\text{ext}} = 90 \text{ m}^2/\text{g}$).

Analisados os resultados fornecidos pelas isotérmicas de N₂ foi possível verificar, mais uma vez, a diferença de propriedades texturais dos carvões produzidos a partir de diferentes granulometrias de carbonizado. Quanto às amostras activadas a 800 °C, essa diferença é mais significativa em termos de área BET (cerca de 69%), do que nas amostras activadas a 900 °C, nas quais a diferença de área BET é de 8%. Assim conclui-se que a granulometria do carbonizado que dá origem ao carvão activado influencia o processo de impregnação com o agente activante, sendo obtidos melhores resultados para carvões produzidos a partir de carbonizados com menor granulometria.

Numa fase final deste trabalho, realizaram-se testes de adsorção de um corante da indústria de curtumes. Nestes testes foi usada uma solução com concentração de corante simulando uma água de lavagem residual do processo de tingimento desta actividade industrial. Para tal, seleccionou-se um dos carvões activados produzidos, dos quais se conhecia as propriedades texturais, para efectuar estes ensaios. A amostra seleccionada foi o carvão activado a 800 °C, à razão de 1:1, produzido a partir de carbonizado finamente moído, apesar de a amostra equivalente de 900 °C apresentar melhores propriedades texturais. A selecção foi feita desta forma uma vez que o carvão seleccionado também apresentou boas propriedades texturais ($S_{\text{BET}} = 1018 \text{ m}^2/\text{g}$; $V_{\text{micro}} = 0,503 \text{ cm}^3/\text{g}$; $S_{\text{ext}} = 33 \text{ m}^2/\text{g}$), não se justificando os gastos energéticos, para a preparação de um carvão activado a uma temperatura 100 °C superior. Para além dos testes de adsorção terem sido realizados com o carvão activado seleccionado, estes foram também efectuados com o carvão comercial NORIT ROW 0,8, sob as mesmas condições operatórias.

Aos resultados experimentais obtidos foram ajustados os modelos de Langmuir e de Freundlich. Para os ensaios realizados com o carvão activado produzido a partir de *wet-white*, o modelo de Langmuir apresentou isotérmica do tipo I, característica de materiais maioritariamente microporos. Considerou-se como melhor ajuste o modelo de Langmuir apresentando este, melhor linearização, do que o modelo de Freundlich, apresentando um coeficiente de correlação superior ($R^2 = 0,8872$). No entanto verificou-se que devido à dispersão dos pontos experimentais, nenhum dos ajustes se pode considerar realmente bom um ajuste.

Para os ensaios de adsorção com carvão activado comercial, novamente o modelo de Langmuir apresentou isotérmica do tipo I. Na linearização efectuada para ambos os modelos, o modelo de Freundlich apresentou melhor coeficiente de correlação ($R^2 = 0,9078$). No entanto, considerou-se melhor ajuste para o modelo de Langmuir, dada a maior proximidade dos pontos experimentais com os pontos obtidos pelo modelo, uma vez este

acompanha a tendência dos ensaios experimentais realizados. Tal como para os ensaios de adsorção com carvão activado *wet-white*, também os valores experimentais dos ensaios efectuados com carvão comercial se revelaram bastante dispersos, não sendo assim possível obter ajustes satisfatórios dos modelos.

A realização dos testes de adsorção com ambos os carvões activados permitiu concluir que o carvão activado comercial apresenta maior capacidade de adsorção do que o carvão activado produzido no âmbito deste trabalho. No entanto o tempo para se atingir o equilíbrio é mais demorado para o primeiro. Uma vez que o carvão activado produzido a partir de aparas *wet-white* é um carvão que apresenta maior volume de microporos do que o carvão activado comercial, esta pode ser uma das razões para um melhor desempenho do carvão activado comercial. Isto porque as moléculas de corante são relativamente grandes e por isso é mais difícil o seu acesso aos microporos do carvão activado. Assim, conclui-se que para aproveitar de uma forma mais rentável o carvão activado produzido, o material adsorvido deverá apresentar moléculas mais pequenas.

Apesar da constatação de melhor capacidade de adsorção do carvão comercial, a produção de carvão activado a partir de aparas de couro é um processo válido. É certo que o processo de produção de carvões activados a partir de aparas de couro é dispendioso a nível energético, no entanto as vantagens associadas à sua produção permitem valorizar um produto residual capaz de ter um papel importante na adsorção de poluentes.

Como sugestões para trabalhos futuros recomenda-se o estudo da impregnação com outros agentes activantes. Dado que a carbonização de materiais carbonáceos gera outros produtos para além do carbonizado, seria de interesse estudar também uma forma de os valorizar.

Quanto aos ensaios de adsorção, estes poderiam ser efectuados para outro tipo de corantes da indústria de curtumes ou até da indústria têxtil, ou mesmo aplicados a efluentes reais destas indústrias. Sugere-se também um estudo energético e económico que correlacione os gastos na produção de carvão activado a partir de *wet-white*, com os gastos que as indústrias teriam no tratamento dos seus efluentes com outros materiais, como por exemplo carvão activado comercial ou peneiros moleculares.

Referências bibliográficas

- [1] Kantarli, IC and Yanik, J, 2009. Use of waste sludge from the tannery industry. *Energy & Fuels*, 23 (8): 3126-3133
- [2] Gil, RR, 2010. Aprovechamiento de residuos sólidos de empresas de curtición mediante processos termoquímicos: preparación de adsorbentes para aplicaciones medioambientales. *Materiales Porosos en Adsorción y Catálisis*, pp 16-18
- [3] Bragança, I, 2010. *Produção de óleos e fillers proteicos a partir de raspa tripa da indústria de curtumes*. Tese de Mestrado em Engenharia Química. Instituto Superior de Engenharia do Porto. 145 pp.
- [4] Dias, A, 2009. *Optimização de recursos na indústria de curtumes*. Tese de Mestrado em Engenharia Química. Instituto Superior de Engenharia do Porto.
- [5] Bansal, R. C., 1988. *Active carbon*. New York, Marcel Dekker, Inc., 482 pp.
- [6] Bandeira, J.F.M., 2007. *Propriedades de carvões ativados produzidos a partir de diferentes materiais precursores*. Mestrado em Engenharia Ambiente. Universidade de Aveiro. 94 pp. (versão PDF descarregada a 25 de Janeiro de 2012)
- [7] Gil, R.R., Girón, R.P., Ruiz, B., Lozano, M.S., Martín, M.J., Fuente, E., 2009. Valorization of solid wastes from the leather industry: preparation of active carbon by thermochemical processes. 1st Spanish National Conference on Advances in Materials Recycling and Eco – Energy S01-7. Pp 25-28.
- [8] www.filtra-neou.alarco.gr/en/ (acedido a 20 de Fevereiro de 2012)
- [9] www.naturaltec.com.br/Carvao-Ativado (acedido a 13 de Março de 2012)
- [10] Magalhães, M.J.R., 2010. *Produção de carvão ativado a partir de resíduos da indústria de curtumes*. Mestrado em Engenharia Química. Instituto Superior de Engenharia do Porto. 86 pp.
- [11] Figueiredo, J. L., Pereira, M. F. R., Freitas, M. M. A., Órfão, J. J. M., 1999. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon*. Vol. 37. pp 1379-1389.
- [12] Dias, J. M., Alvim-Ferraz, M. C. M., Almeida, M. F., Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., 2007. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review. *Journal of Environmental Management*. Vol. 85. pp 833-846.

- [13] Moreno-Castilla, C., 2004. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon*. Vol. 42. pp 83-94.
- [14] Gupta, V. K., Mittal, A., Rajeev, J., Mathur, M., Sikarwar, S., 2006. Adsorption of safranin-T from wastewater using waste materials – activated carbon and activated rice husks. *Journal of Colloid and Interface Science*. Vol. 303. pp 80-86.
- [15] Li, L., Quinlivan, P. A., and Knappe, D. R. U., 2002. Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution. *Carbon*. Vol. 40. pp 2085-2100.
- [16] Gregg, S. J., Sing, K. S. W., 1982. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. London, Academic Press Inc., 313 pp.
- [17] Figueiredo, J.L., Ramôa Ribeiro, F., 1989. *Catálise Heterogénea*. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 352 pp.
- [18] González, J.F., Román, S., Encinar, J.M., Martínez, G., 2009. Pyrolysis of various biomass residues and char utilization for the production of activated carbons. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. Vol. 85. pp 134–141.
- [19] Oliveira, L.C.A., Coura, C. V. Z., Guimarães, I. R., Gonçalves, M., 2011. Removal of organic dyes using Cr-containing activated carbon prepared from leather waste. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 192. pp 1094–1099.

Anexos

A. Determinação do número de azul de metileno

Para determinar a capacidade de adsorção dos carvões activados produzidos, procedeu-se à determinação do número de azul de metileno, usando a norma ASTM C837.

A.1. Método experimental

Reagentes e Equipamentos:

- ❖ Azul de metileno (100%, Fluka AG Buchs SG)
- ❖ Ácido acético (100%, Pronalab)
- ❖ Espectrofotómetro UV-Vis (SHIMADZU 160A)
- ❖ Unidade de agitação mecânica (CERTOMAT® H)

Procedimento experimental:

1. Preparar uma solução de azul de metileno, com concentração igual a 1,20 g/L, em 5% em volume de ácido acético.
2. Diluir 1:200 a solução anterior, e ler a absorvância de $0,840 \pm 0,010$ para a solução obtida, a 620 nm.
3. Pesar para um matraz de 100 mL, cerca de 0,1 g de carvão activado seco, finamente dividido.
4. Adicionar 25,0 mL da solução de azul de metileno (1,2 g/L), agitar mecanicamente durante 30 minutos.
5. Filtrar a solução sobrenadante, com papel Whatman nº44, rejeitando os primeiros 5 mL de filtrado.
6. Diluir o filtrado rigorosamente 1:100, com uma solução 0,25% em volume de ácido acético e medir a respectiva absorvância a 620 nm.

A.2. Elaboração da curva de calibração

Preparar as soluções padrão de azul de metileno, conforme indicado na tabela A.1, com uma solução 0,25% em volume de ácido acético. Em seguida, ler a absorvância de cada um dos padrões obtidos a 620 nm. Por fim, representar graficamente a absorvância em função dos valores equivalentes de azul de metileno.

Tabela A.1 – Diluição das soluções padrão e respectivos valores equivalentes de azul de metileno.

Diluição	Valores equivalentes de azul de metileno
1:600	25 g/100 g
1:300	20 g/100 g
1:150	10 g/100 g
1:120	5 g/100 g

Em seguida, na tabela A.2 serão apresentados os resultados obtidos para a absorvância de cada um dos padrões preparados e na figura A.1 está representada a respectiva curva de calibração.

Tabela A.2 – Absorvância dos padrões preparados e respectivos valores equivalentes de azul de metileno.

Diluição	Concentração (mg/L)	Absorvância	Valores equivalentes de azul de metileno
1:600	2	0,268	25 g/100 g
1:300	4	0,549	20 g/100 g
1:150	8	1,057	10 g/100 g
1:120	10	1,326	5 g/100 g

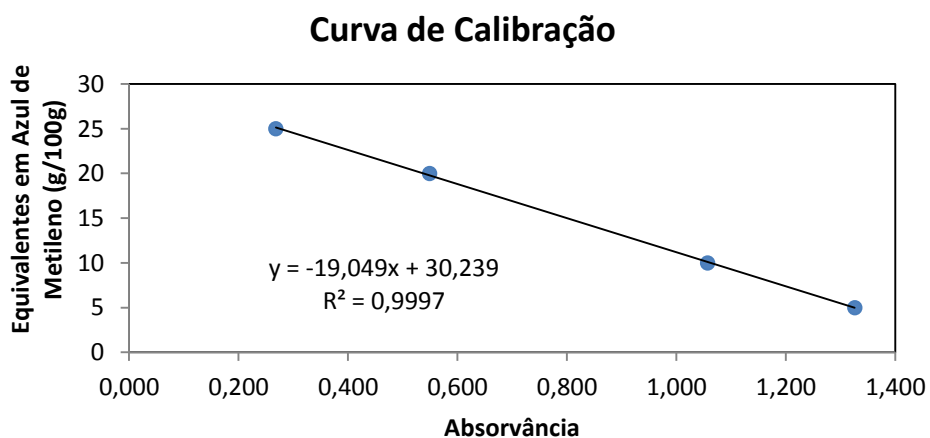


Figura A.1 – Representação gráfica da absorvância obtida para cada padrão em função do respectivo valor equivalente de azul de metileno.

B. Testes de adsorção com carvão activado produzido

O presente anexo reúne todos os procedimentos efectuados e resultados obtidos na realização dos testes de adsorção do corante CORIACIDE DARK BROWN VR com um carvão activado produzido a partir de aparas de couro *wet-white*. O carvão activado seleccionado para esta etapa foi o activado a 800 °C, razão de impregnação KHO:precursor de 1:1, produzido a partir de um carbonizado finamente moído.

B.1. Simulação do efluente de lavagem da etapa tingimento do processo de curtume

Para simular um efluente de lavagem da etapa de tingimento do couro, foi necessário conhecer algumas quantidades usadas neste processo.

✓ **Etapa de tingimento:**

- Lavagem: 300% (em volume) de água
- Neutralização: 150% (em volume) de água
- Lavagem: 300% (em volume) de água
- Re-curtume: 150% (em volume) de água + 3% (em massa) de corante
- Tingimento + Engorduramento: 150% (em volume) de água + 1,5% (em massa) de corante
- Lavagem: 300% (em volume) de água
- Lavagem da máquina: 300% (em volume) de água

Base da Cálculo: 100 kg de couro *wet-white*

1650 L de água + 4,5 kg corante



Dos 4,5 kg de corante, no máximo passam 10% para a água residual, ou seja, 450 g de corante.

✓ **Cálculo da concentração de corante presente no efluente de lavagem:**

$$C_{\text{corante}} = \frac{450}{1650} = 0,273 \text{ g/L} = 273 \text{ mg/L}$$

Após efectuado este cálculo preparou-se a solução do corante de concentração igual à determinada para utilizar nos testes de adsorção.

B.2. Elaboração da curva de calibração

Antes da elaboração da curva de calibração, diluiu-se cerca de 20 vezes, a solução anteriormente preparada. Em seguida, efectuou-se o espectro de absorção do corante, num espectrofotómetro UV-VIS, a fim de determinar o comprimento de onda correspondente à sua absorvância máxima. A absorvância máxima foi obtida a um comprimento de onda de 440 nm. Desta etapa em diante, a absorvância de todas as soluções de corante foram lidas, no comprimento de onda determinado.

Para elaborar a curva de calibração, prepararam-se 6 padrões de diferentes concentrações, a partir da solução-mãe ($C=273$ mg/L), dos quais se determinou a sua absorvância. Os resultados obtidos são apresentados na tabela B.1 e a curva de calibração encontra-se representada na figura B.1.

Tabela B.1 – Absorvância dos diferentes padrões de solução corante e respectivas concentrações.

Solução Padrão	Concentração (mg/L)	Absorvância
0	0	0,000
P1 1:50	5,46	0,104
P2 1:40	6,83	0,124
P3 1:30	9,10	0,168
P4 1:25	10,92	0,196
P5 1:15	18,20	0,333
P6 1:10	27,30	0,505

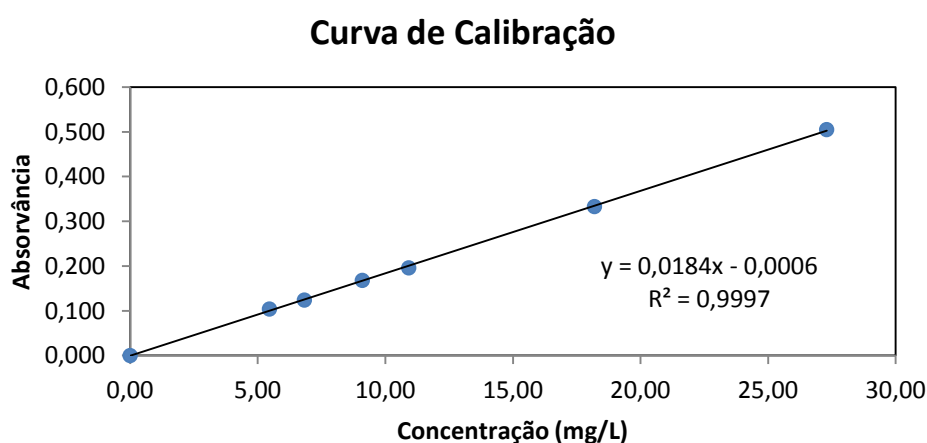


Figura B.1 – Representação gráfica da absorvância obtida para cada padrão em função da concentração do respectivo padrão.

B.3. Método experimental

Reagentes e Equipamentos:

- ❖ Corante CORIACIDE DARK BROWN VR (Sathl Europe)
- ❖ Espectrofotómetro UV-Vis (SHIMADZU 160A)
- ❖ Unidade de agitação mecânica (CERTOMAT® H)

Procedimento experimental:

1. Prepararam-se 3 soluções aquosas do corante CORIACIDE DARK BROWN VR com as seguintes concentrações: 122 mg/L, 273 mg/L e 411 mg/L.
2. Pesaram-se aproximadamente, para 4 matrizes de 100 mL, as seguintes massas do carvão activado seleccionado: 0,12 g, 0,30 g, 0,50 g e 0,60 g.
3. Em cada um dos matrizes, colocaram-se 50,00 mL da solução de corante de concentração igual a 122 mg/L.
4. Pesaram-se aproximadamente, para 5 matrizes de 100 mL, as seguintes massas do carvão activado seleccionado: 0,10 g, 0,12 g, 0,30 g, 0,50 g e 0,60 g.
5. Em cada um dos matrizes, colocaram-se 50,00 mL da solução de corante de concentração igual a 273 mg/L.
6. Pesaram-se aproximadamente, para 2 matrizes de 100 mL, as seguintes massas do carvão activado seleccionado: 0,10 g e 0,12 g.
7. Em cada um dos matrizes, colocaram-se 50,00 mL da solução corada de concentração igual a 411 mg/L.
8. Em seguida, colocaram-se os 11 matrizes em agitação constante (110 rpm), à temperatura de 20 °C.
9. Após 12 h de contacto, tirou-se uma toma de 1,00 mL de cada uma das soluções sobrenadantes, diluiu-se 10 vezes e leu-se a sua absorvância, que foi posteriormente convertida em concentração, com o auxílio da curva de calibração anteriormente elaborada.
10. Procedeu-se do mesmo modo ao fim de 15 e 18 h de contacto, verificando-se que ao fim de 18 h, o equilíbrio estava estabelecido.

B.4. Resultados experimentais obtidos

Nas tabelas B.2, B.3, B.4 e B.5 estão apresentados os resultados obtidos nos ensaios de adsorção efectuados com a solução de corante de concentração igual a 122 mg/L.

Tabela B.2 – Resultados obtidos no teste de adsorção de concentração inicial de corante 122 mg/L e massa de carvão 0,12 g.

Tempo (h)	C _{inicial} (mg/L)	V _{inicial} (L)	C _{final} (mg/L)	V _{final} (L)	m _{carvão} (g)	q [*] _{exp} (mg _{corante} /g _{carvão})
0	122	0,050	122	0,050	0,1213	0,00
12			70	0,049		21,89
15			63	0,048		25,26
18			64	0,047		25,57

Tabela B.3 – Resultados obtidos no teste de adsorção de concentração inicial de corante 122 mg/L e massa de carvão 0,30 g.

Tempo (h)	C _{inicial} (mg/L)	V _{inicial} (L)	C _{final} (mg/L)	V _{final} (L)	m _{carvão} (g)	q [*] _{exp} (mg _{corante} /g _{carvão})
0	122	0,050	122	0,050	0,3092	0,00
12			46	0,049		12,37
15			41	0,048		13,36
18			39	0,047		13,74

Tabela B.4 – Resultados obtidos no teste de adsorção de concentração inicial de corante 122 mg/L e massa de carvão 0,50 g.

Tempo (h)	C _{inicial} (mg/L)	V _{inicial} (L)	C _{final} (mg/L)	V _{final} (L)	m _{carvão} (g)	q [*] _{exp} (mg _{corante} /g _{carvão})
0	122	0,050	122	0,050	0,5009	0,00
12			31	0,049		9,12
15			26	0,048		9,65
18			25	0,047		9,81

Tabela B.5 – Resultados obtidos no teste de adsorção de concentração inicial de corante 122 mg/L e massa de carvão 0,60 g.

Tempo (h)	C _{inicial} (mg/L)	V _{inicial} (L)	C _{final} (mg/L)	V _{final} (L)	m _{carvão} (g)	q [*] _{exp} (mg _{corante} /g _{carvão})
0	122	0,050	122	0,050	0,6095	0,00
12			34	0,049		7,28
15			36	0,048		7,16
18			33	0,047		7,47

Nas tabelas B.6, B.7, B.8, B.9 e B.10 estão apresentados os resultados obtidos nos ensaios de adsorção efectuados com a solução de corante de concentração igual a 273 mg/L.

Tabela B.6 – Resultados obtidos no teste de adsorção de concentração inicial de corante 273 mg/L e massa de carvão 0,10 g.

Tempo (h)	C _{inicial} (mg/L)	V _{inicial} (L)	C _{final} (mg/L)	V _{final} (L)	m _{carvão} (g)	q [*] _{exp} (mg _{corante} /g _{carvão})
0	273	0,050	273	0,050	0,1005	0,00
12			246	0,049		15,88
15			225	0,048		28,36
18			223	0,047		31,53

Tabela B.7 – Resultados obtidos no teste de adsorção de concentração inicial de corante 273 mg/L e massa de carvão 0,12 g.

Tempo (h)	C _{inicial} (mg/L)	V _{inicial} (L)	C _{final} (mg/L)	V _{final} (L)	m _{carvão} (g)	q [*] _{exp} (mg _{corante} /g _{carvão})
0	273	0,050	273	0,050	0,1211	0,00
12			241	0,049		15,20
15			218	0,048		26,31
18			215	0,047		29,27

Tabela B.8 – Resultados obtidos no teste de adsorção de concentração inicial de corante 273 mg/L e massa de carvão 0,30 g.

Tempo (h)	C _{inicial} (mg/L)	V _{inicial} (L)	C _{final} (mg/L)	V _{final} (L)	m _{carvão} (g)	q [*] _{exp} (mg _{corante} /g _{carvão})
0	273	0,050	273	0,050	0,3053	0,00
12			119	0,042		28,34
15			121	0,041		28,42
18			122	0,040		28,75

Tabela B.9 – Resultados obtidos no teste de adsorção de concentração inicial de corante 273 mg/L e massa de carvão 0,50 g.

Tempo (h)	C _{inicial} (mg/L)	V _{inicial} (L)	C _{final} (mg/L)	V _{final} (L)	m _{carvão} (g)	q [*] _{exp} (mg _{corante} /g _{carvão})
0	273	0,050	273	0,050	0,5059	0,00
12			129	0,042		16,27
15			131	0,041		16,40
18			129	0,040		16,79

Tabela B.10 – Resultados obtidos no teste de adsorção de concentração inicial de corante 273 mg/L e massa de carvão 0,60 g.

Tempo (h)	C _{inicial} (mg/L)	V _{inicial} (L)	C _{final} (mg/L)	V _{final} (L)	m _{carvão} (g)	q [*] _{exp} (mg _{corante} /g _{carvão})
0	273	0,050	273	0,050	0,6036	0,00
12			98	0,049		14,66
15			90	0,048		15,47
18			88	0,047		15,79

Nas tabelas B.11 e B.12 estão apresentados os resultados obtidos nos ensaios de adsorção efectuados com a solução de corante de concentração igual a 411 mg/L.

Tabela B.11 – Resultados obtidos no teste de adsorção de concentração inicial de corante 411 mg/L e massa de carvão 0,10 g.

Tempo (h)	C _{inicial} (mg/L)	V _{inicial} (L)	C _{final} (mg/L)	V _{final} (L)	m _{carvão} (g)	q [*] _{exp} (mg _{corante} /g _{carvão})
0	411	0,050	411	0,050	0,1000	0,00
12			377	0,049		20,77
15			371	0,048		27,42
18			369	0,047		32,07

Tabela B.12 – Resultados obtidos no teste de adsorção de concentração inicial de corante 411 mg/L e massa de carvão 0,12 g.

Tempo (h)	C _{inicial} (mg/L)	V _{inicial} (L)	C _{final} (mg/L)	V _{final} (L)	m _{carvão} (g)	q [*] _{exp} (mg _{corante} /g _{carvão})
0	411	0,050	411	0,050	0,1209	0,00
12			374	0,049		18,40
15			358	0,048		27,84
18			356	0,047		31,58

B.5. Aplicação do modelo de Langmuir

A tabela B.13 apresenta os dados recolhidos para representar graficamente a linearização do modelo de Langmuir, aplicado aos testes de adsorção realizados para o carvão activado produzido a partir de *wet-white*. Nesta tabela, encontram-se todas as concentrações de equilíbrio (C_e) obtidas e respectivas quantidades adsorvidas experimentais (q_{exp}^*).

Tabela B.13 – Concentrações de equilíbrio (C_e), respectivas quantidades adsorvidas experimentais (q_{exp}^*) para os ensaios de adsorção com carvão activado produzido a partir de *wet-white*.

C_e (mg/L)	q_{exp}^* (mg _{corante} /g _{carvão activado})	C_e/q_{exp}^*
25	9,81	2,55
33	7,47	4,42
39	13,74	2,84
64	25,57	2,50
88	15,79	5,57
122	28,75	4,24
129	16,79	7,68
215	29,27	7,35
223	31,53	7,07
356	31,58	11,27
369	32,07	11,51

A representação do ajuste linear do modelo de Langmuir aos dados experimentais encontra-se na figura B.2.

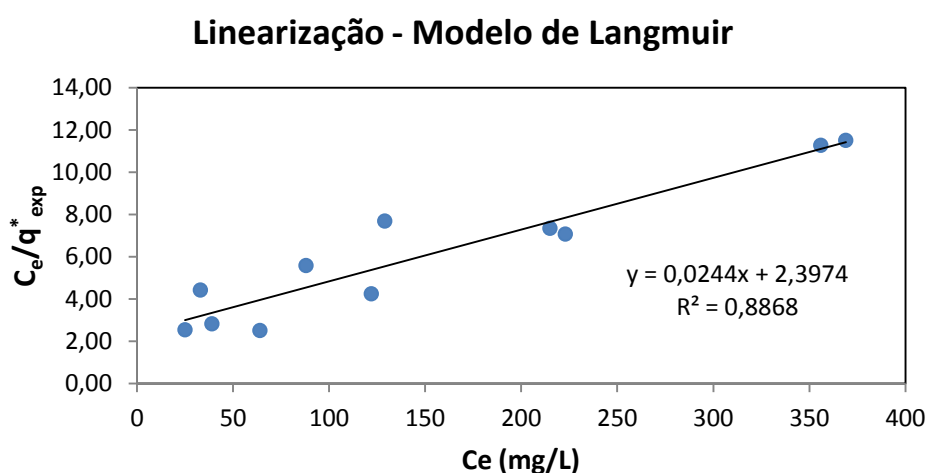


Figura B.2 – Representação gráfica da linearização do modelo de Langmuir aplicado aos ensaios de adsorção com carvão activado produzido a partir de *wet-white*.

➤ **Cálculo dos parâmetros de Langmuir q_s e K_L :**

Equação de Langmuir linearizada:
$$\frac{C_e}{q^*} = \frac{1}{q_s \cdot K_L} + \frac{1}{q_s} \cdot C_e$$

Equação da recta obtida pelo gráfico: $y = 2,3959 + 0,0244x \Rightarrow y = b + m \cdot x$

Determinação dos parâmetros de Langmuir: $y = \frac{C_e}{q^*}$; $x = C_e$; $b = \frac{1}{q_s \cdot K_L}$; $m = \frac{1}{q_s}$

Cálculo de q_s : $m = \frac{1}{q_s} \Leftrightarrow q_s = \frac{1}{0,0244} = 40,98 \text{ mg/g}$

Cálculo de K_L : $b = \frac{1}{q_s \cdot K_L} \Leftrightarrow K_L = \frac{1}{2,3959 \times 40,98} = 0,01018 \text{ L/mg}$

Após determinação dos parâmetros de Langmuir, foi possível através da equação 1.1, efectuar o cálculo das quantidades adsorvidas (q^*_{calc}), estando estas apresentadas na tabela B.14.

Tabela B.14 – Concentrações de equilíbrio (C_e) e respectivas quantidades adsorvidas calculadas (q^*_{calc}) pela expressão de Langmuir, para os ensaios de adsorção com carvão activado produzido a partir de *wet-white*.

C_e (mg/L)	q^*_{calc} (mg _{corante} /g _{carvão activado})
0	0,00
10	3,79
15	5,43
25	8,32
33	10,31
39	11,65
50	13,83
64	16,17
88	19,37
122	22,71
129	23,27
150	24,77
175	26,25
200	27,49
215	28,13
223	28,45
250	29,43
275	30,20
300	30,88
325	31,47
356	32,12
369	32,37

B.6. Aplicação do modelo de Freundlich

A tabela B.15 apresenta os dados recolhidos para representar graficamente a linearização do modelo de Freundlich, aplicado aos testes de adsorção realizados, para os ensaios com carvão activado produzido a partir de *wet-white*.

Tabela B.15 – Concentrações de equilíbrio (C_e) e respectivo logaritmo e quantidades adsorvidas experimentais (q^*_{exp}) e respectivo logaritmo, dos ensaios de adsorção com carvão activado produzido a partir de *wet-white*.

C_e (mg/L)	$\ln(C_e)$	q^*_{exp} (mg _{corante} /g _{carvão activado})	$\ln(q^*_{exp})$
25	1,398	9,81	0,992
33	1,519	7,47	0,873
39	1,591	13,74	1,138
64	1,806	25,57	1,408
88	1,944	15,79	1,198
122	2,086	28,75	1,459
129	2,111	16,79	1,225
215	2,332	29,27	1,466
223	2,348	31,53	1,499
356	2,551	31,58	1,499

A representação do ajuste linear do modelo de Freundlich aos dados experimentais encontra-se na figura B.3.

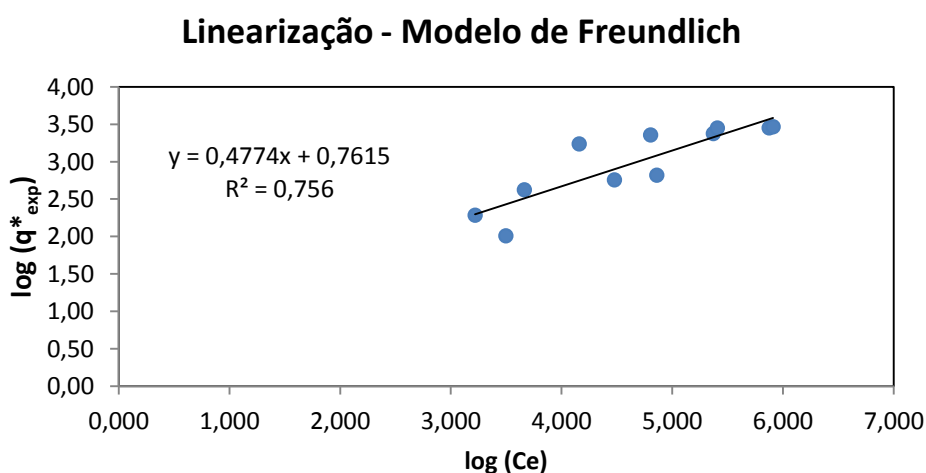


Figura B.3 – Representação gráfica da linearização do modelo de Freundlich aplicado aos ensaios de adsorção com carvão activado produzido a partir de *wet-white*.

➤ **Cálculo dos parâmetros de Freundlich K_F e n :**

Equação de Freundlich linearizada: $\ln(q^*) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} \cdot \ln(C_e)$

Equação da recta obtida pelo gráfico: $y = 0,3298 + 0,4779x \Rightarrow y = b + m \cdot x$

Determinação dos parâmetros de Freundlich: $y = \ln(q^*)$; $x = \ln(C_e)$; $b = \ln(K_F)$; $m = \frac{1}{n}$

Cálculo de K_F : $b = \ln(K_F) \Leftrightarrow K_F = e^{0,7615} = 2,14$

Cálculo de n : $m = \frac{1}{n} \Leftrightarrow n = \frac{1}{0,4779} = 2,09$

Após determinação dos parâmetros do modelo de Freundlich, foi possível através da equação 1.3, efectuar o cálculo das quantidades adsorvidas (q^*_{calc}). Estes dados encontram-se na tabela B.16.

Tabela B.16 – Concentrações de equilíbrio (C_e) e respectivas quantidades adsorvidas calculadas (q^*_{calc}) pela expressão de Freundlich, para os ensaios de adsorção com carvão activado produzido a partir de *wet-white*.

C_e (mg/L)	q^*_{calc} (mg _{corante} /g _{carvão activado})
0	0,00
10	6,43
15	7,80
25	9,96
33	11,37
39	12,31
50	13,86
64	15,60
88	18,16
122	21,22
129	21,79
150	23,42
175	25,21
200	26,87
215	27,81
223	28,30
250	29,89
275	31,28
300	32,61
325	33,88
356	35,38
369	35,99

C. Testes de adsorção com carvão activado produzido

O presente anexo reúne os procedimentos efectuados e resultados obtidos na realização dos testes de adsorção do corante CORIACIDE DARK BROWN VR com um carvão activado comercial NORIT ROW 0,8.

C.1. Carvão activado NORIT ROW 0,8 – Especificações do fabricante

A tabela C.1 reúne algumas das especificações fornecidas pelo fabricante do carvão activado comercial, usado para realizar os testes de adsorção.

Tabela C.1 – Especificações do fabricante do carvão activado NORIT ROW 0,8.

Características Gerais	
Número de iodo	1050
Número de Azul de Metileno	22g/100g
S _{BET}	1150 m ² /g

C.2. Elaboração da curva de calibração

Para a realização dos testes de adsorção elaborou-se nova curva de calibração, assim, prepararam-se 6 padrões de diferentes concentrações de corante, a partir da solução-mãe (C=273 mg/L), dos quais se determinou a sua absorvância, a 440 nm. Os resultados obtidos estão apresentados na tabela C.2 e a respectiva curva de calibração encontra-se representada na figura C.1.

Tabela C.2 – Absorvância dos diferentes padrões de solução corante e respectivas concentrações.

Solução Padrão	Concentração (mg/L)	Absorvância
0	0	0,000
P1 1:50	5,46	0,106
P2 1:40	6,83	0,121
P3 1:30	9,10	0,165
P4 1:25	10,92	0,195
P5 1:15	18,20	0,330
P6 1:10	27,30	0,501

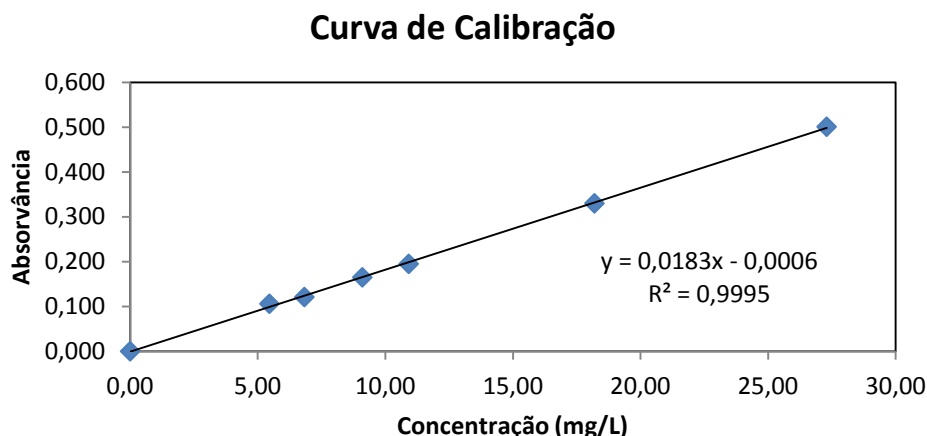


Figura C.1 – Representação gráfica da absorvância obtida para cada padrão em função da concentração do respectivo padrão.

C.3. Método experimental

Reagentes e Equipamentos:

- ❖ Corante CORIACIDE DARK BROWN VR (Sathl Europe)
- ❖ Espectrofotómetro UV-Vis (SHIMADZU 160A)
- ❖ Unidade de agitação mecânica (CERTOMAT® H)

Procedimento experimental:

1. Prepararam-se 3 soluções aquosas do corante CORIACIDE DARK BROWN VR com as seguintes concentrações: 122 mg/L, 273 mg/L e 411 mg/L.
2. Pesaram-se aproximadamente, para 4 matrizes de 100 mL, as seguintes massas do carvão activado NORIT ROW 0,8: 0,10 g, 0,30 g, 0,50 g e 0,60 g.
3. Em cada um dos matrizes, colocaram-se 50,00 mL da solução corada de concentração igual a 122 mg/L.
4. Pesaram-se aproximadamente, para 5 matrizes de 100 mL, as seguintes massas do carvão activado seleccionado: 0,10 g, 0,12 g, 0,30 g, 0,50 g e 0,60 g.
5. Em cada um dos matrizes, colocaram-se 50,00 mL da solução corada de concentração igual a 273 mg/L.
6. Pesaram-se aproximadamente, para 2 matrizes de 100 mL, as seguintes massas do carvão activado seleccionado: 0,10 g e 0,12 g.
7. Em cada um dos matrizes, colocaram-se 50,00 mL da solução corada de concentração igual a 411 mg/L.
8. Em seguida, colocaram-se os 11 matrizes em agitação constante (110 rpm), à temperatura de 20 °C.

9. Após 12 h de contacto, tirou-se uma toma de 1,00 mL de cada uma das soluções sobrenadantes, diluiu-se 10 vezes e leu-se a sua absorvância, que foi posteriormente convertida em concentração, com o auxílio da curva de calibração anteriormente elaborada.
10. Procedeu-se do mesmo modo ao fim de 15, 18, 21, 24, 34, 36 e 39 h de contacto, verificando-se que ao fim de 39 h, o equilíbrio estava estabelecido.

C.4. Resultados experimentais obtidos

Nas tabelas C.3, C.4, C.5 e C.6 estão apresentados os resultados obtidos nos ensaios de adsorção efectuados com a solução de corante de concentração igual a 122 mg/L.

Tabela C.3 – Resultados obtidos no ensaio de adsorção de concentração inicial de corante 122 mg/L e massa de carvão 0,10 g.

Tempo (h)	C _{inicial} (mg/L)	V _{inicial} (L)	C _{final} (mg/L)	V _{final} (L)	m _{carvão} (g)	q [*] _{exp} (mg _{corante} /g _{carvão})
0	122	0,050	122	0,050	0,1007	0,00
12			101	0,049		11,49
15			92	0,048		16,66
18			78	0,047		23,95
21			71	0,046		28,23
24			64	0,045		31,98
34			54	0,044		36,98
36			54	0,043		37,52
39			55	0,042		37,64

Tabela C.4 – Resultados obtidos no ensaio de adsorção de concentração inicial de corante 122 mg/L e massa de carvão 0,30 g.

Tempo (h)	C _{inicial} (mg/L)	V _{inicial} (L)	C _{final} (mg/L)	V _{final} (L)	m _{carvão} (g)	q [*] _{exp} (mg _{corante} /g _{carvão})
0	122	0,050	122	0,050	0,3013	0,00
12			83	0,049		6,77
15			77	0,048		8,01
18			65	0,047		10,14
21			57	0,046		11,60
24			52	0,045		12,48
34			43	0,044		13,97
36			39	0,043		14,68
39			39	0,042		14,81

Tabela C.5 – Resultados obtidos no ensaio de adsorção de concentração inicial de corante 122 mg/L e massa de carvão 0,50 g.

Tempo (h)	C _{inicial} (mg/L)	V _{inicial} (L)	C _{final} (mg/L)	V _{final} (L)	m _{carvão} (g)	q [*] _{exp} (mg _{corante} /g _{carvão})
0	122	0,050	122	0,050	0,5055	0,00
12			56	0,049		6,69
15			52	0,048		7,16
18			47	0,047		7,67
21			39	0,046		8,56
24			30	0,045		9,40
34			24	0,044		9,98
36			21	0,043		10,28
39			20	0,042		10,41

Tabela C.6 – Resultados obtidos no ensaio de adsorção de concentração inicial de corante 122 mg/L e massa de carvão 0,60 g.

Tempo (h)	C _{inicial} (mg/L)	V _{inicial} (L)	C _{final} (mg/L)	V _{final} (L)	m _{carvão} (g)	q [*] _{exp} (mg _{corante} /g _{carvão})
0	122	0,050	122	0,050	0,6016	0,00
12			50	0,049		6,11
15			41	0,048		6,84
18			34	0,047		7,51
21			28	0,046		8,00
24			22	0,045		8,49
34			17	0,044		8,90
36			16	0,043		9,00
39			17	0,042		8,95

Nas tabelas C.7, C.8, C.9, C.10 e C.11 estão apresentados os resultados obtidos nos ensaios de adsorção efectuados com a solução de corante de concentração igual a 273 mg/L.

Tabela C.7 – Resultados obtidos no ensaio de adsorção de concentração inicial de corante 273 mg/L e massa de carvão 0,10 g.

Tempo (h)	C _{inicial} (mg/L)	V _{inicial} (L)	C _{final} (mg/L)	V _{final} (L)	m _{carvão} (g)	q [*] _{exp} (mg _{corante} /g _{carvão})
0	273	0,050	273	0,050	0,1021	0,00
12			212	0,049		31,78
15			193	0,048		43,11
18			189	0,047		46,76
21			187	0,046		49,59
24			181	0,045		53,92
34			171	0,044		60,00
36			170	0,043		62,10
39			168	0,042		64,58

Tabela C.8 – Resultados obtidos no ensaio de adsorção de concentração inicial de corante 273 mg/L e massa de carvão 0,12 g.

Tempo (h)	C _{inicial} (mg/L)	V _{inicial} (L)	C _{final} (mg/L)	V _{final} (L)	m _{carvão} (g)	q [*] _{exp} (mg _{corante} /g _{carvão})
0	273	0,050	273	0,050	0,1213	0,00
12			196	0,049		33,37
15			180	0,048		41,48
18			170	0,047		46,77
21			165	0,046		49,82
24			158	0,045		53,92
34			150	0,044		58,12
36			150	0,043		59,36
39			148	0,042		61,29

Tabela C.9 – Resultados obtidos no ensaio de adsorção de concentração inicial de corante 273 mg/L e massa de carvão 0,30 g.

Tempo (h)	C _{inicial} (mg/L)	V _{inicial} (L)	C _{final} (mg/L)	V _{final} (L)	m _{carvão} (g)	q [*] _{exp} (mg _{corante} /g _{carvão})
0	273	0,050	273	0,050	0,3043	0,00
12			170	0,049		17,53
15			133	0,048		23,95
18			118	0,047		26,58
21			114	0,046		27,63
24			107	0,045		29,03
34			99	0,044		30,54
36			99	0,043		30,87
39			98	0,042		31,33

Tabela C.10 – Resultados obtidos no ensaio de adsorção de concentração inicial de corante 273 mg/L e massa de carvão 0,50 g.

Tempo (h)	C _{inicial} (mg/L)	V _{inicial} (L)	C _{final} (mg/L)	V _{final} (L)	m _{carvão} (g)	q [*] _{exp} (mg _{corante} /g _{carvão})
0	273	0,050	273	0,050	0,5077	0,00
12			122	0,049		15,15
15			96	0,048		17,81
18			76	0,047		19,87
21			71	0,046		20,47
24			64	0,045		21,21
34			57	0,044		21,95
36			56	0,043		22,14
39			53	0,042		22,50

Tabela C.11 – Resultados obtidos no ensaio de adsorção de concentração inicial de corante 273 mg/L e massa de carvão 0,60 g.

Tempo (h)	C _{inicial} (mg/L)	V _{inicial} (L)	C _{final} (mg/L)	V _{final} (L)	m _{carvão} (g)	q [*] _{exp} (mg _{corante} /g _{carvão})
0	273	0,050	273	0,050	0,6015	0,00
12			93	0,049		15,14
15			68	0,048		17,30
18			48	0,047		18,95
21			41	0,046		19,58
24			39	0,045		19,78
34			34	0,044		20,21
36			35	0,043		20,19
39			34	0,042		20,32

Nas tabelas C.12 e C.13 estão apresentados os resultados obtidos nos ensaios de adsorção efectuados com a solução de corante de concentração igual a 411 mg/L.

Tabela C.12 – Resultados obtidos no ensaio de adsorção de concentração inicial de corante 411 mg/L e massa de carvão 0,10 g.

Tempo (h)	C _{inicial} (mg/L)	V _{inicial} (L)	C _{final} (mg/L)	V _{final} (L)	m _{carvão} (g)	q [*] _{exp} (mg _{corante} /g _{carvão})
0	411	0,050	411	0,050	0,1075	0,00
12			390	0,049		13,17
15			375	0,048		23,64
18			352	0,047		37,16
21			333	0,046		48,85
24			324	0,045		55,38
34			312	0,044		63,32
36			313	0,043		65,79
39			312	0,042		69,13

Tabela C.13 – Resultados obtidos no ensaio de adsorção de concentração inicial de corante 411 mg/L e massa de carvão 0,12 g.

Tempo (h)	C _{inicial} (mg/L)	V _{inicial} (L)	C _{final} (mg/L)	V _{final} (L)	m _{carvão} (g)	q [*] _{exp} (mg _{corante} /g _{carvão})
0	411	0,050	411	0,050	0,1244	0,00
12			388	0,049		12,46
15			372	0,048		21,48
18			350	0,047		32,94
21			326	0,046		44,64
24			317	0,045		50,43
34			301	0,044		58,77
36			303	0,043		60,44
39			301	0,042		63,61

C.5. Aplicação do modelo de Langmuir

A tabela C.14 apresenta os dados recolhidos para representar graficamente a linearização do modelo de Langmuir, aplicado aos ensaios de adsorção realizados com o carvão activado NORIT ROW 0,8. Nesta tabela, encontram-se todas as concentrações de equilíbrio (C_e) obtidas, respectivas quantidades adsorvidas experimentais (q_{exp}^*).

Tabela C.14 – Concentrações de equilíbrio (C_e), respectivas quantidades adsorvidas experimentais (q_{exp}^*) para os ensaios de adsorção com carvão activado NORIT ROW 0,8.

C_e (mg/L)	q_{exp}^* (mg _{corante} /g _{carvão activado})	C_e/q_{exp}^*
17	8,95	1,90
20	10,41	1,92
34	20,32	1,67
39	14,81	2,63
53	22,50	2,36
55	37,64	1,46
98	31,33	3,13
148	61,29	2,41
168	64,58	2,60
301	63,61	4,73
312	69,13	4,51

A representação do ajuste linear do modelo de Langmuir aos dados experimentais encontra-se na figura C.2.

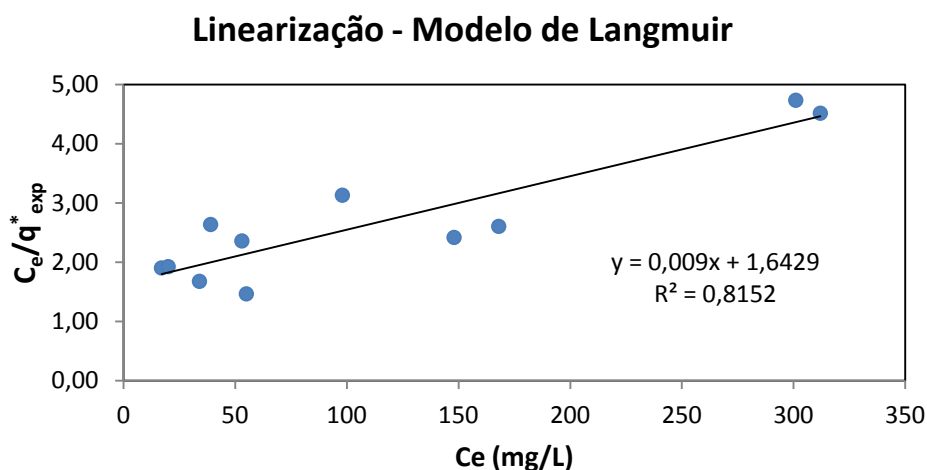


Figura C.2 – Representação gráfica da linearização do modelo de Langmuir aplicado aos ensaios de adsorção com carvão activado NORIT ROW 0,8.

➤ Cálculo dos parâmetros de Langmuir q_s e K_L :

Equação de Langmuir linearizada:

$$\frac{C_e}{q^*} = \frac{1}{q_s \cdot K_L} + \frac{1}{q_s} \cdot C_e$$

Equação da recta obtida pelo gráfico: $y = 1,6429 + 0,009x \Rightarrow y = b + m \cdot x$

Determinação dos parâmetros de Langmuir: $y = \frac{C_e}{q^*}$; $x = C_e$; $b = \frac{1}{q_s \cdot K_L}$; $m = \frac{1}{q_s}$

Cálculo de q_s : $m = \frac{1}{q_s} \Leftrightarrow q_s = \frac{1}{0,009} = 111,11 \text{ mg/g}$

Cálculo de K_L : $b = \frac{1}{q_s \cdot K_L} \Leftrightarrow K_L = \frac{1}{111,11 \times 1,6429} = 5,48 \times 10^{-3} \text{ L/mg}$

Após determinação dos parâmetros de Langmuir, foi possível através da equação 1.1 efectuar o cálculo das quantidades adsorvidas (q^*_{calc}), estando estas apresentadas na tabela C.15.

Tabela C.15 – Concentrações de equilíbrio (C_e) e respectivas quantidades adsorvidas calculadas (q^*_{calc}) pela expressão de Langmuir, para os ensaios de adsorção com carvão activado NORIT ROW 0,8.

C_e (mg/L)	q^*_{calc} (mg _{corante} /g _{carvão activado})
0	0,00
17	9,47
20	10,97
34	17,45
39	19,56
53	25,00
55	25,73
65	29,18
75	32,36
85	35,30
98	38,81
115	42,94
125	45,16
135	47,24
148	49,75
168	53,25
200	58,09
225	61,34
250	64,22
275	66,78
301	69,17
312	70,10

C.6. Aplicação do modelo de Freundlich

A tabela C.16 apresenta os dados recolhidos para representar graficamente a linearização do modelo de Freundlich, aplicado aos testes de adsorção realizados com o carvão activado NORIT ROW 0,8. Nesta tabela, encontram-se todas as concentrações de equilíbrio (C_e) obtidas e respectivo logaritmo, bem como as quantidades adsorvidas experimentais (q^*_{exp}) e o respectivo logaritmo.

Tabela C.16 – Concentrações de equilíbrio (C_e) e respectivo logaritmo e quantidades adsorvidas experimentais (q^*_{exp}) e respectivo logaritmo, para os ensaios de adsorção com carvão activado NORIT ROW 0,8.

C_e (mg/L)	$\ln(C_e)$	q^*_{exp} (mg _{corante} /g _{carvão activado})	$\ln(q^*_{exp})$
17	1,230	8,95	0,95
20	1,301	10,41	1,02
34	1,531	20,32	1,31
39	1,591	14,81	1,17
53	1,724	22,5	1,35
55	1,740	37,64	1,58
98	1,991	31,33	1,50
148	2,170	61,29	1,79
168	2,225	64,58	1,81
301	2,479	63,61	1,80

A representação do ajuste linear do modelo de Freundlich aos dados experimentais encontra-se na figura C.3.

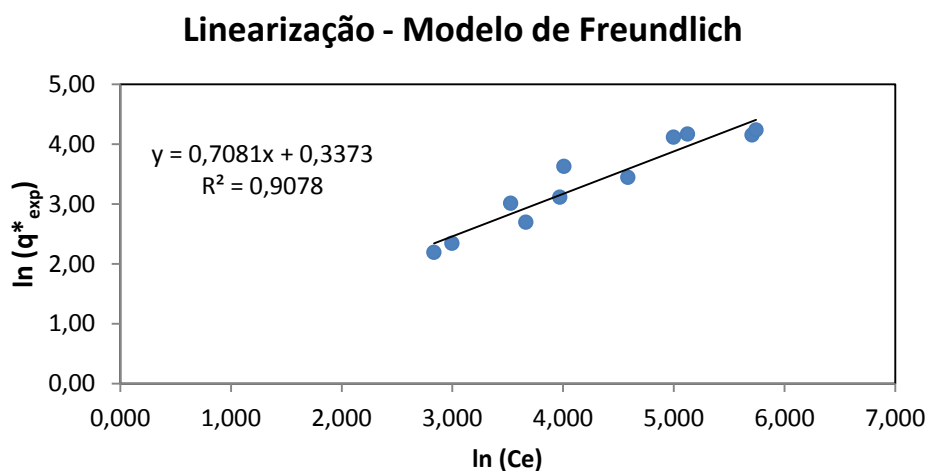


Figura C.3 – Representação gráfica da linearização do modelo de Freundlich aplicado aos ensaios de adsorção.

➤ **Cálculo dos parâmetros de Freundlich K_F e n :**

Equação de Freundlich linearizada: $\ln(q^*) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} \cdot \ln(C_e)$

Equação da recta obtida pelo gráfico: $y = 0,1465 + 0,7081x \Rightarrow y = b + m \cdot x$

Determinação dos parâmetros de Freundlich: $y = \ln(q^*)$; $x = \ln(C_e)$; $b = \ln(K_F)$; $m = \frac{1}{n}$

Cálculo de K_F : $b = \ln(K_F) \Leftrightarrow K_F = e^{0,3373} = 1,40$

Cálculo de n : $m = \frac{1}{n} \Leftrightarrow n = \frac{1}{0,7081} = 1,41$

Após determinação dos parâmetros de Freundlich, foi possível através da equação 1.3 efectuar o cálculo das quantidades adsorvidas (q^*_{calc}), as quais estão na tabela C.17.

Tabela C.17 – Concentrações de equilíbrio (C_e) e respectivas quantidades adsorvidas calculadas (q^*_{calc}) pela expressão de Freundlich, para os ensaios de adsorção com carvão activado NORIT ROW 0,8.

C_e (mg/L)	q^*_{calc} (mg _{corante} /g _{carvão activado})
0	0,00
17	10,42
20	11,69
34	17,02
39	18,76
53	23,30
55	23,92
65	26,93
75	29,80
85	32,56
98	36,01
115	40,33
125	42,79
135	45,18
148	48,22
168	52,75
200	59,68
225	64,87
250	69,90
275	74,78
301	79,72
312	81,77

D. Isotérmicas de adsorção de N₂ a 77 K

O presente anexo agrupa todos os dados obtidos num analisador automático Quantachrome Instruments NOVA 2200e, usado para a determinação das isotérmicas de adsorção de azoto a 77 K.

D.1. Isotérmica de adsorção do carvão activado a 800 °C, com razão de impregnação de 1:1, produzido a partir de carbonizado finamente moído

A tabela D.1 apresenta os dados obtidos da isotérmica de adsorção de N₂ a 77 K, para o carvão activado a 800 °C, à razão de activação de 1:1, produzido a partir de carbonizado finamente moído.

Tabela D.1 – Resultados obtidos para a isotérmica de adsorção, para o carvão activado a 800 °C, com razão de impregnação de 1:1, produzido a partir de carbonizado finamente moído.

p/p_0	V_{ads} (cm ³ PTN g ⁻¹)	p/p_0	V_{ads} (cm ³ PTN g ⁻¹)
0,054	315,742	0,813	343,680
0,064	318,118	0,849	344,156
0,075	320,280	0,884	344,892
0,086	321,990	0,919	346,366
0,097	323,610	0,954	348,530
0,122	326,348	0,990	360,285
0,147	328,364	0,960	358,548
0,172	330,000	0,926	356,729
0,198	331,334	0,879	355,553
0,222	332,602	0,850	354,770
0,247	333,512	0,804	353,870
0,272	334,512	0,775	353,944
0,298	335,238	0,742	353,440
0,335	336,184	0,706	353,354
0,372	337,005	0,668	352,644
0,409	337,861	0,631	352,161
0,447	338,622	0,595	352,001
0,484	339,150	0,559	351,383
0,520	339,453	0,522	350,690
0,557	339,991	0,487	342,896
0,593	340,711	0,440	339,807
0,630	341,017	0,409	339,032
0,666	341,600	0,375	338,136
0,702	342,017	0,340	337,435
0,738	342,438	0,305	336,278
0,777	342,793		

D.2. Isotérmica de adsorção do carvão activado a 800 °C, com razão de impregnação de 1:1, produzido a partir de carbonizado grosseiramente moído

A tabela D.2 apresenta os dados obtidos da isotérmica de adsorção de N₂ a 77 K, para o carvão activado a 800 °C, à razão de activação de 1:1, produzido a partir de carbonizado grosseiramente moído.

Tabela D.2 – Resultados obtidos para a isotérmica de adsorção, para o carvão activado a 800 °C, com razão de impregnação de 1:1, produzido a partir de carbonizado grosseiramente moído.

p/p_0	V_{ads} (cm ³ _{PTN} g ⁻¹)	p/p_0	V_{ads} (cm ³ _{PTN} g ⁻¹)
0,048	93,482	0,812	112,991
0,060	95,216	0,847	113,978
0,073	96,486	0,883	115,000
0,086	97,287	0,920	115,768
0,098	97,998	0,955	117,629
0,122	99,134	0,992	123,538
0,149	100,243	0,959	121,120
0,174	100,988	0,923	119,891
0,199	101,816	0,888	119,371
0,223	102,381	0,851	118,910
0,251	103,138	0,815	118,255
0,275	103,615	0,778	118,144
0,300	104,293	0,743	117,592
0,338	104,900	0,705	116,885
0,375	105,453	0,666	116,706
0,409	106,203	0,630	116,099
0,447	106,706	0,591	115,726
0,482	107,434	0,556	115,226
0,518	107,884	0,520	114,526
0,554	108,734	0,486	111,540
0,593	109,143	0,448	109,979
0,628	109,980	0,411	109,508
0,665	110,394	0,373	108,822
0,700	111,191	0,338	108,114
0,737	111,586	0,301	107,397
0,776	112,525		

D.3. Isotérmica de adsorção do carvão activado a 900 °C, com razão de impregnação de 1:1, produzido a partir de carbonizado finamente moído

A tabela D.3 apresenta os dados obtidos da isotérmica de adsorção de N₂ a 77 K, para o carvão activado a 900 °C, à razão de activação de 1:1, produzido a partir de carbonizado finamente moído.

Tabela D.3 – Resultados obtidos para a isotérmica de adsorção, para o carvão activado a 900 °C, com razão de impregnação de 1:1, produzido a partir de carbonizado finamente moído.

p/p_0	V_{ads} (cm ³ _{PTN} g ⁻¹)	p/p_0	V_{ads} (cm ³ _{PTN} g ⁻¹)
0,030	334,908	0,772	423,401
0,036	339,873	0,808	425,291
0,046	346,752	0,844	426,687
0,058	353,037	0,882	429,187
0,070	358,105	0,917	432,087
0,083	362,920	0,954	435,937
0,097	367,147	0,991	454,097
0,122	373,524	0,955	444,679
0,145	378,268	0,924	443,269
0,170	382,595	0,878	442,214
0,195	386,305	0,850	441,335
0,221	389,805	0,806	440,710
0,245	392,510	0,778	440,073
0,272	395,435	0,740	439,328
0,296	397,493	0,705	438,365
0,333	400,798	0,668	437,303
0,371	403,689	0,630	436,385
0,406	406,190	0,593	435,095
0,445	408,276	0,557	434,177
0,479	410,414	0,520	432,602
0,516	412,406	0,486	423,637
0,552	413,984	0,444	415,876
0,588	415,887	0,413	413,124
0,626	417,288	0,378	410,026
0,661	419,012	0,333	406,566
0,698	420,315	0,304	404,009
0,737	422,208		

D.4. Isotérmica de adsorção do carvão activado a 900 °C, com razão de impregnação de 1:1, produzido a partir de carbonizado grosseiramente moído

A tabela D.4 apresenta os dados obtidos da isotérmica de adsorção de N₂ a 77 K, para o carvão activado a 900 °C, à razão de activação de 1:1, produzido a partir de carbonizado grosseiramente moído.

Tabela D.4 – Resultados obtidos para a isotérmica de adsorção, para o carvão activado a 900 °C, com razão de impregnação de 1:1, produzido a partir de carbonizado grosseiramente moído.

p/p_0	V_{ads} (cm ³ _{PTN} g ⁻¹)	p/p_0	V_{ads} (cm ³ _{PTN} g ⁻¹)
0,039	312,255	0,772	390,310
0,043	314,861	0,808	392,184
0,049	317,921	0,844	393,599
0,059	322,937	0,881	395,647
0,071	328,025	0,919	397,530
0,084	332,556	0,955	400,833
0,096	336,204	0,994	409,586
0,121	342,166	0,955	405,801
0,149	347,792	0,925	405,267
0,173	351,812	0,880	403,800
0,197	355,097	0,852	403,675
0,223	358,741	0,807	402,501
0,246	360,934	0,780	401,780
0,273	363,645	0,743	401,274
0,296	365,590	0,696	399,773
0,333	368,801	0,665	399,295
0,370	371,550	0,630	398,191
0,405	373,573	0,595	396,932
0,443	375,955	0,558	396,087
0,480	377,725	0,523	394,618
0,515	379,603	0,485	387,810
0,551	381,074	0,445	381,230
0,591	383,050	0,415	378,055
0,626	384,273	0,369	374,857
0,661	385,982	0,341	372,741
0,702	387,438	0,294	368,743
0,736	389,218		

D.5. Isotérmica de adsorção do carvão activado comercial NORIT ROW 0,8

A tabela D.5 apresenta os dados obtidos da isotérmica de adsorção de N₂ a 77 K, para o carvão activado comercial NORIT ROW 0,8.

Tabela D.5 – Resultados obtidos para a isotérmica de adsorção, para o carvão activado comercial NORIT ROW 0,8

p/p_0	V_{ads} (cm ³ PTN g ⁻¹)	p/p_0	V_{ads} (cm ³ PTN g ⁻¹)
0,064	234,003	0,774	302,563
0,071	235,808	0,808	306,676
0,079	237,617	0,844	310,268
0,088	239,327	0,882	315,427
0,097	241,075	0,918	322,246
0,121	244,871	0,956	334,662
0,147	248,236	0,990	364,863
0,172	251,276	0,959	350,933
0,198	254,047	0,923	341,654
0,220	256,397	0,886	334,520
0,249	259,097	0,846	328,562
0,272	261,230	0,809	324,891
0,295	263,307	0,772	321,172
0,332	266,317	0,733	318,245
0,369	269,532	0,704	315,759
0,407	272,409	0,669	313,346
0,444	275,041	0,631	311,250
0,479	277,893	0,596	308,539
0,517	280,700	0,560	305,718
0,554	283,513	0,524	302,951
0,591	286,780	0,487	294,092
0,627	289,464	0,451	281,933
0,664	292,912	0,406	275,249
0,701	295,988	0,376	272,528
0,737	299,379	0,331	268,686